

УДК 621.039.736

Способ отверждения тритийсодержащего нефтяного масла

**В. А. Королев, Н. Т. Казаковский,
И. Н. Иосилевич**

На предприятиях и в научных лабораториях, ведущих работы с тритийсодержащими материалами, происходит накопление отходов вакуумного масла, содержащего в своем составе тритий. Содержание трития в вакуумном масле, по литературным данным, может достигать $3,7 \cdot 10^{12}$ Бк/кг, что относит его к категории высокоактивных жидких тритиевых радиоактивных отходов. Перед утилизацией жидкие радиоактивные отходы необходимо отвердить. Существующие способы отверждения возможно реализовать только на специальных предприятиях, занимающихся переработкой РАО. На основании анализа литературных данных и в результате лабораторных исследований был предложен способ отверждения тритийсодержащего радиоактивного вакуумного масла путем смешивания с жидким парафином в пропорции 1:3 с последующим охлаждением. Полученная в результате смесь имеет категорию низкоактивных твердых тритиевых радиоактивных отходов. В ходе отработки способа были проведены исследования радиоактивного загрязнения воздушной среды над поверхностью полученной смеси в процессе хранения, определено влияние добавки масла на температуру размягчения и стабильность смеси при термодинамических воздействиях. Разработанный способ может быть легко реализован в лабораторной практике без применения специального оборудования.

Введение

На предприятиях и в научных лабораториях, ведущих работы с материалами, содержащими тритий, происходит накопление жидких радиоактивных отходов (ЖРО), подлежащих захоронению, в частности радиоактивного вакуумного масла. Перед захоронением ЖРО необходимо провести кондиционирование. Одной из целей кондиционирования является уменьшение возможности распространения радионуклидов при переработке, хранении, транспортировании и захоронении. Кондиционированные РАО должны иметь твердое агрегатное состояние, характеризующееся оптимальной устойчивостью к радиационному, механическому, химическому, тепловому и биологическому воздействиям. Необходимость отверждения жидких радиоактивных отходов перед отправкой на захоронение установлена правилами [1].

В настоящее время существуют два основных подхода к кондиционированию содержащих тритий нефтяных масел: это сжигание и отверждение с использованием связующих смесей на цементной основе [2, 3]. При сжигании загрязненного тритием масла происходит образование тритиевой воды, уровень опасности которой на четыре порядка выше, чем у трития. Этот способ является технологически сложным и может быть реализован только в условиях специальных производств. При отверждении с использованием связующих смесей масло не растворяется в получаемом компаунде, а сорбируется пористыми компонентами, что при растрескивании конечного блока не исключает выход масла в окружающую среду. Кроме того, описанные процессы энергоемки, продолжительны по времени, требуют наличия высокотехнологичного оборудования и обеспечения мер безопасности при транспортировке к месту проведения работ по кондиционированию. Указанные причины вызвали необходимость разработки простого, легко реализуемого в лабораторных условиях способа отверждения отработанного радиоактивного нефтяного (вакуумного) масла. На основании анализа литературных данных нами был предложен способ отверждения радиоактивного вакуумного масла путем смешивания с жидким парафином и последующего охлаждения.

Поставленные задачи

В процессе разработки способа проведены исследования по следующим направлениям:

- определение предела растворимости вакуумного масла в парафине и оптимального соотношения компонентов при проведении работ по отверждению;
- экспериментальная оценка выделения трития из отвержденного масла в процессе хранения;
- оценка агрегатного состояния отвержденного масла при температурных воздействиях, в том числе экстремальных, приводящих к размягчению смеси;
- исследование изменения объема (плотности) отверждаемой смеси при плавлении.

Описание проведенных исследований

На первом этапе работ проведено определение предела растворимости вакуумного масла в парафине. Для проведения эксперимента были подготовлены пять образцов массой по 15 г каждый, с различным соотношением вакуумного масла ВМ-1С (ТУ 38.1011187-88) и парафина нефтяного твердого (ГОСТ 23683-89). Соотношение компонентов в образцах представлено в таблице.

Соотношение компонентов в образцах

Массовая доля компонента, %	Номер образца				
	1	2	3	4	5
Парафин	40	50	60	70	80
Масло	60	50	40	30	20

Плавление образцов проводилось в алюминиевых формах с помощью галогенного нагревательного элемента при температуре 70 °С. После расплавления парафина образцы охлаждали до комнатной температуры. В образцах 1–3 было отмечено выделение масла. С поверхности образца 1 выделившееся масло было удалено при помощи марли, смоченной бензолом. После удаления избыточного масла масса образца составила 8,65 г, что соответствует соотношению по весу:

69,4 % парафина и 30,6 % масла. После этого образец был повторно расплавлен и охлажден. Выделения масла на поверхности не отмечено. Проведенные эксперименты показали, что при температуре 70 °С вакуумное масло полностью растворяется в парафине с максимальным соотношением по весу 70 % парафина и 30 % масла, образуя при комнатной температуре твердую, визуальную однородную массу. Исходя из того, что данное соотношение является предельным, при проведении дальнейших исследований было выбрано соотношение по весу 75 % парафина и 25 % вакуумного масла. Все работы проводились на смесях, в которых весовое соотношение парафина и масла соответствовало 3:1.

Естественно было предположить, что добавка масла в качестве жидкого компонента в парафин снизит его температуру плавления (размягчения). Для оценки величины снижения проведены сравнительные измерения на специально подготовленных образцах. Образцы были изготовлены путем отливки исследуемых материалов в специальную форму и представляли собой пластины размером 10×35×3 мм. Четыре пластины были изготовлены из парафина, другие четыре – из смеси парафина и отработанного вакуумного масла. По одной пластине из парафина и отвержденной смеси размещались на опорных направляющих, сверху по центру пластин были установлены медные цилиндры массой 12 г каждый (рис. 1,а).

Далее образцы располагали в алюминиевой форме и помещали в камеру контролируемого нагрева с помощью галогенного нагревательного элемента. Образцы нагревали до температуры 40 °С, выдерживали 10 мин, затем температуру увеличивали со скоростью 0,25 °С/мин до размягчения обоих образцов. В процессе нагрева регистрировалась температура, при которой образец под давлением груза деформировался и происходило касание основания (рис. 1,б). Образец из отвержденной смеси в сравнении с образцом из чистого парафина деформировался при более низкой температуре. По результатам четырех последовательных измерений, разница температур размягчения образцов не превысила 2 °С, минимальная температура размягчения смеси составила 50 °С.

В условиях хранения отвержденное масло будет подвергаться температурным колебаниям. Нами был рассмотрен вопрос о стабильности смеси парафина и отработанного вакуумного масла при предельных температурных колебаниях, а именно в циклах плавления–отверждения. Для проведения исследований была подготовлена смесь парафина и отработанного вакуумного масла в количестве 80 г. Подготовленную смесь в химическом стакане нагрели до расплавления парафина, затем перемешали и охладили до комнатной температуры. Полученная отвержденная смесь имела равномерный цвет и однородную консистенцию без видимых следов расслоения. Далее полученную смесь без перемешивания расплавляли и охлаждали еще девять раз. После проведения десяти циклов плавления–отверждения внешний вид образца не изменился, что указывает на хорошую термическую стабильность смеси.

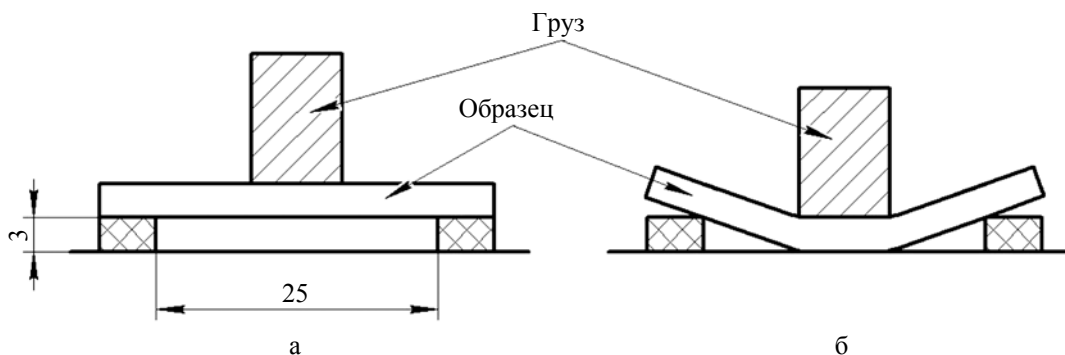


Рис. 1. Схема проведения исследования

При практической реализации предлагаемого способа возникает вопрос об изменении объема (плотности) отверждаемой смеси при плавлении, что важно для выбора вместимости контейнера, в котором предполагается проведение процесса. Для определения плотности в мерный цилиндр был помещен образец смеси парафина и вакуумного масла массой 34 г. Образец был помещен в жидкостный циркуляционный термостат РЕОМ и расплавлен при температуре 75 °С. Объем смеси в жидком состоянии составил 41 см³, соответственно, плотность – 0,83 г/см³. После отверждения, от полученной смеси был отобран компактный образец массой 3,62 г и при температуре 25 °С была измерена его плотность на газовом пикнометре. Значение плотности отвержденной смеси составило 0,91 г/см³. Таким образом, при расплавлении смеси парафина и масла происходит увеличение объема на ~10 %, что необходимо учитывать при проведении работ по утилизации.

Одной из важнейших характеристик отвержденного масла является скорость десорбции трития (компонентов, содержащих тритий) из образца в окружающую среду. Эта характеристика нами была экспериментально измерена с помощью лабораторной установки, схема которой приведена на рис. 2.

Установка представляла собой замкнутый контур, состоящий из ионизационной камеры, ячейки для исследуемого образца и мембранного насоса с производительностью ~ 4 л/мин. При работе насоса воздух после прохождения ячейки с образцом направлялся в ионизационную камеру объемом 20 литров и далее по замкнутому циклу на образец. Ионизационный ток камеры измеряли прибором ДРГ2-04. Относительная погрешность измерения концентрации трития в газе, в интервале $3,7 \cdot 10^2 - 3,7 \cdot 10^3$ Бк/л, составила не более 20 %. Общий объем контура ~ 27 л.

Перед проведением измерений в течение 1 ч проводилась продувка ионизационной камеры воздухом рабочего помещения до установления постоянного значения показаний прибора ДРГ2-04. После продувки проводили измерения удельной активности в контуре с исследуемым образцом. Для первого этапа эксперимента в стеклянный стакан было отобрано 3 г отработанного, загрязненного тритием вакуумного масла ВМ-1С. Площадь поверхности масла составила 7 см². Образец был помещен в ячейку в составе лабораторной установки. Затем проводились измерения удельной активности газовой среды при включенном насосе. После проведения измерений образец извлекался из ячейки, установка продувалась атмосферным воздухом в течение 1 ч.

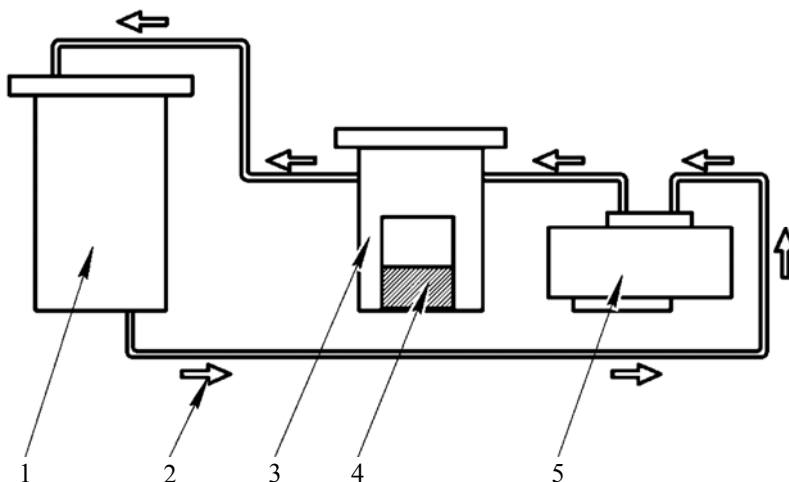


Рис. 2. Схема исследовательской установки: 1 – ионизационная камера, 2 – направление циркуляции потоков газа в установке, 3 – ячейка для образца, 4 – образец, 5 – мембранный насос

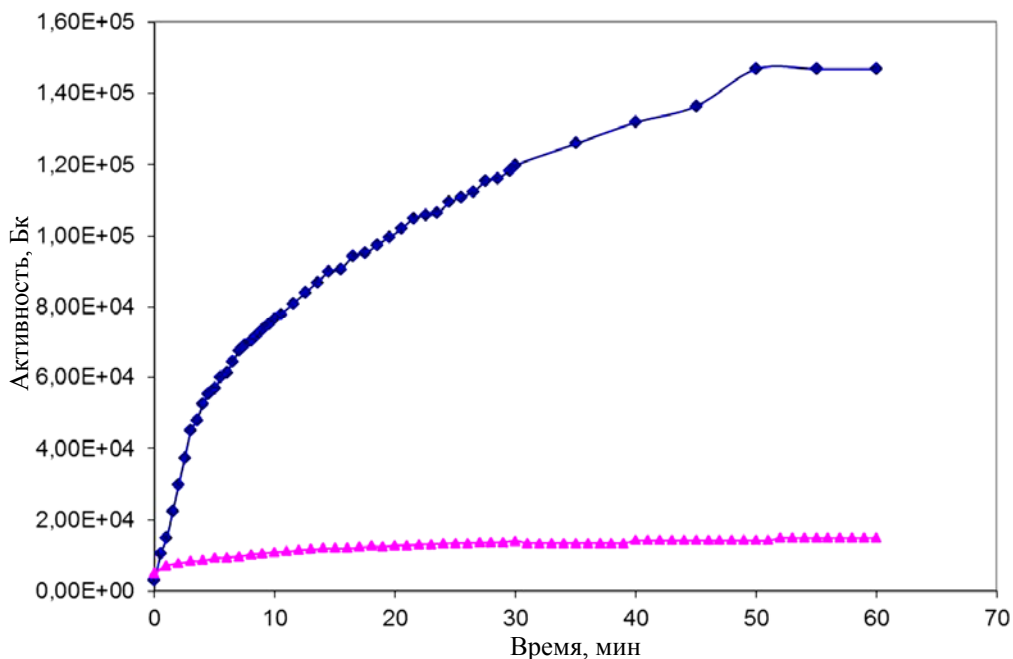


Рис. 3. Изменение удельной активности в замкнутом контуре с образцами жидкого (—◆—) и отвержденного (—▲—) вакуумного масла, загрязненного тритием (см. цветную вкладку)

Для второго этапа эксперимента образец масла был отвержден, для чего в образец добавили 9 г парафина. Далее полученную смесь подвергли нагреву до плавления парафина. После охлаждения до комнатной температуры образец вновь помещали в ячейку установки и повторно измеряли радиационную активность. Результаты проведенных измерений представлены на рис. 3.

Как они показывают, достигнутая за 1 ч удельная активность в опыте с жидким образцом более чем на порядок выше, чем в опыте с образцом после отверждения. Причем наибольшая скорость роста уровня активности наблюдается на начальной стадии эксперимента. При анализе полученных результатов необходимо учитывать, что ионизационная камера вносит искажения в форму переходного процесса за счет своей инерционности. Инерционность камеры обусловлена тем, что для установления ее показаний при переходе с одного постоянного уровня на другой требуется не менее 4-5-кратного обмена газа внутри нее [4]. В нашем случае, при расходе газа 4 л/мин и объеме ионизационной камеры 20 л, это время составляет 20–25 мин. С учетом этого обстоятельства полученные данные позволяют оценить среднюю скорость роста объемной активности воздуха над поверхностью образцов для временного интервала 20–60 мин. Удельная скорость роста активности в контуре за счет десорбции тритийсодержащих компонентов из образцов составляет:

- для масла в жидком состоянии $\sim 160 \text{ Бк}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$;
- для отвержденного масла $\sim 6,1 \text{ Бк}/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$.

Для оценки скорости десорбции трития из образца отвержденного масла при хранении, измерения удельной активности в контуре проводились еженедельно на протяжении двух месяцев. В течение указанного срока изменения активности в контуре не отмечалось. Образец был извлечен из ячейки, проведен его визуальный осмотр, который показал, что внешний вид образца не изменился, маслоотделения на поверхности образца не наблюдалось. С учетом чувствительности измерителя ионизационного тока камеры ДРГ2-04, равной $\sim 37 \text{ Бк}/\text{л}$, скорость роста удельной

активности, по результатам измерений в течение двух месяцев, не превышает $\sim 7 \cdot 10^{-5}$ Бк/(см²·мин). Значительное снижение скорости выделения тритийсодержащих компонентов можно объяснить тем, что десорбция происходит из тонкого поверхностного слоя, который достаточно быстро обедняется, а диффузия к поверхности новых тритиевых составляющих затруднена. Подобные длительные измерения для жидких образцов загрязненного масла не проводились по соображениям радиационной безопасности. Очевидно, что в жидком образце за счет диффузионных процессов будет происходить обновление состава поверхностного слоя, из которого тритий поступает в окружающую среду.

Практическая деятельность показывает, что отходы масла могут содержать в своем составе взвесь твердых нерастворимых частиц, в том числе радиоактивных, удаление которых нецелесообразно. Для экспериментальной проверки возможности отверждения таких отходов предлагаемым способом был подготовлен образец, состоящий из 60 г парафина, 20 г вакуумного масла и 0,2 г порошка титана дисперсностью менее 40 мкм. Масло и порошок титана были предварительно тщательно перемешаны, затем к ним добавили парафин. Полученную смесь нагрели до расплавления парафина, затем перемешали и охладили до комнатной температуры. Обращает на себя внимание тот факт, что образец имел однородный цвет по всей высоте образца, это свидетельствует о равномерном распределении твердых частиц по объему образца.

Результаты

Проведенные предварительные исследования показали принципиальную возможность применения разработанного способа для отверждения жидких РАО отработанных вакуумных масел. К преимуществам предложенного метода по сравнению с существующими можно отнести следующие основные моменты:

- отверждение РАО нефтяных масел по заявленному способу может проводиться в лабораторных или производственных условиях на местах их образования без использования высокотехнологичного специализированного оборудования;
- разработанный способ позволяет исключить необходимость хранения жидких радиоактивных отходов на местах их образования и транспортировки их к месту переработки и/или захоронения;
- жидкие РАО нефтяных масел полностью растворяются в расплавленном высокоочищенном парафине с высокой степенью наполнения (до 30 % от конечной массы);
- в ходе реализации разработанного способа не используется вода как компонент отверждающего состава, следовательно, не образуется тритиевая вода, отпадает необходимость в ее сборе и утилизации, что упрощает процесс и делает его более безопасным;
- получаемая смесь является твердой, гидрофобной, стойкой к температурным колебаниям при нормальных условиях хранения, не склонной к расслоению и маслоотделению в процессе хранения;
- при реализации заявленного способа время отверждения сокращается с нескольких суток до нескольких часов, что значительно уменьшает радиационные риски для персонала.

Заключение

По результатам проведенных исследований следует отметить тот факт, что после отверждения уменьшается категория опасности отходов. По данным работы [5], максимальная удельная активность вакуумного масла, используемого в работе диффузионных и форвакуумных насосов, при откачке тритийсодержащих сред из вакуумных систем и боксов составляет $\sim 3,7 \cdot 10^{12}$ Бк/кг. Согласно пункту 14.9 действующих санитарных правил [1], жидкие тритиевые радиоактивные отходы (РАО) с указанной активностью являются высокоактивными. Масло, отвержденное по предлагаемому способу будет иметь активность $\approx 0,9 \cdot 10^{12}$ Бк/кг, что, согласно пункту 14.10 тех же правил [1], соответствует категории «среднеактивных» твердых тритиевых РАО.

На предложенный способ отверждения авторами настоящей статьи получен патент на изобретение 2589040 RU «Способ отверждения тритийсодержащего нефтяного масла», опубликован в бюллетене «Изобретения. Полезные модели», 2016, № 19.

Список литературы

1. Радиоактивные отходы. Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (СПОРО-2002) СП 2.6.6.1168-02 п. 10.2.8. – М.: Минздрав России, 2003.
2. Пат. 2046410 RU, МКИ G21F 9/16. Способ обработки жидких радиоактивных отходов / В. А. Сытый, Л. М. Свистова, В. Н. Щеткин // Изобретения. 1995. № 4.
3. Пат. 2317605 RU, МПК G21F9/16. Способ цементирования жидких радиоактивных отходов, содержащих минеральные масла и/или органические жидкости, и устройство для его осуществления / А. П. Варлаков, Ю. В. Невров, О. А. Горбунова, С. А. Дмитриев, А. С. Баринов // Изобретения. Полезные модели. 2008. № 5.
4. Дозиметрический и радиометрический контроль при работе с радиоактивными веществами и источниками ионизирующих излучений / Под ред. В. И. Гришмановского. – М.: Атомиздат, 1980. Т. 1
5. Беловодский Л. Ф., Гаевой В. К., Гришмановский В. И. Тритий. – М.: Энергоатомиздат, 1985, с. 180.

Solidification of mineral oil containing tritium

V. A. Korolev, N. T. Kazakovsky, I. N. Iosilevich

Works with tritium materials (at atomic power stations, other atomic enterprises and in scientific laboratories) result in accumulation of considerable quantities of vacuum oil containing tritium. The tritium content in vacuum oil could run up to 3.7-10 Bk/kg, (the category of high- activity liquid tritium wastes). Before utilization liquid tritium wastes need solidification.

The developed method allows to solidify liquid tritium vacuum oil mixing it with the melting paraffin in the 1:3 ratio with subsequent cooling. The resulting solid mixture belongs to the category of low-activity solid tritium wastes.

The investigation of radioactive contamination of air over the resulting mixture and the study of property changes under temperature exposure demonstrate the safety and reliability of the developed method. It could be successfully realized in the laboratory practice without any additional equipment.