

DOI: 10.53403/9785951505156_2022_177

Иммобилизация тритиевых органических жидких радиоактивных отходов в пористый материал

**М. Г. Токарев, Н. Т. Казаковский,
В. А. Королев, А. А. Юхимчук**

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров

postnikov@dep19.vniief.ru

Представлен способ иммобилизации тритиевых органических жидких радиоактивных отходов (ЖРО), который заключается в пропитке пористого формообразующего материала жидким компаундом, полученным путем смешивания органических ЖРО с углеводородным отвердителем. Разработана конструкционная схема установки для реализации данного способа иммобилизации ЖРО, которая позволит: проводить отверждение на месте образования ЖРО; упростить технологию и техническое оснащение процесса отверждения ЖРО; максимально наполнить формообразующий матричный материал отходами за один технологический цикл или несколькими мелкими партиями по мере образования; перевести ЖРО в твердое состояние, гарантирующее отсутствие свободной жидкости в контейнере при длительном хранении или захоронении; повысить экологическую безопасность процесса кондиционирования ЖРО за счет отсутствия условий для образования вторичных радиоактивных отходов.

Введение

Целью настоящей работы был поиск путей повышения безопасности при обращении с органическими жидкими радиоактивными отходами, содержащими тритий, и упрощение способа их иммобилизации.

Один из способов, который позволяет предотвратить распространение радионуклидов (трития) в окружающей среде, – создание многобарьерной системы локализации радиоактивных отходов (РАО), которая подразумевает применение двух или более барьеров для изоляции РАО от среды обитания человека. Барьерами являются: матричные материалы, контейнеры, буферные материалы, геологическая среда и т. д. [1]. Одним из таких барьеров, опреде-

ляющих безопасность при хранении и транспортировании отходов, являются сами отвержденные РАО в виде компаундов. Требования к компаундам с РАО: способность компаунда выдерживать тепловые и механические нагрузки, воздействие химических реагентов в течение длительного времени, а также противостоять рассеиванию радионуклида при нарушении целостности других защитных барьеров, в том числе и упаковочного контейнера.

Значительную часть органических ЖРО составляют различные отработавшие масла. В настоящее время наиболее широко применяемым методом переработки таких отходов является цементирование. Так, при включение отходов в цементную матрицу степень включения составляет 5–7 об. %, а при предварительной их сорбции терморасширенным графитом степень включения достигает 27 об. % [2, 3].

Иммобилизация органических жидких радиоактивных отходов

Ранее авторами был предложен способ отверждения ЖРО вакуумного масла, где в качестве отвердителя используется смесь предельных углеводородов (стеариновая кислота 90 %, парафин 5 %, стеарин 5 %), в итоге степень включения масла в конечном компаунде составляет до 50 масс. %. Компаунд надежно фиксирует тритий и его соединения в своей структуре, однако обладает невысокой прочностью при механическом воздействии и низкой температурной устойчивостью (63 ± 1 °С) [4].

С целью повышения данных характеристик для конечных блоков РАО в рамках настоящей работы было предложено проводить их дополнительную иммобилизацию в формообразующий матричный материал. Перспективным матричным материалом для выполнения данной задачи является открытопористый стеклоуглеродный материал (ОСМ). Этот материал получают путем смешивания связующего (жидкая резольная фенолоформальдегидная смола) и порообразователя (насыщенный раствор щавелевой кислоты в многоатомном спирте). После отверждения смеси порообразователь экстрагируют, полученную заготовку сушат и карбонизируют в электропечи без доступа воздуха при температуре 850–900 °С. В результате образуется химически и термически стойкий высокопористый углеродный материал, состоящий из углеродных нанопористых микросфер диаметром от 2 до 50 мкм с развитой удельной поверхностью [5]. Причем, изменяя соотношение исходных компонентов, можно получать материал с различной пористостью. В настоящей работе использовались образцы с пористостью от 30 до 60 %.

Иммобилизация органических ЖРО в твердый пористый материал заключается в сплавление ЖРО со смесью предельных углеводородов и последующим заполнение полученным расплавом ОСМ при температуре 90–100 °С.

Для оценки эффективности иммобилизации отходов были выбраны следующие критерии: простота технологии пропитки, достижение максимальной температуры, при которой отсутствует выделение расплава компаунда из об-

разца, химическая устойчивость и механическая прочность получаемых твердых радиоактивных отходов.

Для оптимизации процесса пропитки были проведены сравнительные эксперименты: в первом случае образцы ОСМ пропитывали расплавом компаунда методом контактного смачивания, во втором образцы ОСМ погружали в расплав, осуществляя иммерсионную пропитку. При контактном смачивании подача расплава происходила как через верхнюю плоскость матричного блока, так и через его основание. Средний показатель заполнения образца компаундом составил 92 % от объема порового пространства. Полученные результаты сопоставимы с данными, полученными при иммерсионной пропитке ОСМ погружением образцов в расплав, что указывает на равномерное распределение компаунда по поровому пространству образцов.

Для определения предела термической устойчивости иммобилизованного компаунда образцы ОСМ с различной пористостью (не менее трех каждого вида) были пропитаны имитатором компаунда. Далее образцы нагревали бесконтактным галогеновым нагревателем с контролем массы в интервале температур 90–130 °С с шагом 5 °С и выдержкой 30 мин на каждом шаге. Выделение свободной жидкости для всех образцов начиналось в температурном интервале 120–125 °С.

В рамках настоящей работы проведены исследования по выщелачиванию трития из образцов открытопористого стеклоглеродного материала, пропитанного компаундом с отвержденным отработанным вакуумным маслом удельной активностью $1,25 \cdot 10^5$ Бк/г.

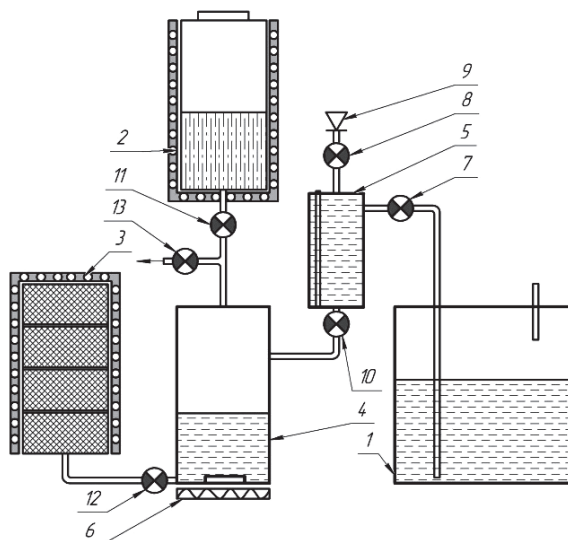
Практическое исследование выщелачиваемости трития из матричного материала было проведено на образце открытопористого стеклоглеродного материала, пропитанного отвержденным вакуумным маслом, с удельной активностью трития $1,25 \cdot 10^5$ Бк/г. Образец кубической формы объемом 4,5 см³ и контактной площадью открытой поверхности 24,0 см² поместили в емкость с дистиллированной водой объемом 50 мл. Выщелачивание проводили при температуре 23 ± 2 °С с периодическим отбором проб контактного раствора на сцинтилляционный анализ. Как показали результаты измерений, интенсивное выщелачивание трития происходило в первые трое суток, а затем процесс практически прекратился. В связи с прекращением роста удельной активности контактного раствора после 15 суток испытания были прекращены. Минимальная скорость выщелачивания трития на конечный период составила $1,4 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут.).

Механическую прочность твердых радиоактивных отходов определяли сжатием заранее подготовленных образцов ОСМ с иммобилизованным термопластичным компаундом. Исследования проводили на испытательной машине с погрешностью при воспроизведении силы ± 2 %. Прочность на сжатие исследованных образцов составила 4,94 МПа, что соответствует нормативным требованиям (не менее 4,9 МПа).

Проведенные эксперименты показали, что ОСМ равномерно пропитывается расплавленным компаундом во всех направлениях при контактном смачивании за счет действия капиллярных сил, а иммобилизация отвержден-

ного радиоактивного масла в ОСМ позволяет улучшить характеристики получаемых твердых радиоактивных отходов.

На основе проведенной работы была разработана конструкционная схема установки для реализации данного способа иммобилизации ЖРО (см. рисунок).



Принципиальная схема установки для иммобилизации органических ЖРО: 1 – сборник; 2 – бункер; 3 – контейнер; 4 – смесительная емкость; 5 – дозатор; 6 – магнитная мешалка; 7, 8, 10 – 13 – вентили; 9 – обратный клапан

Иммобилизация отходов реализуется на данном устройстве следующим образом. Планируемые к переработке органические ЖРО через заливной штуцер помещают в сборник 1 (см. рисунок). После накопления достаточного количества отходов сборник 1 присоединяется к дозатору 5 с бесконтактным измерителем уровня жидкости. В бункер 2 с системой обогрева через люк загружается необходимое количество отвердителя. Через патрубков с вентилем 13 весь объем установки вакуумируется форвакуумным насосом, после чего вентиль 13 на патрубке перекрывается и по вакуумметру контролируется герметичность установки на натекание. После проверки герметичности установки открывается вентиль 7 для отбора ЖРО из сборника 1, и за счет разницы давлений перепускают необходимое количество ЖРО из сборника 1 в дозатор 5. Количество ЖРО контролируют по бесконтактному измерителю уровня жидкости. После перепускания необходимого количества ЖРО давление в дозаторе 5 выравнивают с атмосферным давлением открытием вентиля 8. Выход радионуклидов в атмосферу предотвращает обратный клапан 9. Отобранные в нужном количестве ЖРО открытием вентиля 10 перекачиваются из дозатора 5 в смесительную емкость 4 с подогревом. Далее смесительная емкость 4 с ЖРО, бункер 2 с загруженным отвердителем и контейнер 3, заполненный формообразующим пористым материалом и имеющий систему обогрева, нагреваются до температуры 90–100 °С с последующей выдержкой в течение

времени, необходимого для гарантированного прогрева всего объема формообразующего матричного материала и полного расплавления отвердителя. После прогрева открывают вентиль 11 и расплавленный отвердитель перепускают в смесительную емкость 4 с прогретыми ЖРО и перемешивают магнитной мешалкой 6. По окончании перемешивания вентилем 13 для вакуумирования установки соединяют смесительную емкость 4 с атмосферой. Затем открывают вентиль 12, полученный расплав компаунда за счет разницы давлений перетекает из смесительной емкости 4 в контейнер 3 и пропитывает находящийся в нем формообразующий пористый материал. По окончании пропитки блоков формообразующего материала и выравнивания давления избыток расплавленного термопластичного компаунда перетекает из контейнера 3 обратно в смесительную емкость 4. После охлаждения контейнера 3 до комнатной температуры его отсоединяют от установки и герметизируют заглушкой. Количество компаунда, иммобилизованного в контейнер 3, определяется сорбционной способностью формообразующего материала и контролируется взвешиванием контейнера.

Работоспособность предлагаемой технологической схемы была проверена на макетах отработанного вакуумного масла с использованием специальной собранной лабораторной установки.

Выводы

Полученный формообразующий матричный материал равномерно пропитывается расплавленным компаундом, что существенно упрощает технологию пропитки.

Гарантированный предел термической устойчивости формообразующего матричного материала с иммобилизованным компаундом составляет не менее 110 °С.

Иммобилизация отвержденного радиоактивного масла в ОСМ позволяет обеспечить принцип многобарьерности и существенно улучшить характеристики получаемых твердых радиоактивных отходов.

Использование предложенной установки позволяет перевести органические ЖРО в твердое состояние на месте их образования и гарантирует отсутствие свободной жидкости в контейнере при длительном хранении.

Список литературы

1. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. НП-093-14. «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения». Утв. приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15.12.2014 г. № 572.

2. Аунг Джо Тхун, Никитин А. В., Сазонов А. Б. Кинетика выщелачивания трития из композиций «тритийсодержащее масло – пенографит – цемент» // Успехи в химии и хим. технологии. 2010. Т. XXIV, № 7(112).
3. Тюпина Е. А., Сазонов А. Б., Сергеечева Я. В., Шестаков И. А., Тучкова А. И., Никитин А. В. Использование терморасширенного графита для цементирования цезий и тритийсодержащих отработавших масел // Перспективные материалы. 2015. № 10.
4. Пат. 2654542 РФ, МПК G21F9/16. Способ отверждения органических жидких радиоактивных отходов / Н. Т. Казаковский, В. А. Королев // Изобретения. 2018. № 15.
5. Пат. 2291103 РФ, МПК G21F9/16. Способ получения открытопористого стеклоуглеродного материала / М. Н. Щучкин, В. И. Малинов, А. Ю. Возлеева, Е. В. Морозова // Изобретения. Полезные модели. 2004. № 7.