

Ю. В. Балашевская, В. А. Герлига

Севастопольское отделение научно-технической поддержки ОП НТЦ ГП НАЭК «Энергоатом», г. Севастополь, Украина

Радиоактивные ионообменные смолы. Возможное решение проблемы переработки

Представлена характеристика отработавших ионообменных смол (ИОС) как особого вида радиоактивных отходов. Описаны формы нахождения загрязнений в ИОС.

Приведены общие сведения о механизме ультразвуковой отмывки отработавших смол от загрязнений, а также выведены графические зависимости эффективности ультразвуковой дезактивации отработавших ИОС исследовательского реактора ИР-100 от некоторых параметров проведения процесса.

Ключевые слова: ионообменные смолы (ИОС); атомная электрическая станция (АЭС); радиоактивные отходы (РАО); ультразвуковая дезактивация (УЗД); жидкие радиоактивные отходы (ЖРО).

Ю. В. Балашевська, В. А. Герлига

Радіоактивні іонообмінні смоли. Можливе рішення проблеми переробки

Представлено характеристику відпрацьованих іонообмінних смол (ІОС) як особливого виду радіоактивних відходів. Описано форми знаходження забруднень в ІОС.

Наведено загальні відомості про механізм ультразвукового відмивання відпрацьованих смол від забруднень, а також виведено графічні залежності ефективності ультразвукової дезактивації відпрацьованих ІОС дослідницького реактора ДР-100 від деяких параметрів проведення процесу.

Ключові слова: іонообмінні смоли (ІОС); атомна електрична станція (АЕС); радіоактивні відходи (РАВ); ультразвукова дезактивація (УЗД); рідкі радіоактивні відходи (РРВ).

© Ю. В. Балашевская, В. А. Герлига, 2011

Каждый вид радиоактивных отходов, образующихся в процессе эксплуатации АЭС, предприятий ядерно-топливного цикла, исследовательских лабораторий и медицинских установок, должен быть кондиционирован таким образом, чтобы конечный продукт мог быть подвергнут безопасному длительному хранению.

Среди широкого спектра отходов с различными физико-химическими свойствами особую категорию составляют так называемые проблемные отходы, для которых безопасных, эффективных и экономически целесообразных методов переработки на данный момент не существует. Это, прежде всего, концентраты жидких радиоактивных отходов (ЖРО), специфические отходы Чернобыльской АЭС, радиоактивные илы и отработавшие ионообменные смолы.

Отработавшие ионообменные смолы отечественных АЭС представляют собой гетерогенные отходы, активность которых (порядка 10^6 Бк/л) обусловлена, в основном, изотопами ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{60}Co и ^{90}Sr . Специфика отработавших смол заключается в том, что, в отличие от других видов ЖРО, они не могут быть подвергнуты концентрированию, поэтому большинство известных способов переработки РАО для них или неприменимы, или неэффективны. Решением проблемы может стать их реагентная отмывка до уровня «чистых» отходов с последующим размещением на полигонах промышленных отходов либо, в случае «шадящей» отмывки отработавших смол или их глубокой регенерации до момента наступления истощения фильтра, — возвращение в технологический цикл.

Цель исследования — изучение зависимости эффективности ультразвуковой дезактивации смол от главных параметров проведения процесса и формирование на основе результатов представления о типе загрязнения, что могло бы позволить предотвратить его, а следовательно, продлить срок службы смол.

Результаты исследования. ИОС используются для очистки жидких технологических сред атомных электростанций с целью контроля их химического состава и снижения радиоактивности. Варианты использования различны для реакторов разных типов, но могут быть обобщены следующим образом [1]:

непрерывная очистка теплоносителя (в кипящем реакторе, реакторе с водой под давлением и тяжеловодном реакторе);

очистка конденсата питательной воды (в кипящем реакторе);

управление реактивностью — удаление бора из контура (в тяжеловодном реакторе и реакторе с водой под давлением);

очистка ЖРО различного происхождения;

очистка вод бассейнов выдержки отработавшего ядерного топлива.

Количества отработавших ИОС, образующихся в процессе эксплуатации энергоблоков, различаются на разных АЭС, равно как и удельные активности этого вида отходов. Влияние на скорость образования отработавших смол оказывают, прежде всего, тип реактора и его номинальная мощность, а также форма применения ИОС (в виде зерен или порошка) и условия эксплуатации энергоблока.

Радиоизотопный состав отработавших смол и их удельная активность также зависят от многих факторов, например от количества твэлов с неплотными оболочками и от времени, когда определялась активность.

В системах, где регенерация ионообменных фильтров не предусмотрена, в конце своего срока эксплуатации ИОС выгружаются из фильтра в емкости для хранения в виде пульпы. Срок эксплуатации смол не всегда совпадает с истощением их обменной емкости; чаще всего необходимость в свежей засыпке возникает из-за большого перепада давлений в системе, обусловленного забиванием фильтра нерастворимыми примесями, или из-за высокой удельной активности смол. Загрязнение смол определяется путем отбора проб. Далее ионообменные смолы направляются на хранение в емкостях ЖРО под слоем воды.

Хранение отработавших ионообменных смол представляет собой большую проблему для атомных электростанций во всем мире, поскольку с течением времени вследствие выделения тепла при распаде накопившихся радионуклидов они претерпевают химические изменения, такие, как деградация функциональных групп и матрицы. Особо опасны аниониты в нитратной форме, поскольку их деградация является экзотермическим процессом и в случае затруднения отвода тепла может проявиться в виде бурной реакции [2]. Поэтому переработка смол необходима для обеспечения их безопасного длительного хранения.

Реагентная отмывка, или дезактивация, — наиболее простой способ утилизации смол, так как после отмывки они переходят в категорию «чистых» отходов, а дезактивационный раствор легко поддается переработке любым методом, применяемым для кондиционирования ЖРО. В основном для этого используют метод селективной сорбции на неорганических сорбентах [3]–[6].

Выбор метода и технологии дезактивации определяется характером и механизмом радиоактивного загрязнения. Применительно к ИОС, образованным в результате эксплуатации реакторов типа ВВЭР (PWR), можно выделить следующие формы загрязнений:

радионуклиды, задержанные ИОС в результате ионно-обмена;

радионуклиды, задержанные ИОС в результате адсорбции, т. е. находящиеся во внутриводной воде или на поверхности зерен ИОС в виде пленки или рыхлых отложений, а также заполняющие трещины;

биологически связанные радионуклиды.

В результате очистки технологических сред ионообменными смолами задерживаются продукты деления ($^{134}, ^{137}\text{Cs}$, ^{90}Sr) и радионуклиды коррозионной группы ($^{58,60}\text{Co}$, ^{54}Mn , ^{65}Zn). Установлено, что радионуклиды коррозионной группы склонны образовывать отложения и в основном находятся в осадке [7], поэтому данные загрязнения носят характер отложений. Напротив, радиоактивный цезий в технологических средах находится в водорастворимой форме, поэтому он извлекается из водных растворов в результате стехиометрического обмена на подвижные ионы.

Около 10 % радиоактивного стронция сорбируется на взвешках и поверхностях, однако, обладая высокой миграционной способностью, он постепенно переходит в раствор и задерживается ИОС по тому же принципу, что и радиоцезий.

Интересной формой нахождения радионуклидов в отработавших смолах являются биологически связанные нуклиды — аккумулярованные клетками бактерий.

Для интенсификации различных технологических процессов, в том числе для очистки поверхностей от загрязнений, широко применяется ультразвук [8]–[10]. Подчиняясь общим закономерностям, присущим всем звуковым ко-

лебаниям, ультразвук в то же время является носителем высоких энергий, что обуславливает возникновение в их поле различных нелинейных эффектов.

Важнейшая особенность ультразвука — способность инициировать кавитацию в жидкости, которая, собственно, и является основной составляющей процесса ультразвуковой дезактивации за счет улучшения диффузионных процессов, ускорения химических реакций, эмульгирования, диспергирования, эрозии твердых поверхностей и разрушения микроорганизмов [11]. Последнее особенно важно при дезактивации объектов, загрязненных радионуклидами в биологически связанной форме, и, следовательно, прочно связанными с поверхностью.

Кавитация заключается в разрыве сплошной жидкой среды и образовании пульсирующих каверн (пустот, пузырьков), наполненных парами жидкости или газом. В фазе сжатия часть этих пустот схлопывается, приводя к возникновению ударной волны, из-за которой имеют место различные механизмы дезактивации.

Ультразвуковая дезактивация (УЗД) является процессом отмывки загрязненных объектов от радионуклидов в поле звука с частотой не ниже 20 кГц. Казалось бы, применительно к ионообменным смолам она должна представлять собой стехиометрический обмен противоионами между дезактивационным раствором и ИОС. Однако УЗД ИОС является более сложным процессом. Помимо взаимодействия противоионов, удаление радионуклидов здесь происходит в результате следующих явлений:

а) разрушения поверхностных пленок. Пленочные загрязнения сжимаются и растягиваются в такт осциллирующим кавернам; кавитационные пузырьки, прилипшие к ее поверхности с внутренней стороны, вызывают отслоение пленки с поверхности зерна ионита. Если же такой пузырек схлопывается, ударная волна приводит к ее разрушению [12], [13];

б) растворения поверхностных пленок, которое происходит в большей степени за счет химически активных компонентов дезактивационной смеси, нежели за счет образования радикалов при сонолизе воды. Определенную роль в этом процессе играют также акустические течения вблизи поверхности пленки;

в) раскрытия пор ионита. Под действием чередующихся фаз сжатия и разрежения пульсируют и сами зерна ионообменных смол. Это приводит к растягиванию полимерного каркаса ионитов в такт пульсации кавитационных пузырьков, а также расширению их пор и трещин, в результате чего увеличивается площадь контакта смол с дезактивационным раствором;

г) ускорения массопереноса. Попеременное сжатие-растяжение полистирол-дивинилбензолного сополимера стимулирует движение дезактивационного раствора в порах ионита и удаление внутриводной воды из зерен. Под действием акустических течений происходит активное перемешивание дезактивируемой системы, чем обеспечивается постоянный подвод свежих порций дезактивационного раствора к поверхности зерен ИОС и отвод извлеченных радионуклидов в толщу раствора;

д) трения зерен. При колебании зерен происходит их взаимное столкновение, а также столкновение с агломератами загрязнений, в результате чего, во-первых, поверхности зерен очищаются от отложений и, во-вторых, измельчаются крупные комки загрязнений;

е) разрушения микроорганизмов, связывающих радионуклиды.

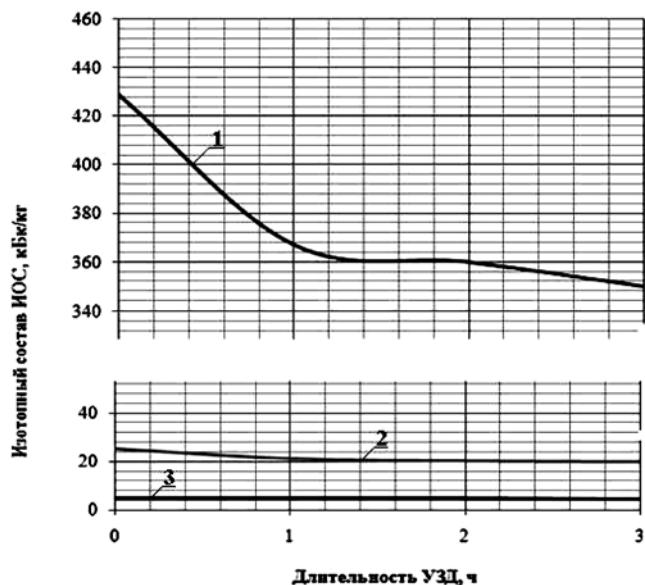


Рис. 1. Изменение изотопного состава ИОС при дезактивации дистиллированной водой в поле УЗ: 1 – ^{137}Cs ; 2 – ^{65}Zn ; 3 – ^{60}Co

Вода сама по себе не обладает очищающими свойствами, поэтому для дезактивации любых поверхностей используются растворы различных веществ (в основном, водные), способных взаимодействовать с загрязнениями.

Несмотря на то что облучение обычной воды ультразвуком приводит к образованию в ней активных ОН-радикалов, рекомбинирующих с образованием довольно сильного окислителя — перекиси водорода, исследования авторов показали, что этого все же недостаточно для отмывки смол от радионуклидов в сколь-нибудь значительной степени (рис. 1). В эксперименте применялся ультразвук частотой 24 кГц и мощностью 0,3 кВт.

Отметим, что раствор для отмывки ионообменных смол должен, во-первых, удалять радиоактивные загрязнения всех типов и переводить их в раствор; во-вторых, иметь состав, позволяющий производить его последующую утилизацию как ЖРО; в-третьих, если планируется дальнейшее использование очищенных ИОС, не оказывать разрушающего действия на смолы.

Авторами испытан ряд рецептов, используемых для дезактивации, обеззараживания и травления различных типов поверхностей. В качестве дезактивируемых ИОС для данного эксперимента (как и для всех последующих) были использованы отработавшие ионообменные смолы (КУ-2-8 и АВ-17-8) из хранилища твердых РАО исследовательского реактора ИР-100 при Севастопольском национальном университете ядерной энергии и промышленности. Для ультразвуковой обработки использовался лабораторный ультразвуковой деструктор с подведенной электрической мощностью 1800 Вт, создающий ультразвук с частотой 20 кГц. Данная частота достаточна для дезактивации, поскольку для удаления прочно связанных с поверхностью загрязнений основное значение имеет мощность ультразвука, так как именно она определяет эрозионную активность кавитации. Согласно экспериментальным данным, указанным в [13], в интервале частот 15–35 кГц степень очистки ионитов от загрязнений зависит от срока эксплуатации материала и его типа и практически не зависит от увеличения частоты.

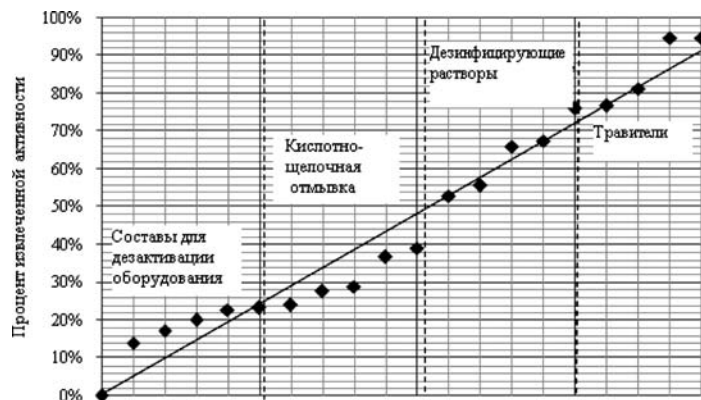


Рис. 2. Результаты отмывки отработавших ионообменных смол дезактивационными растворами различного состава

Результаты очистки представлены на рис. 2, из которого можно заключить, что традиционные дезактивирующие составы, применяющиеся на АЭС для отмывки от радионуклидов различных поверхностей (растворы комплексообразователей, ПАВ) неэффективны для дезактивации отработавших смол. Обычная регенерация смол (кислотно-щелочная отмывка) также малоэффективна, что свидетельствует о том, что более половины загрязнений накапливается в смолах не по механизму ионного обмена.

Примечательно, что отмывка катионита 5 %-ми растворами азотной и серной кислот не дала удовлетворительных результатов, что может говорить о преимущественно биологическом или адсорбционном характере загрязнения. В пользу первого предположения свидетельствуют также положительные результаты отмывки ионообменных смол обеззараживающими растворами.

Несмотря на то что травление ионообменных смол и дает высокую степень извлечения радионуклидов, оно приводит к их частичной химической деструкции. Поэтому травление допустимо только в том случае, если повторного использования смол не предвидится.

Говоря о концентрации дезактивационного раствора, нельзя не отметить ее прямого влияния на эффективность дезактивации. На рис. 3 представлена зависимость извлеченной активности от концентраций активных компонентов одного из испытанных дезактивационных составов (смесь Na_2SO_4 и H_2SO_4). По характеру кривой можно установить, что снижение концентрации компонентов даже в два раза приводит к заметному ухудшению извлечения радионуклидов из ИОС, а эффективность дезактивации в большей степени зависит от концентрации сульфата натрия. Применение более концентрированных растворов,

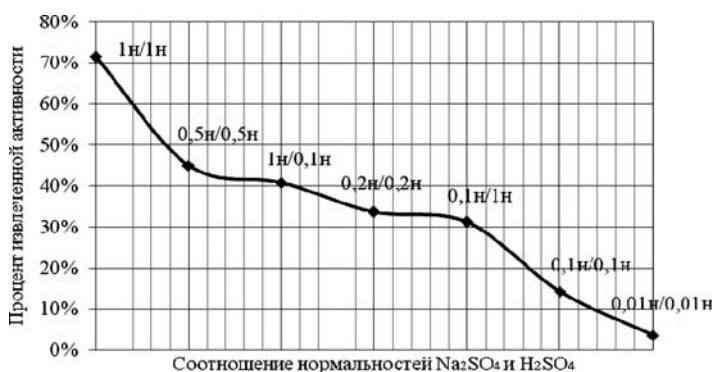


Рис. 3. Зависимость извлеченной активности из ИОС от концентрации дезраствора

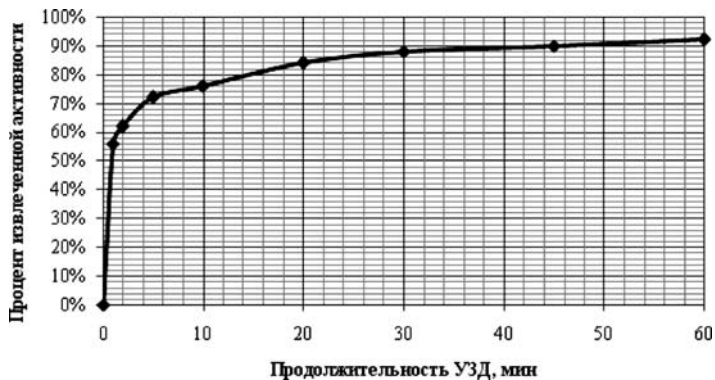


Рис. 4. Зависимость извлеченной активности из ИОС от продолжительности ультразвуковой обработки

во-первых, отрицательно скажется на свойствах очищенных смол и, во-вторых, затруднит утилизацию отработавших дезактивационных растворов.

Наличие мелких твердых частиц в дезрастворе в значительной степени повышает эффективность дезактивации больших поверхностей. При ультразвуковой дезактивации ИОС наличие абразивных частиц может играть двоякую роль. Из проведенных экспериментальных исследований следует, что абразивы могут не только не повышать, но и понижать эффективность дезактивации. По-видимому, это связано с размерами частиц: чем они меньше, тем эффективнее ультразвуковая дезактивация.

Экспериментально установлено, что основная доля активности (около 85 %) удаляется из смол в течение первых 20 мин ультразвуковой обработки (рис. 4). Увеличив продолжительность ультразвуковой обработки до 1 ч, можно извлечь до 90 % радионуклидов и более, однако, с точки зрения энергозатрат, данный процесс нецелесообразен.

Таким образом, правильный набор параметров ультразвуковой обработки ионообменных смол, сформированный на основе изучения характера их поведения, позволит извлечь значительную долю радионуклидов из загрязненных ионообменных смол.

Выводы

1. Реализация данного способа позволит перевести ИОС из категории среднеактивных отходов в категорию «чистых» и разместить их на полигонах промышленных отходов.

2. Предварительные исследования УЗД показали, что эффективность процесса в наибольшей степени зависит от продолжительности ультразвуковой обработки пробы и количества дезактивационного раствора.

3. Результаты, полученные при дезактивации отработавших ИОС исследовательского реактора, подтверждают состоятельность данного способа дезактивации. Для определения применимости его для отработавших ИОС АЭС и внесения возможных коррективов в методику необходимо проведение экспериментов с указанным материалом.

4. Окончательная технология очистки радиоактивных ИОС может быть сформирована после подбора наиболее качественного сорбента для извлечения радионуклидов из отработавших дезактивационных растворов.

Список литературы

1. IAEA — TECDOC-238. Management of Spent Ion-Exchange Resins from Nuclear Power Plants // Vienna: IAEA. — 1981. — P. 73.
2. Зачиняев Г. М., Назин Е. Р., Бартечев С. А. Радиационно-химическая устойчивость анионитов и безопасность сорбционных процессов в азотнокислых средах // Радиохимия. — 2001. — Т. 43, № 3. — С. 257–260.
3. Никифоров А. С., Кулиниченко В. В., Жихарев М. И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — С. 184.
4. Ключников А. А., Пазухин Э. М., Шигера Ю. М., Шигера В. Ю. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними. — К.: Ин-т проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2005. — С. 487.
5. Скачек М. А. Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС: Уч. пос. для вузов. — М.: Изд. дом МЭИ, 2007. — С. 448.
6. Годфри У. Л., Хансон Г. Л., Смит П. У. Обработка и хранение радиоактивных отходов низкой и средней удельной активности в Ханфорде. — М., 1972. — С. 46.
7. Амелогова Н. И., Симановский Ю. М., Трапезников А. А. Дезактивация в ядерной энергетике. — М.: Энергоиздат, 1982. — С. 247.
8. Агранат Б. А., Дубовин М. Н., Хавский Н. Н., Эскин Г. И. Основы физики и техники ультразвука. — М.: Высш. шк., 1987. — С. 352.
9. Пирсол И. Кавитация. — М.: Мир, 1975. — С. 95.
10. Бергман Л. Ультразвук и его применение в науке и технике. — М., Изд-во иностр. лит-ры, 1957. — С. 726.
11. Timothy J. M., John P. L. Applied Sonochemistry: Uses of Ultrasound in Chemistry and Processing. — Coventry: Wiley-VCH., — 2002. — P. 314.
12. Келлер О. К., Кратыш Г. С., Лубянский Г. Д. Ультразвуковая очистка. — Л.: Машиностроение, 1977.
13. Блякман Л. М., Пономарев В. Г., Смирнова Н. Л. Очистка фильтрующих материалов. — М.: Энергоатомиздат, 1992. — С. 144.

Надійшла до редакції 14.07.2011.