

В. М. Гавриш¹, Н. П. Черникова¹,
В. Г. Иванец²

¹Государственное специализированное предприятие «Чернобыльская АЭС»

²Закрытое акционерное общество «Энергохим»

Обзор вариантов переработки отработанных ионообменных смол

Статья посвящена обзору технологий переработки ионообменных смол и определению наиболее оптимального направления для условий Украины. Рассмотрены технологии цементации, термической переработки, битумизации и глубокой дезактивации.

В. М. Гавриш, Н. П. Черникова, В. Г. Иванец

Огляд варіантів переробки відпрацьованих іонообмінних смол

Стаття присвячена огляду технологій переробки іонообмінних смол і визначенню найбільш оптимального напрямку для умов України. Розглянуті технології цементації, термічної переробки, бітумізації та глибокої дезактивації.

© В. М. Гавриш, Н. П. Черникова, В. Г. Иванец, 2010

Радиационные технологии, находя все большее применение во всем мире в самых разных областях деятельности, наряду с несомненными плюсами имеют минусы, и к одному из минусов можно причислить неизбежное образование радиоактивных отходов (РАО). Поиск безопасных методов утилизации РАО или снижения их количества направлен не только на снижение затрат при использовании радиационных технологий, но и, частично, на формирование положительного отношения общества к внедрению и использованию данных технологий.

АЭС являются основным поставщиком радиоактивных отходов, причем наибольшую долю в объемах РАО занимают жидкие радиоактивные отходы (ЖРО). На 1 млрд кВт·ч вырабатываемой электроэнергии образуется до 40 м³ жидких радиоактивных отходов [1]. Хранение ЖРО, представляющих значительную потенциальную опасность для окружающей среды и населения, требует более тщательного контроля состояния мест их хранения по сравнению с твердыми РАО.

В Украине к настоящему времени накоплено более 42 тыс. м³ жидких РАО. Существующие хранилища ЖРО на АЭС (рис. 1) заполнены на 50–85 % своего проектного объема. С учетом того, что годовые объемы образования ЖРО могут составлять до 11 % проектных объемов хранилищ, проблема переработки ЖРО чрезвычайно актуальна для Украины [2].

Целью данной статьи является обзор известных способов обращения с отработанными ионообменными смолами и выбор возможного направления для обращения с ними в условиях Украины.

К ЖРО, образующимся при эксплуатации и снятии с эксплуатации энергоблоков АЭС, относятся:

- растворы от дезактивации и отмывки оборудования и помещений;
- воды от опорожнения реакторных систем;
- воды санпускников, саншлюзов, спецпрачечных;
- пульпы перлита, ионообменных смол, шламы;
- кубовые остатки, конденсат с установок упаривания ЖРО.

Главным требованием экологической безопасности при переработке ЖРО является уменьшение вероятности попадания долгоживущих радионуклидов в окружающую среду, что можно обеспечить, перерабатывая (отверждая) жидкие радиоактивные отходы в твердые радиоактивные отходы (ТРО). При этом объем ТРО, полученных в процессе иммобилизации ЖРО и предназначенных для долговременного хранения, определяет уже экономическую сторону переработки ЖРО. Таким образом, основной задачей совершенствования технологий переработки ЖРО является обеспечение надежной иммобилизации ЖРО и сокращение объемов ТРО, передаваемых на долговременное хранение. При этом следует учитывать, что стоимость долговременного хранения единицы объема ТРО многократно больше стоимости переработки единицы объема ЖРО.

Для решения задач переработки и снижения объемов ЖРО на АЭС постоянно внедряются и реализуются различные мероприятия и технологии [3]–[6], [8]–[10]. Ежегодный анализ обращения с ЖРО показывает постоянное снижение их объемов. Исключением из этой тенденции является переработка ионообменных смол — наиболее сложная и дорогостоящая операция по сравнению с другими видами переработки ЖРО.

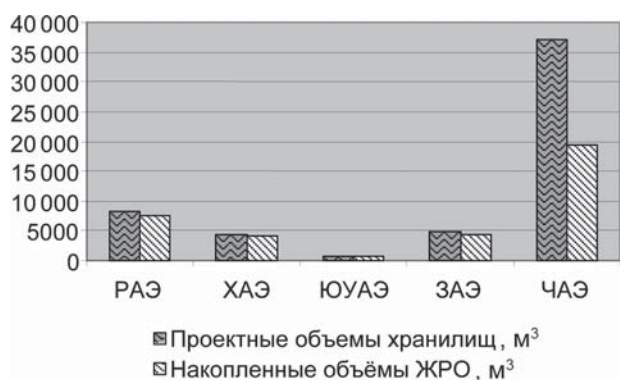


Рис.1. Сравнительная диаграмма заполнения хранилищ АЭС Украины

Сокращению объема и локализации отработавших ионообменных смол посвящены национальные программы практически всех стран с развитой энергетикой — США, Германии, Франции, России и др. МАГАТЭ разработало специальную программу исследований по обращению с отработанными ионообменными смолами. Методы обращения предусматривают отверждение отработанных ионообменных смол путем включения в различные матрицы с возможным предварительным сокращением объема фиксирующего материала.

Методы отверждения зависят от критериев, предъявляемых к продуктам и условиям окончательного захоронения, химических и физических характеристик отходов, технологического процесса, доступности и стоимости связующих материалов и ингредиентов. Применительно к ионо-

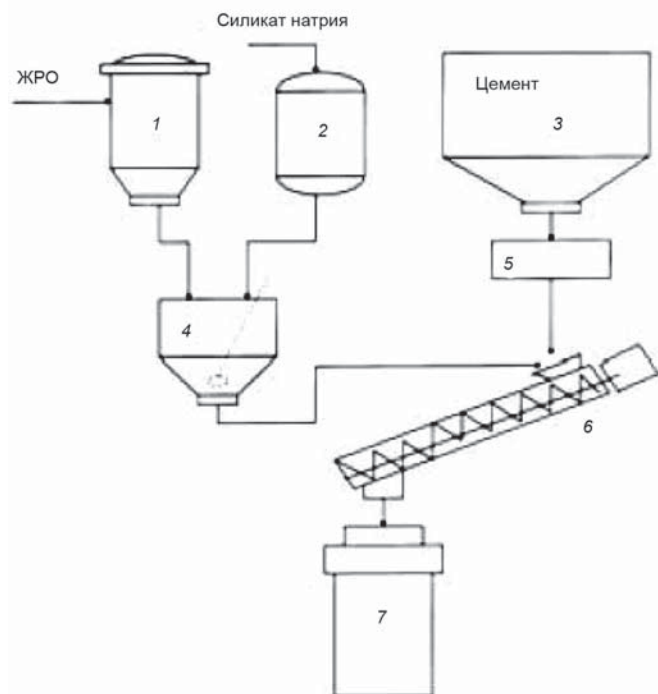


Рис. 2. Схема процесса цементирования радиоактивных отходов с предварительным перемешиванием компонентов:
 1 — резервуар для приема отходов; 2 — резервуар для добавок;
 3 — бункер для цемента; 4 — контактный чан для перемешивания отходов и добавок; 5 — дозатор цемента; 6 — шнековый смеситель; 7 — барабан с цементированными отходами, передаваемый на хранение

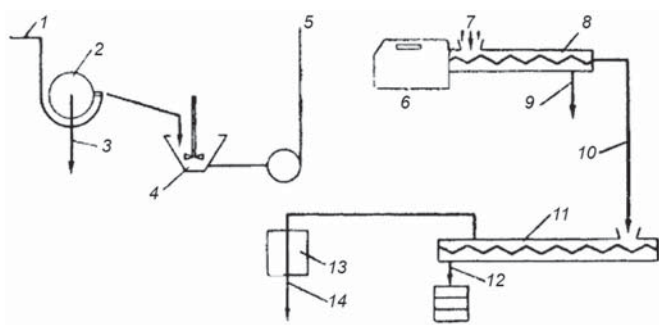


Рис. 3. Схема процесса битумизации радиоактивных отходов:
 1 — шлам, содержащий 90 % воды; 2 — фильтр; 3 — отфильтрованная вода; 4 — емкость с мешалкой; 5 — шлам, содержащий 50 % воды; 6 — подача поверхностно-активных веществ; 7 — битум; 8 — предварительное покрытие шлама битумом; 9 — отделение воды; 10 — битумная масса, содержащая 8 % воды; 11 — сушка; 12 — выход продукта; 13 — конденсатор; 14 — сконденсированная вода

обменным смолам применяются следующие технологии: цементирование; битумизация; термическая обработка; глубокая дезактивация.

Цементирование — один из самых распространенных методов отверждения и кондиционирования радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности. Во многом благодаря доступности и дешевизне технологического оборудования и матричных материалов, негорючести конечного продукта, отсутствию его пластичности, относительной простоте технологических процессов цементирование получило широкое применение при иммобилизации радиоактивных отходов (рис. 2) [10].

Несмотря на большое количество преимуществ, отверждение пульпы отработанных ионообменных смол АЭС с использованием традиционных технологий прямого цементирования значительно увеличивает объемы компаунда (в 6–10 раз), подлежащего хранению или захоронению, что противоречит принципу минимизации РАО и приводит к значительным финансовым затратам при строительстве хранилищ РАО. Данный факт обусловлен включением в цементный компаунд лишь 10–15 % отработанных смол.

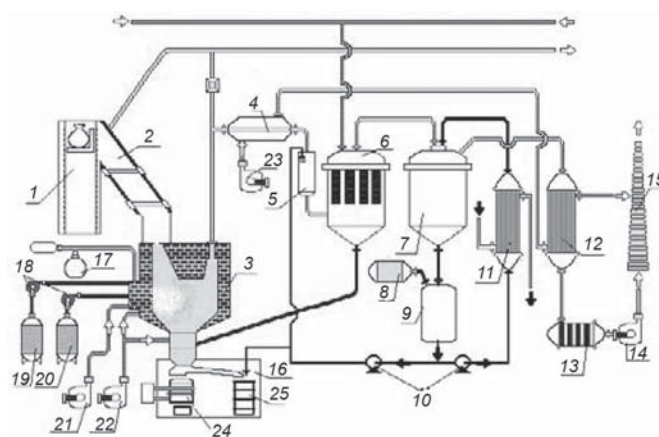
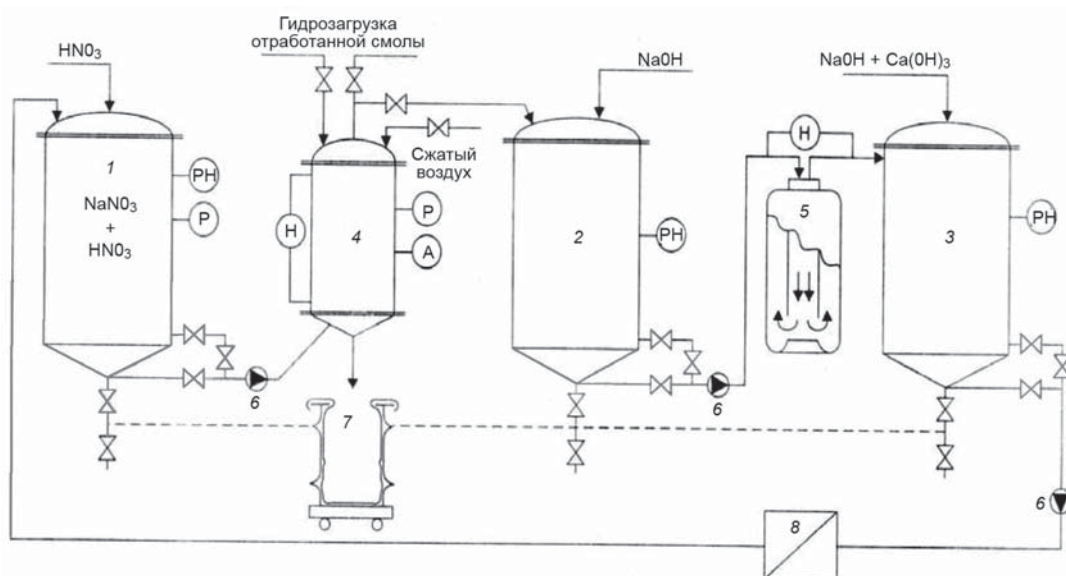


Рис. 4. Колосниковая установка сжигания горючих ЖРО:
 1 — лифт; 2 — узел загрузки ТГРО; 3 — печь; 4, 11, 12 — теплообменники; 5 — испарительный теплообменник; 6 — фильтр грубой очистки МТФ; 7 — скруббер; 8 — емкость раскислителя; 9 — емкость оборотная; 10, 18 — насосы; 13 — фильтр тонкой очистки; 14, 21–23 — вентиляторы; 15 — вентиляционная труба; 16 — узел золоудаления; 17 — система зажигания факела; 19 — топливная емкость; 20 — емкость ЖРО; 24 — узел остекловывания зольного остатка; 25 — узел цементирования зольного остатка

Рис. 5. Технологическая схема стеновой установки по отмывке смол:

1 — емкость отмывочного раствора; 2 — промежуточная емкость; 3 — осадительная емкость; 4 — фильтр для отмывки смол; 5 — фильтр-контейнер; 6 — насосы; 7 — бочка для отмывой смолы; 8 — фильтр



Включение больших объемов ионообменных смол в компаунд приводит к увеличению степени выщелачивания из омоноличенного продукта за счет различных эффектов.

Технология цементирования в настоящий момент реализуется в рамках Интегрированной программы обращения с РАО [11], но, тем не менее, расчеты показывают необходимость в дополнительном сооружении хранилищ для омоноличенных ЖРО.

Битумизация — включение радиоактивных отходов, в основном жидких или «влажных», в битумные материалы, представляющие собой высокомолекулярные смеси углеводородов, получающихся, главным образом, после отгонки легких фракций из природной нефти.

Битумизация отходов используется в ядерной промышленности более 40 лет и применяется во многих странах благодаря высокому гидроизолирующим свойствам битума и термопластичности, позволяющей при нагревании включать компоненты отходов с получением стабильного гомогенного продукта. Кроме того, битум как исходный материал для иммобилизации отходов весьма распространен, доступен и дешев.

Битумизация радиоактивных отходов по сложности технологии и стоимости занимает промежуточное положение между цементированием и термической обработкой, остекловыванием [10]. При битумизации ЖРО происходит испарение воды, поэтому в отличие от цементирования иммобилизация отходов практически не сопровождается увеличением объема иммобилизованных форм отходов; кроме того, его преимуществом является хорошая влагостойкость компаундов (рис. 3).

Но, как и в случае цементирования, данный метод ограничивается включением в битум не более 20–30 % гигроскопических соединений, таких как ионообменные смолы. Тем самым практически он мало применим для ионообменных смол, так как увеличивает объемы ТРО в 3–5 раз. К недостаткам, ограничивающим применение битумизации, можно отнести также горючесть битума (температура воспламенения 400 °С).

Разновидностью битумизации для отверждения (омоноличивания) ионообменных смол является использование *полимерных связующих*, например эпоксидных смол (Франция, Бельгия). Однако стоимость кондициони-

рования 1 м³ смолы этим методом с помощью мобильной установки по данным фирмы ANDRA составляет около 60 тыс. евро.

Термическая обработка — воздействие на отходы высоких температур, приводящих к термолизу и окислению их составляющих. В результате образуется твердый продукт, в котором сконцентрирована подавляющая часть радиоактивных загрязнителей, и большое количество отходящих газов, подлежащих газоочистке перед сбросом в атмосферу.

Сжигание радиоактивных отходов успешно используется много десятилетий. Рассматриваемый метод, особенно популярный в 1970–1980-х годах, получил развитие в современных установках плазменного типа и в комбинированных установках плавления-иммобилизации [10].

На рис. 4 показана двухкамерная печь сжигания радиоактивных отходов ГУП МосНПО «Радон».

Сжигание — наиболее эффективный метод сокращения объемов горючих ЖРО низкого и среднего уровней активности. Коэффициент сокращения объема горючих ЖРО в этом случае составляет от 500 до 1000. Кроме того, термическая переработка переводит отходы в негорючее состояние, что повышает уровень их безопасного хранения и захоронения. Отверждение зольного остатка реализуется включением золы в цементную матрицу или остекловыванием. Но в то же время при применении цементирования высокая выщелачиваемость радионуклидов из матрицы [до 10⁻¹–10⁻² г/(см²·сут)] сильно увеличивает объемы захораниваемых отходов. В результате объемы отходов в конечном итоге сокращаются в 20–100 раз, а соответственно снижаются затраты на хранение РАО.

Несмотря на все перечисленные преимущества, сжигание смол приводит к образованию токсичных и коррозионно-активных продуктов в виде оксидов азота и серы, продуктов неполного термического разложения сополимера стирола и дивинилбензола. Высока вероятность образования диоксинов, что требует применения дорогостоящих установок по очистке газообразных продуктов горения. Поэтому данная технология практически не находит применения для переработки ионообменных смол.

Глубокая дезактивация — регенерация ионообменных смол специально подобранными растворами, обеспечивающими высокую степень элюирования радионуклидов.

Отмытые от радионуклидов смолы направляются на полигоны для промышленных отходов. Регенераты либо отверждаются, либо очищаются от извлеченных радионуклидов на селективных неорганических сорбентах и используются повторно [7].

Основными преимуществами технологии являются пассивная безопасность вторичных РАО и высокая степень сокращения объема вторичных РАО — от 300 до 500 раз в зависимости от исходной активности смол. Технология прошла стендовые и промышленные испытания на Калининской АЭС (рис. 5) [5].

К недостаткам можно отнести большое количество требований к выполнению процесса.

Выводы

Обобщив данные по рассмотренным выше технологиям переработки отработанных ионообменных смол, отметим достоинства и недостатки каждой из них.

Цементирование. Достоинства: доступность; низкие затраты на сооружение установок и их обслуживание; невысокая стоимость расходных материалов; пожаробезопасное состояние отходов; отсутствие пластичности. Недостатки: увеличение объемов отвержденных отходов по сравнению с исходными в 6–10 раз; необходимость тщательного контроля конечного продукта на степень выщелачиваемости; большие затраты на хранение конечного продукта.

Битумизация. Достоинства: низкая стоимость битумов; хорошая влагостойкость компаундов. Недостатки: увеличение в 3–5 раз объемов отвержденных отходов по сравнению с исходными; пожароопасность отходов; большая стоимость переработки; высокие затраты на хранение конечного продукта.

Термическая обработка. Достоинства: уменьшение в 20–100 раз объемов отвержденных отходов по сравнению с исходными; пожаробезопасное состояние отходов; малые затраты на хранение конечного продукта. Недостатки: большие затраты на переработку; необходимость использования установок для обращения со вторичными РАО; образование токсичных и коррозионно-активных продуктов, диоксинов; высокие затраты на сооружение и эксплуатацию установок за счет применения систем газоочистки; большое количество вторичных РАО.

Глубокая дезактивация. Достоинства: отсутствие радиологической активности образующихся отходов; пожаробезопасное состояние отходов; малые затраты на хранение конечного продукта от вторичных РАО. Недостатки: необходимость использования установок для обращения со вторичными РАО; сложность процесса.

Анализ достоинств и недостатков применяемых на сегодняшний момент технологий переработки отработанных ионообменных смол показывает, что оптимальными вариантами с позиций принципа минимизации РАО являются технологии термической обработки и глубокой дезактивации. В то же время с позиций принципа «затраты — польза» несомненное преимущество среди этих двух технологий имеет глубокая дезактивация. Таким образом, в Украине для решения задачи утилизации ионообменных смол необходимо развивать и внедрять технологии дезактивации.

Список литературы

1. Дмитриев С. А. Технологические основы системы управления радиоактивными отходами / Дмитриев С. А., Барин А. С., Батюхнова О. Г. и др. — М.: ГУП Мос НПО Радон, 2007. — 376 с.: ил.
2. Обращение с РАО в Украине: Доклад. — Вена, 2008. — 289 с.
3. Мирошниченко С. Т. Подходы к разработке методики для сравнения специальных дезактивирующих средств / Мирошниченко С. Т., Гавриш В. М., Иванец В. Г. // Науч.-техн. сборник СНУЯЭиП. — 2009. — № 15. — 126 с.
4. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС: Уч. пособие для вузов / М. А. Скачек. — М.: Изд. дом МЭИ, 2007. — 448 с.: ил.
5. Мартынов В. В. Обращение с радиоактивными отходами. — К: Техніка, 1993. — 107 с.
6. Рябчиков Б. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. — М.: ДеЛи принт, 2008. — 516 с.
7. Корчагин Ю. П., Хамьянов Л. П. Кондиционирование отработанных ионообменных смол АЭС методом их глубокой дезактивации // Обращение с радиоактивными отходами: Сб. тезисов 4 (Москва, 26–28 июня 2001 г.). — М.: ЭНИЦ ВНИИАЭС, 2002. — С. 89–93.
8. Сивинцев Ю. В. Минимизация объема отходов низкой удельной активности на АЭС // Атомная техника за рубежом. — 1996. — № 11.
9. Андерссон О. Концентрирование и переработка отходов низкой удельной активности // Атомная техника за рубежом. — 1995. — № 12.
10. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами: Серия учебных курсов, № 27. — Вена: МАГАТЭ, 2005. — 230 с.
11. Интегрированная программа обращения с РАО. — Славутич, 2005. — 642 с.

Надійшла до редакції 28.01.2010.