

УДК 621.039.736.14:614.84

О пожаро- и взрывобезопасности процесса битумирования

ЗАХАРОВА К. П., КУЛИЧЕНКО В. В., НАЗИН Е. Р., САДОВНИКОВ Ю. Н., УККЕ О. В.

При использовании органических связующих для перевода жидких радиоактивных отходов средней и низкой активности в твердую водостойчивую форму может возникнуть опасность возгорания или взрыва как в процессе включения радиоактивных отходов в связующее, так и при хранении конечного продукта. Битум — пример такого органического связующего. При разработке битумирования обращается большое внимание на безопасность проведения процесса и хранения конечного продукта.

Основным компонентом отходов, подлежащих битумированию, является нитрат натрия, который в определенных условиях может быть сильным окислителем. Взаимодействие нитрата натрия с органическими продуктами, как правило, сопровождается большим тепловыделением и газообразованием. Если такая реакция произойдет в аппарате, резкое повышение давления может привести к его разрушению. Поэтому при битумировании прежде всего определяется температурный режим, при котором возможность экзотермического процесса «взрывного» характера исключена. В связи с долгосрочным хранением больших объемов битумированных радиоактивных отходов возникает вопрос об их способности к детонационному взрыву и горючести.

Выбор безопасного режима битумирования.

При всех соотношениях нитрата натрия и битума в смеси при достижении определенной температуры происходит их взаимодействие. С помощью комплексного термического анализа была определена температура начала взаимодействия нитрата натрия с битумами БН-4, БН-3, БНК-2 и гудроном. Содержание наполнителя в смеси менялось от 20 до 80 мас. %. Для битумов БН-4, БН-3 и гудрона наиболее низкой температурой взаимодействия характеризовались смеси с наполнением 60 мас. % (408, 385 и 420 °С соответственно); для БНК-2 350 °С при наполнении 70 мас. %.

Исследование процессов, происходящих при взаимодействии битумов с нитратом натрия в присутствии других компонентов (например, щелочи, гидроокиси железа и марганца, соединений бора), показало, что температура начала взаимодействия битума с нитратом натрия заметно снижается только в присутствии щело-

чи. Как показали наблюдения, для битумов БН-4 и БН-3 это снижение происходит пропорционально снижению температуры плавления смеси нитрата со щелочью и превышает ее на 20—60 °С. Например, для битума БН-3 температура начала взаимодействия составляет 240 °С при соотношении нитрата натрия и щелочи в наполнителе 1 : 1. Исключением является битум БНК-2: при том же составе смеси взаимодействие его с нитратом натрия начинается при температуре ~190 °С, т. е. ниже температуры плавления, соответствующей смеси нитрата со щелочью. Это связано, вероятно, со спецификой состава кровельного битума БНК-2, для которого характерно большое тепловыделение при взаимодействии со щелочью.

Таким образом, при принятых температурных режимах (до 200 °С) битумирование нейтральных или слабощелочных отходов не должно приводить к каким-либо осложнениям. Опасность экзотермической реакции может возникнуть только при битумировании отходов с большим содержанием щелочи.

Взрывобезопасность процессов переработки и хранения отвержденных отходов. Основной характеристикой взрывобезопасности является способность исследуемых материалов к детонации. Теоретические расчеты, а также немногие известные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что смеси нитратов (кроме NH_4NO_3) с органическими веществами относятся к слабодетонирующим системам. Слабодетонирующие смеси характеризуются большими значениями критических диаметров, т. е. диаметров зарядов, ниже которых смеси не способны детонировать [1].

Оптимальными условиями для возбуждения детонации слабодетонирующих смесей являются большая масса смеси (соответственно большой диаметр заряда), прочная оболочка и мощный инициатор. Такие условия более всего наблюдаются при полевых испытаниях в прочных стальных трубах большого диаметра (~100 мм) при инициировании зарядом мощного взрывчатого вещества.

В полевых условиях были проведены испытания для смеси битума БН-3 с нитратом натрия в массовом соотношении 20 : 80. В качестве прочной оболочки были взяты стальные цилиндры с запаянным дном (высота 1200, диаметр 75

и толщина стенки 4 мм), которые заполняли исследуемой смесью доверху. Перед испытанием в смесь вставляли инициатор — 400 г тротила. Цилиндры переносили на площадку для испытаний и помещали в пробуренные в почве отверстия диаметром немного превосходящим внешний диаметр цилиндров. После этого смесь подрывали.

Однако полевые опыты весьма сложны и громоздки, требуют большого количества продукта (~8 кг) и специальных условий для проведения. Поэтому в большинстве опытов использовалась лабораторная методика определения детонационной способности слабых взрывчатых смесей. Чтобы учесть возможный радиационный разогрев продукта, в некоторых опытах смесь подогревали до 60—80 °С.

Испытания проводили на битумах БНК-2 и БН-3. Испытывались смеси с содержанием битума 7, 15, 20 и 30 мас. %. В качестве горючего использовали нитрат натрия как основной компонент отходов. Цель испытаний — установление предела (по содержанию битума), при котором смеси становятся неспособными к детонации. Результаты показали, что к детонации способны смеси с содержанием битума 15 мас. % и менее, при большем содержании битума смеси не детонируют. Это соотношение не меняется при подогреве смеси до 60—80 °С. На детонационную способность смесей весьма существенно влияет их консистенция. Потенциально самые мощные смеси стехиометрического или близкого к нему состава (15% битума), представляющие собой плотные вязкие пасты, оказались или на пределе детонации, или не детонационно-способными. В то же время смесь из 7 мас. % битума и 93 мас. % нитрата натрия, по энергетическим показателям значительно более слабая, но имеющая порошкообразную консистенцию, легко детонировала. Подобная зависимость детонационной способности от консистенции, по-видимому, характерна для смесей с различными агрегатными состояниями горючего и окислителя. Можно предположить, что при плотной консистенции смесей распространение детонационной волны по механизму ударного сжатия не реализуется вследствие невысоких параметров детонационной волны для этих слабых смесей. В то же время распространение детонационной волны по механизму взрывного горения, характерному для порошкообразных взрывчатых веществ, невозможно из-за отсутствия свободного пространства между частицами взрывчатой смеси.

Горючесть битумных компаундов

Наполнитель	Соотношение битума и наполнителя, мас. %	Температура, °С		
		вспышки (в открытом тигле)	воспламенения (в открытом тигле)	самовоспламенения
Нитрат натрия	40/60	279	354	506
	60/40	293	356	548
Смесь, имитирующая отходы АЭС	40/60	293	346	532
	60/40	305	356	538
БНК-2	—	293	345	—

Кроме этих составов изучались смеси нитратов натрия, калия и кальция с другими органическими веществами (ТБФ, керосин, толуол, нафталин). Результаты показали, что для всех систем характерны узкие пределы детонационной способности: от 6—7 до 10—15 мас. % по содержанию органических веществ. Нижний предел детонации, видимо, ограничен энергетическим фактором (удельным содержанием скрытой энергии в системе), верхний предел — консистенцией системы, препятствующей распространению детонационной волны. Следовательно, можно ожидать, что изменение характера органического связующего и солевого состава нитратных отходов существенно не изменит указанного предела взрываемости.

Определение горючести битумных смесей. Горючесть определялась (см. таблицу) для смеси БНК-2 с наполнителями двух типов: нитрат натрия и смесь, имитирующая отходы атомных электростанций (94,1% нитрата натрия; 0,2% сульфанола и 5,7% других солей, не являющихся окислителями) [2]. Температура вспышки и воспламенения для компаундов на основе битума БНК-2 близка соответствующей температуре для чистого битума. Температура самовоспламенения для всех образцов >500 °С.

Вероятно, внесение наполнителя в битум не увеличивает его пожароопасности. При соблюдении принятого режима приготовления и хранения вероятность пожара и взрыва мала. Однако эти вопросы должны учитываться при разработке любых процессов, в которых используют органические связующие.

Поступила в Редакцию 6/IV 1977 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев К. К., Беляев А. Ф. Теория взрывчатых веществ. М., Оборонгиз, 1960.
2. Монахов В. Т. Методы определения пожарной опасности веществ. М., «Химия», 1972.