

УДК 621.039.7

## **Отработанные ионообменные смолы и анализ возможных отечественных технологий для их переработки**

***Фролова Г.С., студент***

*Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана  
кафедра «Экология и промышленная безопасность»*

*Научный руководитель: Строкин А.А., к.т.н., доцент  
Россия, 105005, г. Москва, МГТУ им. Н.Э. Баумана  
кафедра «Экология и промышленная безопасность»*

[e9@bmstu.ru](mailto:e9@bmstu.ru)

Эксплуатация АЭС неизменно сопровождается производством значительных объемов различных видов РАО. Среди всех видов РАО, выделим отработанные ионообменные смолы (ОИОС). В настоящее время ОИОС не подвергаются какой-либо переработке и в виде пульпы собираются на хранение в металлические емкости – хранилища жидких радиоактивных отходов (РАО).

Ионообменные смолы применяются для очистки теплоносителя первого контура реакторов от радионуклидов на всех АЭС с водяным охлаждением. Это осуществляется посредством непрерывного отбора определенного объема теплоносителя из главного контура и его пропуска через серию охладителей, фильтров и слоев ионообменных смол [1].

Так как до настоящего времени ОИОС перед отправкой в хранилище, как правило, не подвергались какой-либо переработке и их объёмы как у нас, так и за рубежом достигли значительных величин и продолжают увеличиваться, возникла неотложная задача по разработке технологий для их переработки с целью уменьшения их физического объёма при обеспечении надёжного и безопасного хранения. Следует также отметить, что ОИОС относятся к жидким РАО низкого уровня активности, поэтому в настоящей работе предварительно рассмотрим уже существующие в промышленности технологии переработки других типов жидких и «влажных» отходов низкой и средней активности с целью использования их элементов для переработки ОИОС. Одной из таких весьма распространённых технологий является цементирование [2].

**Цементирование** — это метод отверждения и кондиционирования (термин переработки отходов в атомной промышленности) жидких отходов низкого и среднего

уровня радиоактивности. Во многом благодаря доступности и дешевизне технологического оборудования и матричных материалов, негорючести конечного продукта, отсутствию его пластичности, относительной простоте технологических процессов цементирования получило широкое применение при иммобилизации радиоактивных отходов. Одна из схем процесса цементирования показана на рис.1.

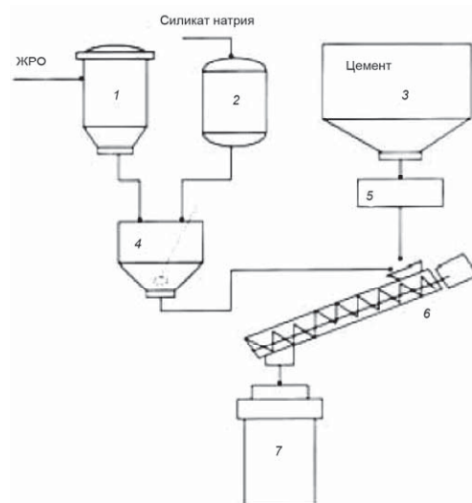


Рис. 1. Схема процесса цементирования радиоактивных отходов с предварительным перемешиванием компонентов:

- 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

Из рисунка хорошо видна цепочка необходимого технологического оборудования. Несмотря на большое количество преимуществ, отверждение пульп отработанных ионообменных смол АЭС с использованием традиционных технологий прямого цементирования всё же значительно увеличивает объемы итогового 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. Включение больших объёмов 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, но, тем не менее, расчеты показывают необходимость в дополнительном сооружении хранилищ для омоноличенных ЖРО [5].

Второй метод – битумизация [3]. **Битуминизация** — это 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 высоким 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. 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. Технологическая цепочка процесса битуминизации показана на рис. 2.

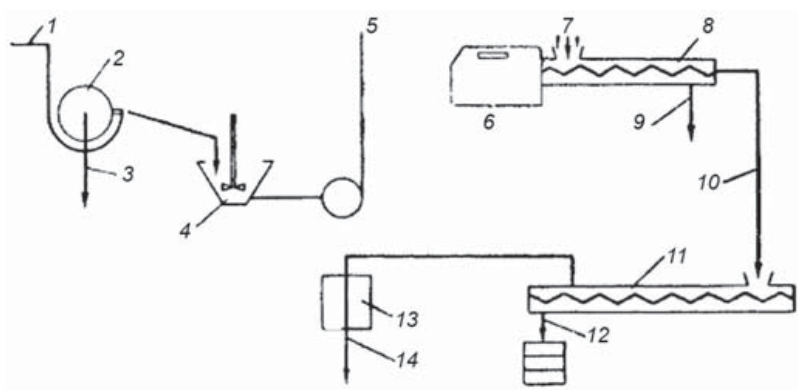


Рис. 2. Схема процесса битумизации радиоактивных отходов:

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

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 объёмы ТРО в 3...5 раз. Кроме того, к существенным недостаткам, ограничивающим применение битумизации, можно отнести также горючесть битума (температура

воспламенения 400 °С). Разновидностью битумизации для отверждения (омоноличивания) ионообменных смол и в то же время с точки зрения горючести её альтернативой является возможное использование *полимерных связующих*, например эпоксидных смол (Франция, Бельгия) [3].

Распространённой технологией является также **Термическая обработка** [3], т.е. 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 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.

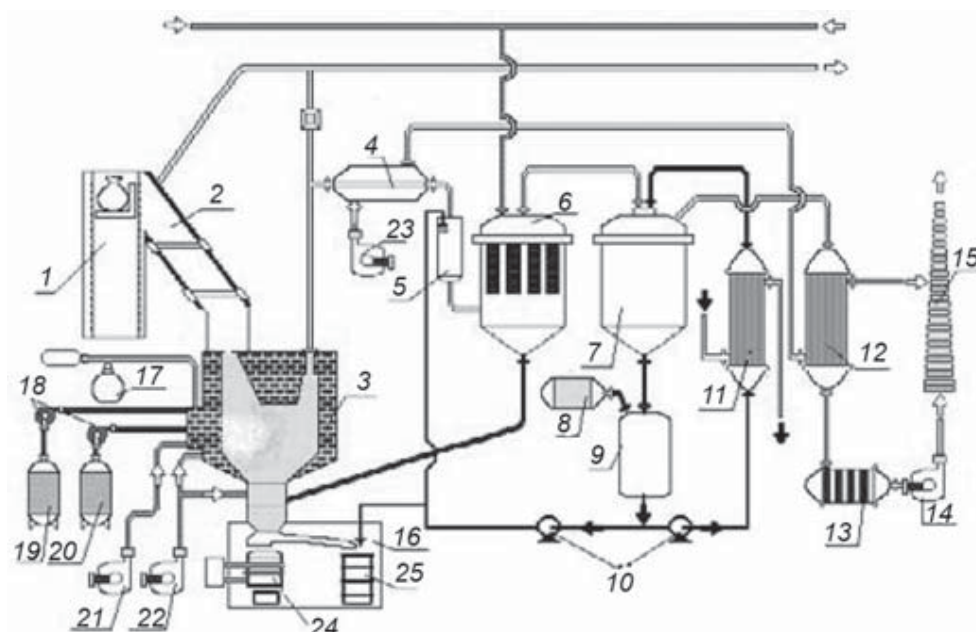


Рис. 3. Колосниковая установка сжигания горючих ЖРО:

- 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 обратная; 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 ЖГРО; 24 — узел остекловывания зольного остатка;  
 25 — узел цементирувания зольного остатка

На рис. 3 показана двухкамерная печь сжигания радиоактивных отходов ГУП МосНПО “Радон”[3]. 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 [ $10^{-1} \dots 10^{-2} \text{ г}/(\text{см}^2 \text{ сут})$ ] сильно увеличивает объемы отходов, подлежащих захоронению [4]. В результате объемы отходов в конечном итоге сокращаются лишь в 20...100 раз. Однако, 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 уже по очистке газообразных продуктов горения. Поэтому данную технологию не следует рекомендовать 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[3].

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 проходит стендовые и промышленные испытания.[5]. Схема её представлена на рис.4.

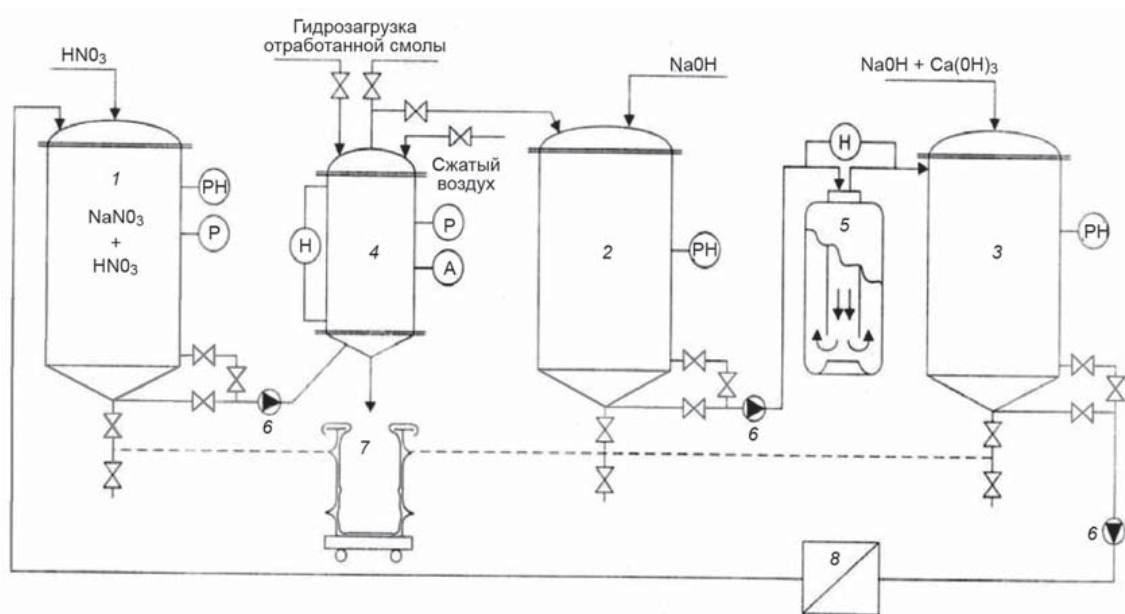


Рис. 4. Технологическая схема стендовой установки по отмывке смол:

1 — емкость отмывочного раствора; 2 — промежуточная емкость;

3 — осадительная емкость; 4 — фильтр для отмывки смол;

5 — фильтрконтейнер; 6 — насосы; 7 — бочка для отмытой смолы; 8 — фильтр

К недостаткам данной технологии можно отнести сложность технологической схемы и жёсткие требования к режимам, обеспечивающим качество технологического процесса.

Достоинства и недостатки рассмотренных выше технологий в обобщённом виде представлены в ниже приведённой таблице.

| Вид метода     | Доступность метода                                     | Свойства конечного продукта (гидроизолирующие свойства, пожаробезопасность) | Объем итогового продукта |
|----------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------|
| Цементирование | Доступен, дешевизна оборудования, расходных материалов | Пожаробезопасное состояние, отсутствие пластичности                         | Увеличение в 6...10 раз  |
| Битумизация    | Доступен                                               | Горючесть битума приводит к пожароопасному состоянию                        | Увеличение в 3...5 раз   |

|                          |                                                                                              |                 |                              |
|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|------------------------------|
| Термическая<br>обработка | Труднодоступен,<br>высокие затраты на<br>переработку<br>вторичный РАО                        | Пожаробезопасен | Уменьшение в 20-<br>100 раз  |
| Глубокая<br>дезактивация | Труднодоступен,<br>сложность<br>технологической<br>схемы, жесткие<br>требования к<br>режимам | Пожаробезопасен | Уменьшение в 300-<br>500 раз |

В качестве выводов по настоящей работе, в которой рассматривались в основном отечественные технологии, можно отметить следующие моменты:

ОИОС до настоящего времени практически не перерабатывались, в связи с чем опыт по их обращению-переработке почти отсутствует.

Наиболее близкая к задаче существующая отечественная технология по отмывке смол имеет ряд существенных недостатков. К ним относятся, прежде всего, наличие вторичных РАО, требующих разработки своих дополнительных технологий обращения, что значительно удорожает этот метод, а также сложность самих процессов технологической цепочки с жёсткими требованиями, предъявляемыми к ним.

Таким образом, задача по переработке ОИОС, являясь в настоящее время весьма актуальной, требует своей дальнейшей разработки. Ведь в конечном счете, именно безопасность энергетических блоков атомных станций, а не конечная эффективность их эксплуатации представляет собой наибольший интерес для широкой общественности.[6].

### Список литературы

1. Тураев Н.С., Жерин И.И., Химия и технология урана / под общ. ред. Н.С Тураева. М.: Издательский дом «Руда и Металлы», 2006. 396 с.
2. Акатов А.А., Коряковский Ю.С., Атомные электростанции и биосфера / под общ. ред. А.А Акатова. М.: Центр содействия социально-экологическим инициативам атомной отрасли, 2010. 32 с.
3. NS-G-2.7 Радиационная защита и обращение с радиоактивными отходами при эксплуатации атомных электростанций. Руководство. Вена: МАГАТЭ, 2005. 92 с.

4. SSR-5 Захоронение радиоактивных отходов. Конкретные требования безопасности. Вена: МАГАТЭ, 2011. 104 с.
5. Корчагин Ю.П., Хамьянов Л.П. Кондиционирование отработанных ионообменных смол АЭС методом их глубокой дезактивации // Обращение с радиоактивными отходами. 2002. № 4. С. 89-93.
6. Антонов А.В., Ершов Г.А., Морозова О.И. Повышение экономической эффективности эксплуатации энергетических блоков атомных станций с учетом обеспечения безопасности // Безопасность в техносфере. 2014. Т. 3. № 4. С. 67-72