

ОПЫТ ФГУП «РАДОН» ПО ПЕРЕРАБОТКЕ И КОНДИЦИОНИРОВАНИЮ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

Осташкина Е.Е., Савкин А.Е., Сластенников Ю.Т.
(ФГУП «РАДОН», Москва, Россия)

Введение

В ходе переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) на объектах атомной энергетики образуется большое количество отработавших фильтроматериалов, основными из которых являются ионообменные смолы (ИОС). В результате эксплуатации на АЭС России и предприятиях ФГУП «Атомфлот» накоплено порядка 30 тыс. м³ ИОС, и их количество продолжает увеличиваться. Свободные объемы для хранения ИОС на всех объектах России практически исчерпаны.

Значительная доля ИОС в общем количестве накопленных ЖРО исключает возможность их совместной переработки. Для переработки ИОС необходимо создавать специализированные установки. Промышленных установок для переработки ИОС в России на данный момент не существует.

1. Экспериментальная часть

1.1 Выбор способа кондиционирования ОИОС

Основной целью переработки радиоактивных отходов (РАО) является их перевод в форму, безопасную для окружающей среды. При выборе конкретного метода переработки РАО среди множества существующих следует учитывать требования национальных нормативов на форму отходов для хранения и захоронения, удельную стоимость хранения, стоимость собственно переработки, а также особенности всех стадий данного метода, т.е. требования к транспортированию, промежуточному хранению, уменьшению объема и к свойствам конечного кондиционированного продукта. Важным условием при реализации многих методов переработки РАО является снижение объема отходов, которое приводит к уменьшению стоимости кондиционирования, транспортирования и хранения/захоронения.

В течение нескольких лет с целью отработки технологических параметров для дальнейшего создания промышленной установки на ФГУП «РАДОН» в лабораторном и опытно-промышленном масштабе были опробованы следующие методы переработки и кондиционирования ИОС [1]:

- сушка;
- обезвоживание;
- включение в матричные материалы;
- пиролиз;
- сверхкритическое водное окисление;
- пероксидное окисление;
- дезактивация.

Было проведено сравнение опробованных технологий переработки ИОС по следующим критериям оценки:

- соответствие полученного продукта и упаковок с ним требованиям нормативных документов НП-019-15 [2] и НП-093-14 [3];
- удельная активность ИОС и наличие сертифицированной упаковки;
- производительность установки;

- референтность;
- минимальная стоимость обращения.

Выбранным критериям соответствуют включение в полимерную матрицу и цементирование.

Выполнено технико-экономическое сравнение указанных технологий, показавшее преимущество кондиционирования отработавших ОИОС методом включения в полимерное связующее.

1.2. Создание опытно-промышленной установки кондиционирования ОИОС методом включения в полимерное связующее

В 2019 г. на ФГУП «РАДОН» была разработана и изготовлена опытно-промышленная установка кондиционирования ИОС, реализующая технологию обезвоживания и включения ИОС в полимерное связующее на основе эпоксидных смол российского производства методом пропитки в контейнере для захоронения.

Технологический процесс кондиционирования ИОС на опытно-промышленной установке включает следующие основные операции [4, 5]:

- подача ИОС с помощью монжуса и сгущение пульпы в дозаторе;
- заполнение контейнера сгущенной пульпой ИОС из дозатора сжатым воздухом;
- обезвоживание ИОС в контейнере вакуумированием;
- пропитка ИОС в контейнере полимерным связующим.

Технологическая схема установки, ее основные узлы и системы показаны ниже.

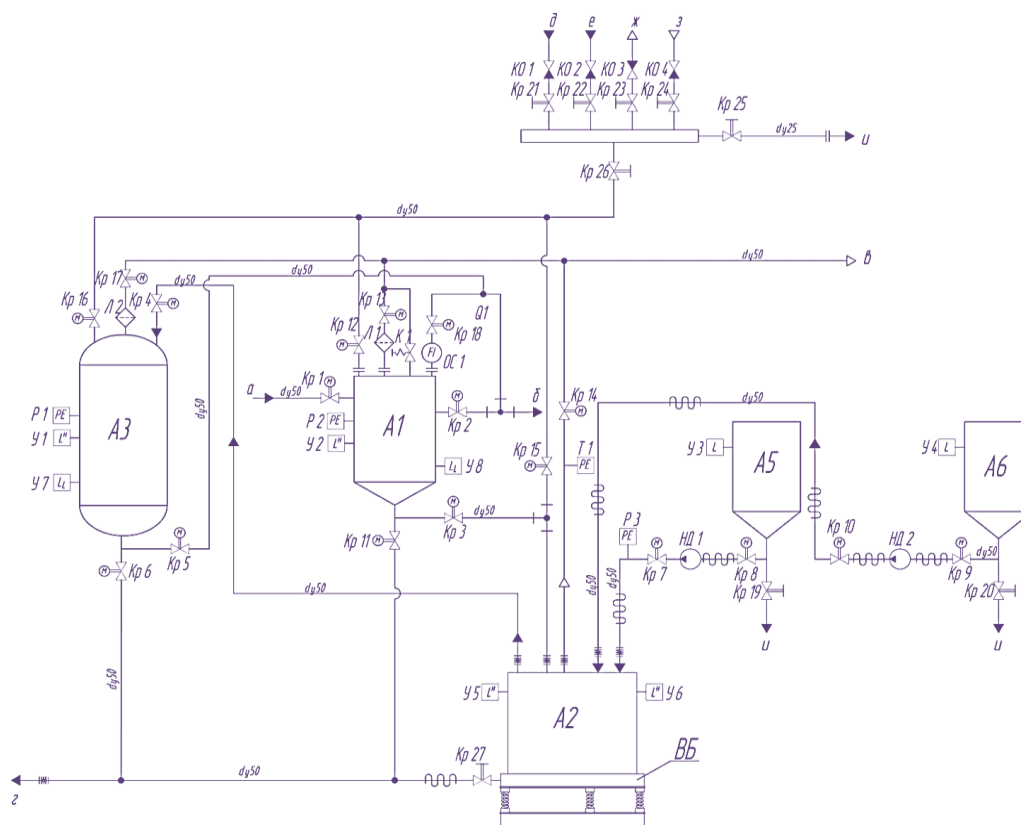


Рис. Принципиальная схема опытно-промышленной установки кондиционирования ИОС:

A1 – дозатор, A2 – контейнер, A3 – монжус, A5 – емкость для эпоксидной смолы, A6 – емкость для отвердителя, ВБ – вибростол; а, б – подача и возврат ИОС, в – грязная сдвка, г – спецканализация, д – дезраствор, е – вода, ж – вакуум, з – сжатый воздух, и – слив

При кондиционировании ИОС на опытно-промышленной установке в зависимости от удельной активности РАО применяют два типа контейнеров: КМЗ-РАДОН-ИОС и НЗК-150-1,5П со вставкой. Контейнер КМЗ и вставка в НЗК имеют аналогичную конструкцию, одной из особенностей которой является наличие верхней и нижней перегородок с сетками.

Принцип работы установки заключается в следующих операциях. Из приемной емкости (рис. 1) с помощью монжуса пульпу ИОС направляют в дозатор А1. При заполнении дозатора пульпой ИОС избыток пульпы через верхний трубопровод возвращается в приемную емкость. При этом происходит сгущение пульпы за счет разности плотностей воды и ИОС, а также практически полностью удаляется транспортная вода, остается лишь межпоровая. Контроль заполнения дозатора сгущенной пульпой производят визуально с помощью телекамеры, установленной на смотровом окне в трубопроводе отвода пульпы ИОС из заполненного дозатора в приемную емкость, и монитора, установленного на передней панели пульта управления. Дозатор считается заполненным сгущенной пульпой тогда, когда в трубопроводе отвода пульпы идет сплошной поток ИОС, а не воды.

Переливная труба дозатора служит для дозирования ИОС в контейнер. После заполнения дозатора пульпой производят слив избытка пульпы ИОС из дозатора через переливную трубу в приемную емкость. Затем из дозатора сгущенную пульпу ИОС направляют в контейнер А2. Заполнение контейнера производят при периодической работе вибростола ВБ. Это необходимо для равномерного распределения по сечению контейнера пульпы ИОС.

После заполнения контейнера пульпой ИОС, которое определяют по датчику уровня пульпы в контейнере, производят обезвоживание смолы с помощью вакуума, создаваемого в монжусе А3. При этом транспортная и межпоровая вода проходит через нижнюю перегородку, а ИОС остается на ней в контейнере. Завершение обезвоживания пульпы ИОС определяют по датчику давления монжуса А3. После удаления воды разрежение в монжусе резко падает до нуля.

Затем с помощью насосов – дозаторов подают в контейнер полимерное связующее (эпоксидную смолу и отвердитель) из емкостей А5 и А6 до момента срабатывания датчика уровня полимерного связующего, расположенного на боковой стенке крышки контейнера. После заполнения и пропитки контейнер с обезвоженной и кондиционированной ИОС с помощью вилочного погрузчика направляют на выходной контроль.

Воду из монжуса А3 направляют либо в емкость, имеющуюся на объекте, либо в спецканализацию.

К каждой единице оборудования предусмотрен подвод технической воды и дезраствора для проведения дезактивации внутренних поверхностей, а также отвод отработавших растворов в спецканализацию. Все источники выбросов подключены к грязной сдувке.

Установку в виде отдельных узлов транспортируют спецтранспортом на объекты Заказчика, монтируют на объекте, подключают к инженерным сетям, кондиционируют ИОС и вывозят контейнеры в место временного хранения с последующей передачей Национальному оператору.

1.3. Кондиционирование ОИОС с использованием опытно-промышленной установки

В 2019–2022 гг. с использованием опытно-промышленной установки была проведена опытная переработка 15 м³ ИОС станции спецводоочистки ФГУП «РАДОН»

с удельной активностью $1 \cdot 10^6$ Бк/кг, которые были кондиционированы в следующих контейнерах: типа КМЗ — 1 шт., НЗК-150-1,5П со вставкой — 3 шт., КРАД-Т — 1 шт. Производительность установки по обезвоживанию составила $1 \text{ м}^3/\text{час}$, а по обезвоживанию и пропитке — $0,5 \text{ м}^3/\text{час}$ [4, 5].

С целью отработки технологии кондиционирования ОИОС с использованием опытно-промышленной установки на реальных РАО от Калининской АЭС была получена партия ионообменных смол общим объемом $7,6 \text{ м}^3$.

Параметры пропитки ИОС в контейнере полимерным связующим представлены в таблице 1.

Таблица

Пропитка ИОС полимерным связующим

Параметр пропитки	Время, ч:мин					
	10:08	10:10	10:12	10:18	10:23	10:29
Расход эпоксидной смолы, м ³ /ч	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0
Расход отвердителя, м ³ /ч	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0
Давление в контейнере Р, атм	0,30	0,51	0,61	0,62	0,78	0,33

Продолжительность основных технологических операций при кондиционировании ИОС на примере одного из контейнеров представлена в таблице 2.

Таблица 2

Продолжительность технологических операций

№ п/п	Наименование технологической операции	Продолжительность технологической операции, мин
1	Заполнение монжуса	8
2	Заполнение дозатора	21
3	Заполнение контейнера	8
4	Обезвоживание ОИОС в контейнере	19
5	Пропитка ИОС эпоксидным компаундом	11
Общее время, мин		67
Объем обезвоженной ИОС, м ³		1,2
Производительность по обезвоживанию и пропитке, м ³ /ч		1,1

Следует учесть, что расчет производительности проведен без учета вспомогательных операций, поэтому реальная производительность несколько ниже и составляет примерно $0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ по обезвоживанию и пропитке.

В результате переработки РАО Калининской АЭС были получены упаковки кондиционированных ОИОС на основе контейнера типа КМЗ – 1 шт., НЗК-150-1,5П со вставкой – 2 шт. и КРАД-Т – 1 шт.

1.4. Подготовка комплекта документации по обоснованию соответствия полимерного компаунда на основе ОИОС требованиям нормативных документов

По рекомендациям РБ-155 [6], для подтверждения соответствия РАО показателям качества и критериям приемлемости для захоронения необходимо использовать такой подход, как определение характеристик и свойств РАО до, в процессе и после их кондиционирования, а для обеспечения достоверности получаемых результатов – использовать соответствующие аттестованные методики измерений.

В ФГУП «РАДОН» разработаны и действуют методики по определению большинства необходимых показателей качества и критериев приемлемости РАО и упаковок с ними. В то же время предприятие не располагало достаточным набором методик измерений для определения показателей качества полимерного компаунда с включенными ОИОС и подтверждения их соответствия требованиям НП-019 [2]. Поэтому в 2022 г. были разработаны следующие недостающие методики измерений [7]:

- измерение содержания свободной жидкости в ионообменной смоле;
- определение термической и радиационной стойкости полимерного компаунда, полученного при кондиционировании ионообменных смол, по показателю механической прочности (предела прочности при сжатии);
- определение радиационной стойкости полимерного компаунда, полученного при кондиционировании ионообменных смол, по показателю изменения объема [7, 8];
- определение водоустойчивости (скорости выщелачивания радионуклидов трития и цезия-137), термической и радиационной стойкости полимерного компаунда, полученного при кондиционировании ионообменных смол.

Комплекс испытаний по определению свойств пожароопасности полимерного компаунда с включенными ОИОС проводили в аккредитованной лаборатории специализированной организации ФГБУ ВНИИПО МЧС России (аттестат аккредитации № ТРПБ.RU.ИНО2) в соответствии с ГОСТ 12.1.044 [9].

1.5. Подтверждение соответствия полимерного компаунда с включенными ОИОС Калининской АЭС показателям качества и критериям приемлемости для захоронения

В ходе проведенных испытаний определены следующие значения механической прочности образцов полимерного компаунда, МПа:

- для образцов без предварительного воздействия.....от 6,1 до 10,61;
- для образцов после облучения.....от 6,58 до 11,50;
- для образцов после термического воздействия.....от 10,65 до 20,32.

Как видно из приведенных выше результатов, значения механической прочности для образцов полимерного компаунда, отобранных из всех контейнеров, превышают нормативное значение для цементного компаунда, составляющее 4,9 МПа.

В результате воздействия температуры и облучения значения механической прочности компаунда возрастают для всех образцов. Исходя из этого, можно говорить о неизменности структуры полимерного компаунда с включенными ИОС.

Следовательно, указанный полимерный компаунд соответствует требованиям НП-019 [2] по термической и радиационной стойкости и требованиям НП-093 [3] по механической прочности.

Скорость выщелачивания Cs-137, а также радиационная и термическая стойкость по данному показателю для образцов с включенными ОИОС Калининской АЭС достигла нормативного значения по НП-019 [2] уже в первые сутки испытаний. Значения скорости выщелачивания Н-3 для полимерного компаунда без термического и радиационного воздействия соответствовали требованиям НП-019 [2] на седьмые сутки. После

термических и радиационных испытаний этот показатель уже в первые сутки находился в пределах нормативных значений.

В ходе определения газовой выделения полимерного компаунда было обнаружено, что при хранении образцов полимерного компаунда прироста объема газовой фазы не наблюдается.

По результатам анализа состава газовой фазы концентрации CO , NO_x , SO_2 , H_2S , NH_3 , CH_4 не превышают показателей ПДК соответствующих газов в воздухе рабочей зоны.

Исходя из указанных выше обстоятельств был сделан вывод о соответствии полимерного компаунда с включенными ОИОС требованиям НП-093 [3] по газовой выделению, выделению токсичных газов, аэрозолей и возгонов, а также по содержанию химических токсичных веществ.

В ходе определения свойств пожароопасности полимерного компаунда на основе эпоксидных смол с включенными ОИОС, которое проводили в соответствии с ГОСТ 12.1.044-89 [9], было обнаружено, что испытываемые образцы имеют следующие характеристики:

- время достижения максимального перегрева составляет в среднем 189 с;
- температура воспламенения 355 °С;
- температура самовоспламенения 515 °С.

Следовательно, полимерный компаунд с включенными ОИОС соответствует требованиям НП-093 [3] по содержанию легковоспламеняющихся и самовозгорающихся веществ и способности к самовозгоранию.

Заключение

С целью решения отраслевой проблемы обращения с накопленными ИОС на базе ФГУП «РАДОН» были проведены масштабные исследования по выбору способа обращения с данным типом РАО. По результатам испытания различных способов кондиционирования ОИОС и сравнительного анализа результатов данных испытаний выбор был сделан в пользу технологии обезвоживания и включения в полимерное связующее.

ФГУП «РАДОН» разработана и изготовлена опытно-промышленная установка кондиционирования ОИОС, реализующая данную технологию. С использованием установки в период с 2019 по 2022 г. НПК – Сергиево-Посадским филиалом ФГУП «РАДОН» выполнено кондиционирование 15 м³ собственных ОИОС ФГУП «РАДОН» и 7,6 м³ ОИОС Калининской АЭС. Кондиционированные ОИОС в сертифицированных контейнерах отправлены на временное хранение.

С целью обоснования соответствия полимерного компаунда и упаковок с ним показателям качества и критериям приемлемости для захоронения разработаны, утверждены и аттестованы соответствующие методики измерения. В результате на предприятии получен полный комплект документации по подтверждению соответствия полимерного компаунда на основе ОИОС нормативным требованиям.

На основании исследования проб полимерного компаунда, отобранных из всех контейнеров с ОИОС Калининской АЭС, кондиционированных с использованием опытно-промышленной установки, подтверждено соответствие конечного продукта и упаковок с ним показателям качества и критериям приемлемости для захоронения.

В настоящее время ведутся работы по внедрению опытно-промышленной установки кондиционирования ИОС полимерным связующим в контейнере для захоронения на Калининской и Нововоронежской АЭС.

Список литературы

1. *Савкин А.Е., Карлина О.К.* Разработка технологии кондиционирования отработавших ионообменных смол // Радиоактивные отходы. 2018. № 1(2). с. 54 – 61.
2. НП-019-15 «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности».
3. НП-093-14 «Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения».
4. *Осташкина Е.Е., Савкин А.Е., Сластенников Ю.Т.* Опытнo-промышленное кондиционирование отработавших ионообменных смол Международная конференция МАГАТЭ по обращению с радиоактивными отходами // International Conference on Radioactive Waste Management: Solutions for a Sustainable Future, Вена, Австрия, 1–5 ноября 2021 г.
5. *Осташкина Е.Е., Савкин А.Е., Сластенников Ю.Т., Суменко А.В.* Опытнo-промышленное кондиционирование отработавших ионообменных смол // Четвертый научно-технический семинар «Проблемы переработки и кондиционирования радиоактивных отходов», 14–18 июня 2021 г.
6. РБ-155-20 «Руководство по безопасности при использовании атомной энергии. Рекомендации по порядку, объему, методам и средствам контроля радиоактивных отходов в целях подтверждения их соответствия критериям приемлемости для захоронения»
7. *Осташкина Е.Е., Савкин А.Е., Камаева Т.С., Кузнецова Н.М.* Методическое сопровождение контроля соответствия показателям качества полимерного компаунда на основе радиоактивной отработавшей ионообменной смолы // Радиоактивные отходы. №4(21), 2022, с. 6 — 10.
8. *Осташкина Е.Е., Савкин А.Е.* Радиационная стойкость органических компаундов для отверждения жидких радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. № 3(16), 2021, с. 44–49
9. ГОСТ 12.1.044-89 Государственный стандарт Союза ССР. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.