

УДК 621.039

DOI <https://doi.org/10.32846/2306-9716/2021.eco.3-36.11>

ДЕЯКІ ОСОБЛИВОСТІ ЗАХОРОНЕННЯ СОЛЕБІТУМНОГО КОМПАУНДУ РІВНЕНСЬКОЇ АЕС

Ольховик Ю.О.¹, Антонов А.В.², Денисенко І.Ю.², Веселівський Р.Б.³

¹Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища
Національної академії наук України»
пр. Академіка Палладіна, 34а, 03142, м. Київ;

²Державна екологічна академія післядипломної освіти та управління
вул. Митрополита Василя Липківського, 35, 03033, м. Київ;

³Львівський державний університет безпеки життєдіяльності
вул. Клепарівська, 35, 79007, м. Львів

yolkhovyk@ukr.net, roman_veselivskuy@yahoo.com, Denisenko15@ukr.net

Розглянуті властивості солебітумного компаунду, утвореного на Рівненській АЕС в 1986–2002 роках внаслідок кондиціонування рідких радіоактивних відходів в об'ємі $\approx 150 \text{ м}^3$. Бітумінування понад удвічі зменшує об'єм кінцевого продукту переробки порівняно з поширеним методом цементування і забезпечує гомогенний розподіл і високий вміст солей (50% і більше) у солебітумному компаунді. Поєднання органічної речовини та нітрату натрія, який є окисником і основним неорганічним компонентом рідких РАВ, під час розгляду варіантів захоронення бітумних компаундів викликає стурбованість потенційності виникнення пожежонебезпеки. Наведені результати експериментальних досліджень пожежонебезпечності солебітумного компаунду з використанням нерадіоактивних солей, які імітують хімічний склад рідких радіоактивних відходів АЕС, та бітуму класу БГ. Досліджено та обґрунтовано, що наявність значної кількості солей у складі солебітумного компаунду призводить порівнянт з чистим бітумом до зниження температур спалаху та займання.

Розглянуті умови зберігання бітумного компаунду у сховищах Рівненської АЕС у контейнерах типу ЗП 551.040 ємністю 200 л. Заповнення контейнерів неоднорідне – контейнери з заповненням до 50% об'єму становлять 80% від загальної кількості, ступінь наповнення компаунду солями становить $45 \pm 5\%$. Радіологічна безпека відходів внаслідок розпаду ізотопу ^{137}Cs може бути досягнута лише через 500 років. Зазначена можливість втрати герметичності упаковки або ж руйнування захисного залізобетонного контейнера, спричиненого високим внутрішнім тиском, що виникає під час горіння солебітумного компаунду в контейнері. Джерелом можливого нагрівання зовнішньо розташованих контейнерів до температури спалаху солебітумного компаунду може стати лісова низова пожежа. З метою унеможливлення прямої дії джерела тепла на солебітумний компаунд запропоновано розміщувати захисні залізобетонні контейнери в центрі сховища. *Ключові слова:* радіоактивні відходи, солебітумний компаунд, захоронення, контейнер, горіння, показники пожежної небезпеки.

Some features of the landfill of the solebitumen compound of the Rivne NPP. Olkhovik Yu., Antonov A., Denysenko I., Veselivskiy R.

The properties of the solebitumen compound formed at the Rivne NPP in 1986–2002 due to the conditioning of liquid radioactive waste in the volume of 150 m^3 are considered. Bitumening reduces the volume of the final product by more than 2 times compared to the widely used cementation method and ensures a homogeneous distribution and high salt content (50% or more) in the solebitumen compound. The combination of organic matter and sodium nitrate, which is an oxidant and a major inorganic component of liquid radwaste, is a concern when considering options for disposal bituminous compounds due to potential fire hazard. The results of experimental studies of fire hazard of solebitumen compound using non-radioactive salts that mimic the chemical composition of liquid radioactive waste from nuclear power plants and bitumen class BG are presented. It has been investigated and substantiated that the presence of a significant amount of salts in the composition of the solebitumen compound leads to a decrease in the flash point and ignition temperature in comparison with pure bitumen.

The conditions of storage of bituminous compound in the storages of Rivne NPP in containers of type ZP 551.040 with a capacity of 200 l are considered. Container filling is not uniform – containers with filling up to 50% of the volume make up 80% of the total amount, the degree of filling of the compound with salts is $45 \pm 5\%$. Radiological safety of waste due to the decay of the ^{137}Cs isotope can be achieved only after 500 years. The possibility of loss of tightness of the package or destruction of the protective reinforced concrete container due to the high internal pressure that will occur during the combustion of the salt-bitumen compound in the container is indicated. The source of possible heating of externally located containers to the flash point of solebitumen compound can be a forest grassland fire. It is proposed to place protective reinforced concrete containers in the center of the storage to exclude the possibility of direct action of the heat source on the solebitumen compound. *Key words:* radioactive waste, solebitumen compound, landfill, container, combustion, fire hazard indicators.

Нині Національна атомна енергогенеруюча компанія «Енергоатом» і ДСП «Центральне підприємство з поводження з радіоактивними відходами» готують до захоронення у сховищах комплексу «Вектор» першу партію кондиційованих радіоактивних відходів (РАВ), а саме солебітумного компаунду (СБК) в об'ємі $\approx 150 \text{ м}^3$, напрацьованого на Рівненській АЕС [1]. Проблема довгострокового безпечного захоронення зазначених специфічних за своїм складом РАВ потребує обговорення з огляду на потенційну пожежну небезпеку згаданого продукту.

Основний зміст. Бітум є органічною речовиною, у складі якої суміші переважно аліфатичних і ароматичних високомолекулярних вуглеводнів із невеликим вмістом азоту, сірки і кисню, що виникає під час окислення остаточного продукту нафтоперегонки – гудрону – атмосферним повітрям. Бітуми привернули до себе увагу комплексом позитивних якостей, такими як непроникність, пластичність, достатня хімічна інертність, невисока вартість, незначний вплив із боку мікроорганізмів. З огляду на зазначені властивості бітумінування РАВ застосовувалось у багатьох країнах, зокрема, Великобританії, Бельгії, Франції, СРСР та ін. Процес бітумінування радіоактивних відходів складається із випарювання рідких РАВ і наступного змішування сухих солей із розплавленим бітумом за температури $160\text{--}230 \text{ }^\circ\text{C}$ з одночасним випарюванням води і сублімацією легких компонентів із гарячого шару бітуму з утворенням СБК, властивості якого забезпечують низьку швидкість вилуговування радіонуклідів ($10^{-4} \div 10^{-5} \text{ г/см}^2 \cdot \text{доб}$). Бітумінування понад удвічі зменшує об'єм кінцевого продукту переробки порівняно з поширеним методом цементування і забезпечує гомогенний розподіл та високий вміст солей (50% і більше) у СБК.

Проведені дослідження засвідчили, що найліпші якості СБК можуть бути забезпечені завдяки застосуванню бітумів із температурою розм'якшення $40\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C}$, тобто дорожні бітуми БНД 60/90, БНД 90/130 і покрівельний бітум БНК 45/180 [2].

Поєднання органічної речовини і окисника NaNO_3 , що є основним неорганічним компонентом рідких РАВ, є основною причиною стурбованості в процесі розгляду варіантів захоронення бітумних компаундів внаслідок потенційної пожежонебезпечності. Адже бітум – це горюча речовина, що має такі показники пожежної небезпеки [3]:

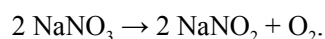
- температура спалаху у відкритому тиглі – $240\text{--}299 \text{ }^\circ\text{C}$;
- температура спалаху в закритому тиглі – $212\text{--}270 \text{ }^\circ\text{C}$;
- температура займання – $300\text{--}351 \text{ }^\circ\text{C}$;
- температура самозаймання – $380\text{--}397 \text{ }^\circ\text{C}$.

Нітрат натрію є одним з основних компонентів, присутніх у рідких РАВ солей, є окислювачем, сприяє самозайманню горючих речовин і належить до категорії пожежонебезпечних [3], має такі властивості:

- температура плавлення – $308 \text{ }^\circ\text{C}$;

– температура розкладання – $380 \text{ }^\circ\text{C}$.

Під час розкладу нітрату натрію виділяється кисень, який здатний підтримувати горіння горючих речовин навіть в інертній атмосфері



Вивчення пожежної небезпеки бітумних компаундів із нітратом натрію, що імітує склад відходів АЕС із реактором РБМК, дозволило визначити, що їх температура спалаху і температура займання дещо знижуються порівняно з чистим бітумом і становить, відповідно, $228\text{--}231 \text{ }^\circ\text{C}$ і $280\text{--}290 \text{ }^\circ\text{C}$. Дериватограма СБК із вмістом 50% солей – імітаторів сухого залишку рідких РАВ реакторів РБМК засвідчує активну взаємодію компонентів і початок окиснення бітуму за температури $320 \text{ }^\circ\text{C}$ [4].

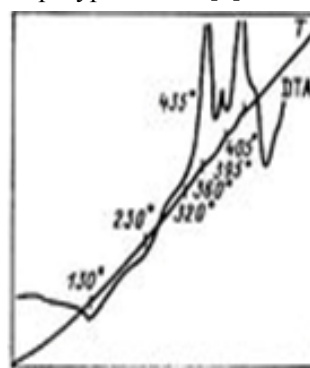


Рис. 1. Дериватограма суміші імітаторів сухого залишку рідких РАВ АЕС із РБМК із бітумом БНК 45/180 [4]

Для компаундів, наповнених сухими солями, що імітують рідкі РАВ АЕС із реактором ВВЕР, температура займання знижується до $250 \text{ }^\circ\text{C}$ [2], що, вірогідно, пов'язане із підвищеним вмістом гідроксиду натрію в рідких РАВ АЕС із ВВЕР. За аналогією даних щодо сухого залишку РБМК можна вважати, що температура спалаху СБК на основі вищезгаданих будівельних бітумів із радіоактивними солями, утвореними на АЕС із реакторами ВВЕР, становитиме менше ніж $225 \text{ }^\circ\text{C}$.

Напрацювання бітумного компаунду на Рівненській АЕС здійснювалося у 1995–1996 рр. і в 2002 р. Для зберігання бітумного компаунда використовувалися контейнери типу ЗП 551.040 ємністю 200 л загальною кількістю 740 одиниць. Заповнення контейнерів неоднорідне – контейнери із заповненням до 50% об'єму становлять 80% від загального числа. Питома активність СБК – $\approx 10^7 \text{ Бк/кг}$ і представлена переважно радіонуклідом ^{137}Cs , тобто радіологічна безпека відходів внаслідок розпаду ізотопу може бути досягнута лише через 500 років. Ступінь наповнення солями СБК становить $45 \pm 5\%$.

Виконано експериментальні дослідження пожежонебезпечності СБК із використанням нерадіоактивних солей, що імітують хімічний склад рідких РАВ АЕС, та бітуму класу БГ – марки БГ 70/130.

Попередньо імітат висушувався у сушильній шафі при температурі 85 °С протягом 72 годин до незмінної маси. Склад імітату, (%): $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 60,1; NaNO_3 13,1; NaOH 21,7; NaCl 0,5; KOH 3,4.

Експериментальні дослідження здійснювалися відповідно до ДСТУ 8829:2019 [6]. Дослідний зразок готувався змішуванням у співвідношенні 1:1 при температурі розм'якшення бітуму.

Змішування сухого імітату з бітумом здійснювалося за температури розм'якшення бітуму 70–130 °С.

Надалі зразок поліпшувався на електронагрівальну панель та поступово нагрівався до температури 460 °С протягом 3 годин. Під час нагрівання за температур від 110 до 255 °С відбувалося спінення суміші з випаровуванням летких продуктів без видимих ознак різкого підвищення температур та займання суміші. За тривалого нагрівання суміш переходила до пекового стану (тверда пориста речовина). Ознак горіння не спостерігалось.



Рис. 2. Визначення температури спалаху у відкритому тиглі та температури займання суміші імітату з бітумом за допомогою приладу ТВ-2



Рис. 3. Визначення температури самозаймання суміші імітату з бітумом за допомогою приладу СТС-2

Під час експерименту отримано наведені нижче показники пожежної небезпеки досліджуваної суміші.

Температура спалаху у відкритому тиглі:

– бітум чистий $T_{\text{сп}} = 302$ °С;

– дослідний зразок $T_{\text{сп}} = 287$ °С.

Температура спалаху у закритому тиглі:

– бітум чистий $T_{\text{сп}} = 284$ °С;

– дослідний зразок $T_{\text{сп}} = 259$ °С.

Температура займання:

– бітум чистий $T_{\text{займ}} = 336$ °С;

– дослідний зразок $T_{\text{займ}} = 316$ °С.

Температура самозаймання (рис. 2):

– бітум чистий $T_{\text{самозайм}} = 425$ °С (час індукції 7–25 с);

– дослідний зразок $T_{\text{самозайм}} = 437$ °С (час індукції 57–59 с).

Аналогічно вищезазначеним показникам для СБК на основі бітуму БНД і БНК дослідний зразок із бітумом БГ за температур нижче температури розкладання імітату (до 380 °С) має показники **температури спалаху та займання нижчі, ніж у чистого бітуму**, що слід пов'язувати з наявністю лугів. В той же час температура самозаймання вища, ніж у чистого бітуму. Це можна пояснити тим, що на момент самозаймання суміші імітат втрачає активний кисень.

Формування упаковки для захоронення СБК у сховищах комплексу «Вектор», вірогідно, буде здійснюватися так: 6 тонкостінних сталевих бочок (контейнери типу ЗП 551.040 ємністю 200 л) із фактичним заповненням СБК 50% розміщуються в захисному залізобетонному контейнері ЗБК-3,0, пустоти контейнеру заповнюються буферним матеріалом на основі глини. На контейнері встановлюється і герметизується кришка.

Межа вогнестійкості стінок контейнера НЗК-1,5 – 0,75 год. Під час виникнення гіпотетичної пожежі внаслідок загоряння бітуму в одному з контейнерів її поширення по приміщенню сховища неможливе [6]. Це зумовлено тим, що за час згоряння бітуму температура внутрішніх стінок контейнера не перевищить температуру загоряння бітуму.

Виконані розрахунки зміни температури в контейнерах НЗК-1,5 у випадку горіння СБК в одному з контейнерів, розміщених у сховищі, засвідчили, що температура в сусідніх контейнерах не перевищить 250 °С [7]. Не унеможливує подальше розповсюдження пожежі та свідчить про пожежну безпеку захоронення СБК у герметичному контейнері.

Зазначена температура помітно нижча від температури самозаймання бітумних компаундів із сухим залишком рідких РАВ реакторів РБМК, але досить наближена до параметрів займання СБК із солями від ВВЕР і близька або перевищує температуру спалаху.

Однак у зазначених розрахунках не означені можливі негативні наслідки горіння в контейнері, що неодмінно призведуть до втрати герметичності упаковки або ж руйнування захисного контейнеру спричиненого високим внутрішнім тиском, який виникне внаслідок інтенсивного газотворення

в процесі горіння СБК у контейнері і становитиме не менше ніж 30-40 атмосфер. Технічні умови до жодного вітчизняного контейнера для захоронення РАВ не передбачає виникнення надлишкового внутрішнього тиску. А приміром, у технічних умовах до контейнера НЗК-1,5, що використовують у РФ, означена зберігання герметичності упаковки з надлишковим тиском 0,75 атм, виникнення якого пов'язують головним чином із газовиділенням внаслідок корозії металевих бочок, радіолізу води та деструкції бітуму [6]. Керуючись експериментально визначеною швидкістю горіння СБК 0,11 кг/с*м² [4], можна розрахувати, що навіть у разі спалаху за T=250°C тривалістю 1 с внутрішній тиск у герметичному тонкостінному контейнері досягне 3-10 атм, що призведе до руйнування упаковки.

Варто зазначити, що нині не зафіксовано жодного випадку займання СБК, розміщеного у залізних бочках або наливних сховищах АЕС. Проте відомі випадки пожежі під час бітумування, викликані спалахом парів летких органічних сполук, що містилися в концентраті відходів [8; 9].

Вірогідність досягнення температури понад 200–250 °C у внутрішньому просторі захисного контейнера незначна, але існує. У комплексі захоронення «Вектор» проектом передбачене захоронення РАВ у сховищі типу ТРВ-1 шляхом встановлення контейнерів у 4 яруси на залізобетонному майданчику. Після закриття сховища над контейнерами насипають захисний шар із глини та ґрунту.

Інтенсивні процеси реабілітації природного стану в Чорнобильській зоні за досить короткий час призведуть до того, що захисний шар буде вкритий лісом відновиться флора і фауна за 100–200 років спільно з іншими природними факторами може викликати деградацію інженерного бар'єра. Беручи до уваги інтенсивні лісові пожежі, які виникали в останні роки на території зони відчуження, логічно припустити, що такі явища можливі і в майбутньому. Відомо, що під час лісових низових пожеж, які супроводжуються горінням надґрунтового покриву (мохи, лишайники, трави, чагарники, деревний опад, лісова підстилка, вітролом, порубкові рештки) і нижнього положу (підріст, підлісок), найвища температура на краю вогню досягає 900 °C. Таке явище може стати джерелом нагрівання зовнішньо розташованих контейнерів до температури спалаху СБК із подальшою деструкцією упаковки РАВ, що своєю чергою спричинятиме пришвидшення міграції радіонуклідів зі сховища у навколишнє середовище.

Головні висновки. Оскільки в проекті сховищ для захоронення РАВ не передбачені спеціальні вимоги до вогнестійкості упаковок із солебітумним компаундом, під час захоронення захисних контейнерів із СБК у сховищах типу ТРВ-1 варто брати до уваги вищезазначену вірогідність негативного впливу лісових пожеж на цілісність упаковки та розміщувати зазначені контейнери всередині сховища з метою унеможливлення дії джерела тепла на солебітумний компаунд.

Література

1. Інформація щодо поводження з радіоактивними відходами при експлуатації АЕС ДП «НАЕК «Енергоатом» (станом на 31.12.2019). URL: https://www.energoatom.com.ua/uploads/2020/%D0%98%D0%BB%D0%BB.%20%D0%BE%D1%82%D1%87%D0%B5%D1%82_2019.pdf
2. Никифоров А.С. Физико-химические основы битумирования жидких радиоактивных отходов АЭС с РБМК и свойства образующихся компаундов / Никифоров А.С., Захарова К.П., Поляков А.С. *Атомная энергия*. 1986. Т. 61. Вып. 3. С. 159–162.
3. Баратов А.Н., Корольченко А.Я., Кравчук Г.Н. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Москва : «Химия», 1990. 496 с.
4. Захарова К.П. К вопросу о пожаробезопасности процесса битумирования жидких радиоактивных отходов АЭС и хранения битумного компаунда / Захарова К. П., Земский Г. Т., Кушук В. А. и др. *Атомная энергия*. 1986. Т. 61. Вып. 5. С. 387–388.
5. ДСТУ 8829:2019 Пожежовибухонебезпечність речовин і матеріалів. Номенклатура показників і методи їх визначення. Класифікація.
6. Гатауллин Р.М., Давиденко Н.Н., Свиридов Н.В. и др. Контейнеры из композиционных материалов для радиоактивных отходов. Москва : Энергоатомиздат, 2010. 176 с.
7. Баринов А.С. Свойства битумных компаундов и требования к их захоронению / Баринов А.С., Дробышевский Н.И. *Радиоактивные отходы*. 2019. № 1(6). С. 37–45.
8. Baehr, W., Hild, W., Drobnik, S., Kahl, L., et al. Recent Experiments on the Treatment of Medium-Level Wastes and Spent Solvent and CW Fixation into Bitumen. Proc. of NEA-IAEA Symp. on the Management of Radioactive Wastes from the Nuclear Fuel Cycle, Vienna, Austria, 22–26 March 1976. IAEA-SM-207/81. ISBN 92-0-020376-0, v. 2, p. 133–141
9. Hild, W., Kluger, W., and Krause, H. Bituminization of Radioactive Wastes at the Nuclear Research Center Karlsruhe – Experience From Plant Operation and Development Work. Proc. of Seminar OCDE-Eurochemic on the Bituminization of Low and Medium-Level Radioactive Wastes, Antwerp, Belgium, 18–19 May, 1976. ISBN 92-64-01509-4, p. 129–145.