

3. Vlasova I., Petrov V., Kuzmenkova N. e.a. Sorption of radionuclides on the rocks of the exocontact zone of Nizhnekansky granitoid massif. — MRS Advances, 2016, v. 1, № 61, p. 4061—4067.
4. Винокуров С.Е., Куликова С.А. Магний-калий-фосфатная матрица для отверждения радиоактивных отходов: от научных исследований до практического использования в России. — Хим. промышленность сегодня, 2019, № 3, с. 34—39.
5. Коневник Ю.В., Захарова Е.В., Мартынов К.В. и др. Влияние температуры на сорбционные свойства горных пород Нижнеканского массива. — Радиохимия, 2017, т. 59, № 3, с. 274—279.
6. Konevnik Y.V., Zakharova E.V., Shiryaev A.A. e.a. Mineral-specific heterogeneous neptunium sorption onto geological repository rocks in oxic and anoxic conditions and various temperatures. — Chem. Geology, 2020, v. 545, p. 119654.
7. Kulikova S.A., Belova K.Y., Frolova A.V. e.a. The use of dolomite to produce a magnesium potassium phosphate matrix for radioactive waste conditioning. — Energies, 2023, v. 16, № 14, p. 5513.
8. Lee J., Park S., Jeon E. e.a. Selective and irreversible adsorption mechanism of cesium on illite. — Appl. Geochem., 2017, v. 85, p. 188—193.
9. Yang S., Han C., Wang X. e.a. Characteristics of cesium ion sorption from aqueous solution on bentonite- and carbon nanotube-based composites. — J. Hazard. Mater., 2014, v. 274, p. 46—52.
10. Tsai S., Wang T., Li M. e.a. Cesium adsorption and distribution onto crushed granite under different physicochemical conditions. — Ibid., 2009, v. 161, № 2—3, p. 854—861.
11. Liu C., Zachara J., Qafoku O. e.a. Effect of temperature on Cs⁺ sorption and desorption in subsurface sediments at the Hanford Site, USA. — Environ. Sci. Technol., 2003, v. 37, № 12, p. 2640—2645.
12. Romanchuk A.Y., Kalmykov S.N., Kersting A.B. e.a. Behavior of plutonium in the environment. — Rus. Chem. Rev., 2016, v. 85, № 9, p. 995—1010.
13. Zuo R., Teng Y., Wang J. e.a. Factors influencing plutonium sorption in shale media. — Radiochim. Acta, 2010, v. 98, № 1, p. 27—34.
14. Estes S., Powell B. Enthalpy of uranium adsorption onto hematite. — Environ. Sci. Technol., 2020, v. 54, № 23, p. 15004—15012.
15. Egorova T.B., Romanchuk A.Yu., Yapaskurt V.O. e.a. Neptunium behavior in conditions of deep stratum-collector of liquid radioactive waste. — Appl. Geochem., 2022, v. 147, № 70, p. 105487.

Поступила в Редакцию 8.11.23

УДК 621.039.714

ОБОСНОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ МЕТОДОМ ВКЛЮЧЕНИЯ В ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ

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

e-mail: eeostashkina@radon.ru

Ионообменные смолы используются в качестве сорбентов для очистки жидких сред (теплоносителя) ядерных энергетических установок от растворенных примесей. После исчерпания обменной емкости отработанные смолы направляют на хранение. Известные в мировой практике способы обращения с ними в отечественной атомной отрасли находятся на разных стадиях лабораторной и опытно-промышленной проработки [1, 2]. Для обоснования выбора технологий обращения необходимо их сравнение с учетом условий промышленного применения. Параметрами сравнительной оценки технологий были выбраны производительность, удельная активность конечного продукта, наличие сертифицированного контейнера для его размещения, а также соответствие конечного продукта нормативным требованиям. По результатам выбора оптимальной технологии обезвоживания и включения отработанных смол в полимерное

связующее разработана и изготовлена опытно-промышленная установка, выполнена опытно-промышленная переработка и подтверждено соответствие полученного полимерного композита нормативным требованиям.

Исследование и выбор технологии кондиционирования отработанных смол. Выбор технологий для исследования смол обусловлен требованиями НП-019—15, согласно которым они относятся к категории жидких радиоактивных отходов и должны быть отверждены методами цементирования, битумирования, остекловывания и др. [3]. Содержание свободной жидкости в упаковке радиоактивных отходов не должно превышать 3%.

В ФГУП «РАДОН» проведено лабораторное и опытно-промышленное исследование кондиционирования отработанных смол методами обезвоживания, сушки, пиролиза, сверхкритического водного окисления, цементирования и

включения в полимерное связующее с моделированием условий промышленного применения [4].

Обезвоживание заключается в удалении свободной (несвязанной) жидкости и осуществляется физическими методами. Исследования процесса в лабораторных условиях проводили методом вакуумирования. Сушку осуществляли тепловым методом с использованием нагретого воздуха в сушилке колоночного типа, влажность после обезвоживания или сушки определяли высушиванием до постоянной массы при 80 °С, что исключает термодеструкцию смолы. Время сушки пробы массой менее 0,5 кг в зависимости от температуры составляло 5—13 ч, что свидетельствует о низкой производительности процесса. В результате сушки объем смол уменьшается до 50% первоначального, соответственно увеличивалась удельная активность конечного продукта. При попадании влаги высушенные смолы набухают и достигают первоначального объема. Измеренное при этом давление набухания достигало 0,6 МПа для смол влажностью 20% по массе и до 1,56 МПа с влажностью 7% по массе, что могло нарушить целостность контейнеров с хранящимися высушенными смолами при попадании влаги.

Процесс пиролиза исследовали путем термообработки смол в условиях недостатка кислорода при температуре 100—800 °С. Унос продуктов деструкции ионогенных групп матрицы (соединений серы, хлора и азота) и радионуклидов определяли путем дожигания остатка после пиролиза в кислороде над поглотительной жидкостью, ее хроматографического анализа и вычисления процента уноса по сравнению с контрольной пробой. Унос серы, хлора и азота составлял ~100% при 600 °С. В газовой фазе эти элементы могут содержаться в виде оксидов серы и азота, а также хлористого водорода, оказывающих агрессивное воздействие на оборудование. Унос радионуклидов при этой температуре в зависимости от времени составлял 3—18%. Значительный унос свидетельствует о повышении требований к системе газоочистки и увеличении количества вторичных отходов при ее эксплуатации [1]. Почти четырехкратный коэффициент сокращения массы при пиролизе приводит к значительному увеличению удельной активности конечного продукта.

Сверхкритическое водное окисление отработанных смол исследовали на опытно-промышленной установке, состоящей из следующих узлов: приема и измельчения, приготовления суспензии, подготовки сжатого воздуха, реактора, модуля микрофльтрации и системы газоочистки. В ходе испытаний оценивали работоспособность и эффективность работы каждого узла. Степень окисления рассчитывали по изменению химического потребления кислорода проб конденсата по сравнению с исходной смолой.

Испытания показали работоспособность установки, отсутствие выбросов вредных химических веществ, выявили такие недостатки технологии, как сложность оборудования и высокая энергоемкость процесса. Поскольку на переработку этим методом направляется пульпа с содержанием отработанных смол 10—20%, а ее объем равен объему получаемого конечного продукта, общее количество отходов увеличивается. Для передачи конечного продукта на хранение/захоронение требуется кондиционирование [5].

Включение отработанных смол в цементный компаунд исследовали путем испытания образцов с количеством включенных обезвоженных смол 5—15% по массе по сухому веществу на соответствие требованиям НП-019—15. Результаты испытаний показали, что по устойчивости к термическим циклам оптимальным параметрам соответствуют образцы с количеством включенных отработанных смол 5% по массе по сухому веществу.

На первоначальном этапе исследования кондиционирования методом обезвоживания и включения в полимерное связующее подбирали состав эпоксидного компаунда, варьируя его вязкость, соотношение компонентов, процент включения смол и их влажность. Предварительную оценку качества проводили по времени отверждения компаунда, прочности и водостойкости. Оптимальными параметрами для получения матрицы требуемого качества определены массовое соотношение эпоксидной смолы и отвердителя 0,5—0,8 и количество включаемых обезвоженных смол до 55—60% по массе. Объем конечного продукта равен исходному объему кондиционируемых обезвоженных отработанных смол.

Для получения полимерного компаунда в промышленных условиях в качестве наиболее

технологически приемлемого был выбран метод пропитки. Требованиями к оборудованию и конечному продукту при его реализации обусловлено соблюдение таких параметров, как давление при пропитке не более 0,25 МПа и время пропитки, не превышающее время желатинизации полимерного компаунда 1 ч. Испытание пропитки проводили на лабораторной установке путем подачи полимерного связующего снизу вверх в колонку, заполненную смолой, высота которой равна высоте планируемого к использованию контейнера (КМЗ, НЗК). Пропитку проводили до появления полимерного связующего на выходе из колонки при контроле давления в системе. Оптимальное давление и время пропитки обеспечивалось при использовании модифицированных эпоксидных смол марки ЭТАЛ-247SL с низкой вязкостью, незначительным тепловыделением и длительным временем желатинизации (более 1 ч).

Для выбора способа кондиционирования был проведен сравнительный анализ технологий (табл. 1).

По результатам сравнительного анализа приемлемыми технологиями кондиционирования можно считать цементирование, обезвоживание и включение в полимерное связующее, преимуществом последней является высокая степень включения смол в компаунд. Поэтому обезвоживание и включение в полимерное связующее выбраны для дальнейшей проработки.

Разработка технологии и опытно-промышленное кондиционирование методом обезвоживания и включения в полимерное связующее. На основании разработанной технологической схемы изготовлена опытно-

промышленная установка обезвоживания и включения отработанных смол в полимерное связующее, реализующая следующие технологические операции: подача с помощью монжуса и сгущение пульпы в дозаторе, заполнение контейнера сгущенной пульпой из дозатора сжатым воздухом, обезвоживание в контейнере вакуумированием, пропитка в контейнере полимерным связующим [6].

Обезвоживание и пропитка смолы полимерным связующим осуществляются внутри контейнеров, разработанных на базе сертифицированных упаковок (КМЗ-РАДОН-ИОС и НЗК-150-1,5П со вставкой) и оснащенных верхней и нижней перегородками с сетками. При заполнении контейнера пульпа подается в пространство между перегородками, где обезвоживается путем фильтрации свободной жидкости через нижнюю перегородку в придонную дренажную полость и удаления воды вакуумированием. Контейнер размещен на вибростоле, который периодически приводится в действие при заполнении пульпой, обеспечивая равномерное распределение смолы в упаковке. При пропитке полимерное связующее (смесь эпоксидной смолы и отвердителя) подают под нижнюю перегородку контейнера по направлению снизу вверх до полного его заполнения, которое определяют по срабатыванию датчика уровня.

На промышленную переработку были направлены отработанные смолы станции спецводоочистки ФГУП «РАДОН», а также Калининской АЭС [7] (табл. 2).

Пропитка смол осуществлялась при массовом соотношении эпоксидная смола/отвердитель 0,6, основные параметры приведены в

Таблица 1. Результаты сравнительного анализа технологий кондиционирования ионообменных смол

Технология	Наличие сертифицированной упаковки	Техническая возможность обеспечения производительности >100 л/ч	Отсутствие необходимости переработки вторичных отходов	Соответствие конечного продукта нормативным требованиям
Обезвоживание	+	+	+	+
Сушка	—	—	+	—
Пиролиз	—	—	—	+
Сверхкритическое водное окисление	+	—	—	+
Цементирование	+	+	+	+
Обезвоживание и включение в полимерное связующее	+	+	+	+

Таблица 2. Характеристики ионообменных смол, поступивших на кондиционирование

Тип	Объем, м ³	Удельная активность, Бк/кг				
		¹³⁷ Cs	¹³⁴ Cs	⁶⁰ Co	⁵⁷ Co	⁶⁵ Zn
Анионит станции спецводоочистки ФГУП «РАДОН»	5	3,3·10 ²	—	—	1,1·10 ⁴	8,9·10 ²
Катионит станции спецводоочистки ФГУП «РАДОН»	5	10 ⁶	—	—	1,1·10 ⁴	1·10 ²
Отработанные смолы Калининской АЭС	7,6	3·10 ³ —2·10 ⁴	3·10 ² —2·10 ³	3·10 ³ —2·10 ⁴	—	—

Таблица 3. Параметры пропитки ионообменных смол полимерным связующим

Тип ионообменных смол	Длительность, мин	Расход эпоксидной смолы, м ³ /ч	Расход отвердителя, м ³ /ч	Давление (избыточное) в контейнере, МПа	Доля включенных смол, % по массе
Калининская АЭС, контейнер:					
1	16	1,2—0,65	0,8—0,42	0,03—0,08	58,4
2	21	0,9	0,6	0,03—0,11	71
ФГУП «РАДОН»	13	0,9	0,6	0,03—0,06	69,2

табл. 3. Температура стенки контейнера при пропитке не превышала 40 °С.

Продолжительность основных технологических операций кондиционирования, определенная на примере одного контейнера, составила 67 мин, производительность обезвреживания и пропитки — 1,1 м³/ч, с учетом вспомогательных операций 0,5 м³/ч. По окончании отверждения контролировали состояние полученного компаунда путем отбора кернов из контейнера. Результаты контроля, показанные на рисунке, свидетельствуют о полноте и равномерности пропитки полимерным связующим.

Кондиционирование показало возможность переработки на опытно-промышленной установке ионообменных смол Калининской АЭС и ФГУП «РАДОН» с соблюдением технологичес-

ких параметров, обеспечивающих безопасное и эффективное проведение процесса.

Подтверждение соответствия полимерного компаунда нормативным требованиям. Для внедрения кондиционирования и передачи полученного полимерного компаунда национальному оператору необходимо подтверждение его соответствия требованиям НП-019—15 и НП-093—14 [8], для чего были разработаны и аттестованы методики измерений для определения следующих показателей качества и критериев приемлемости для захоронения [9]:

содержание свободной жидкости в обезвреженных отработанных смолах;

термическая и радиационная стойкость полимерного компаунда по показателю механической прочности и изменения объема;

водоустойчивость (скорость выщелачивания трития и ¹³⁷Cs), термическая и радиационная стойкость.

Результаты определения показателей качества для проб полимерного компаунда, отобранных из контейнеров с кондиционированными отработанными смолами по завершении пропитки, приведены в табл. 4. Полученные показатели качества соответствуют требованиям НП-019—15.

Пожароопасность полимерного компаунда определяли с учетом требований ГОСТа 12.1.044 в аккредитованной лаборатории ФГБУ



а



б

Контроль состояния полимерного компаунда с включенными ионообменными смолами после отверждения: а — контейнер после отбора керна; б — внешний вид керна

Таблица 4. Показатели качества образцов полимерного компаунда

Параметр	Ионообменная смола	Тип предварительного воздействия		
		Отсутствует	Облучение, 10 кГр	Хранение при температуре до 100 °С
Механическая прочность, МПа	Калининская АЭС	6,1—10,61	6,58—11,5	10,65—20,32
	ФГУП «РАДОН»	9,84—18,33	9,64—13,81	13,72—16,9
Изменение объема, %	Калининская АЭС	—	2,08—4,6	—
	ФГУП «РАДОН»	—	1,38—2,76	—
Скорость выщелачивания ^{137}Cs на 2-е сут, г/(см ² ·сут)	Калининская АЭС	$3,96 \cdot 10^{-4}$	$6,26 \cdot 10^{-4}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$
	ФГУП «РАДОН»	$2,95 \cdot 10^{-4}$	$9,2 \cdot 10^{-4}$	$4,61 \cdot 10^{-4}$

ВНИИПО МЧС России [10]. По результатам испытаний температура воспламенения и самовоспламенения компаунда составила 355 и 515 °С соответственно, что свидетельствует об отсутствии способности материала к самовозгоранию. Время достижения максимального перегрева составило в среднем 189 с, т.е. более 0,5 мин, следовательно, компаунд не относится к твердым легковоспламеняющимся веществам. Указанные характеристики свидетельствуют о соответствии полимерного компаунда с включенными отработанными смолами требованиям НП-093—14.

Заключение. Таким образом, кондиционированию отработанных смол по показателям производительности, наличия сертифицированной упаковки с учетом удельной активности конечного продукта и соответствия полимерного компаунда нормативным требованиям отвечает технология обезвоживания и включения в полимерное связующее. Исследования на разработанной и изготовленной опытно-промышленной установке кондиционирования и переработки отработанных смол ФГУП «РАДОН» и Калининской АЭС подтвердили соответствие полимерного компаунда с включенными смолами и упаковок с ним показателям качества и критериям приемлемости для захоронения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Application** of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers. Techn. Rep. Ser. № 408. Vienna: IAEA, 2002.
2. **Бабкин Д.Н., Прохоров Н.А., Сорокин В.Т. и др.** Технология переработки и хранения отработанных ионообменных смол для АЭС нового поколения. — Атомная энергия, 2011, т. 111, вып. 4. с. 214—219.
3. **Сбор**, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. НП-019—15. М.: Центрумат, 2024.
4. **Осташкина Е.Е., Савкин А.Е.** Научно-технологическое обоснование выбора способа кондиционирования отработавших радиоактивных ионообменных смол. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы, 2020, вып. 3(104), с. 40—53.
5. **Иконников В.К., Егоянц П.А.** Применение метода сверхкритического водного окисления в технологиях уничтожения вредных веществ 1-го и 2-го классов опасности. — В сб.: Физико-химические аспекты предельных состояний и структурных превращений в сплошных средах, материалах и технических системах. Вып. 2. СПб: Политехника, 2018, с. 89—113.
6. **Карлина О.К., Осташкина Е.Е., Савкин А.Е. и др.** Устройство для кондиционирования радиоактивных ионообменных смол. Пат. № 2637380. Заявл. 06.10.2016, опубл. 05.12.2017. — Бюл. «Изобретения. Полезные модели», 2017, № 34.
7. **Осташкина Е.Е., Савкин А.Е., Сластеников Ю.Т.** Опыт ФГУП «Радон» по кондиционированию радиоактивных отработавших ионообменных смол Калининской АЭС. — Радиоактивные отходы, 2023, № 3(24), с. 1—8.
8. **Критерии** приемлемости радиоактивных отходов для захоронения. НП-093—14. М.: Центрумат, 2024.
9. **Камаева Т.С., Кузнецова Н.М., Осташкина Е.Е., Савкин А.Е.** Методическое сопровождение контроля соответствия показателям качества полимерного компаунда на основе радиоактивной отработавшей ионообменной смолы. — Радиоактивные отходы, 2022, № 4(21), с. 1—6.
10. **Пожаровзрывоопасность** веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. ГОСТ 12.1.044—89. М.: Стандартинформ, 2006.

Поступила в Редакцию 30.01.24