

Предприятие Госкорпорации «Росатом»
Федеральное государственное унитарное предприятие «Объединенный
эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию
РАО и охране окружающей среды»
(ФГУП «РАДОН»)

На правах рукописи

Осташкина Елизавета Евгеньевна

**НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ
КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ОТРАБОТАВШИХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ
МЕТОДОМ ВКЛЮЧЕНИЯ В ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ**

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
Савкин Александр Евгеньевич

Москва - 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	2
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	13
1.1. Методы предварительной обработки отработавших ионообменных смол ..	14
1.2. Деструктивные методы переработки отработавших ионообменных смол...	20
1.2.1. Термические методы переработки ОИОС.....	21
1.2.1.1. Пиролиз	21
1.2.1.2. Сжигание.....	22
1.2.1.3. Каталитическое окисление.....	25
1.2.1.4. Горячее прессование.....	26
1.2.1.5. Остекловывание	26
1.2.1.6. Плазменная обработка.....	27
1.2.2. Химические методы переработки ОИОС	27
1.2.2.1. Кислотное разложение	27
1.2.2.2. Мокрое окисление.....	28
1.2.2.3. Сверхкритическое водное окисление	29
1.2.2.4. Окисление в расплаве солей	33
1.2.2.5. Электрохимическое окисление.....	33
1.2.2.6. «Барикс» процесс	33
1.2.2.7. Термохимическая переработка	34
1.2.3. Методы переработки отработавших ионообменных смол, находящиеся в стадии разработки.....	35
1.3. Методы иммобилизации отработавших ионообменных смол	35
1.3.1. Иммобилизация отработавших ионообменных смол в цементную матрицу.....	38
1.3.2. Иммобилизация отработавших ионообменных смол в битумную матрицу	39
1.3.3. Иммобилизация ОИОС в полимерную матрицу.....	39
1.3.3.1. Классификация полимеров	40
1.3.3.2. Подготовка к иммобилизации в полимерную матрицу	40
1.3.3.3. Общие принципы иммобилизации в полимерную матрицу.....	41
1.3.3.4. Иммобилизация в ненасыщенные полиэферы	41
1.3.3.5. Иммобилизация в эпоксидную матрицу.....	43
1.3.3.6. Оборудование для кондиционирования ОИОС методом включения в полимерное связующее, применяемое в разных странах ..	45
1.3.4. Технологическая реализация метода включения в полимерное связующее, установка кондиционирования ОИОС методом включения в полимерное связующее, разработанная во ФГУП «РАДОН»	49
1.4. Выводы по главе 1.....	55

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ, МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ	57
2.1. Описание объекта исследования	57
2.1.1. Ионообменные смолы.....	57
2.1.1.1. Катионообменная смола DOWEX HCR-S(H)	58
2.1.1.2. Анионообменная смола АВ-17	58
2.1.1.3. Анионообменная смола DOWEX MARATHON WBA	58
2.1.1.4. Смесь катионита и анионита, меченных Cs ¹³⁷ и Sr ⁹⁰	58
2.1.1.5. ОИОС из колонн системы спецводоочистки здания № 14 НПК ФГУП «РАДОН»	58
2.1.1.6. Отработавшие ионообменные смолы с АЭС	59
2.1.2. Материалы для получения полимерного компаунда на основе ОИОС	60
2.1.3. Подготовка образцов полимерного компаунда на основе ОИОС	62
2.2. Параметры и методы исследований, используемое оборудование	63
2.2.1. Параметры и методы контроля объекта исследования	63
2.2.2. Оборудование, используемое для контроля объекта исследований.....	66
2.2.3. Используемые методики	68
2.2.3.1. Методики радиометрического анализа твердых и жидких проб	68
2.2.3.2. Методики испытаний образцов твердых проб.....	69
2.2.3.3. Методики определения физических характеристик ОИОС и компаундов на их основе	69
2.3. Разработанные методы контроля параметров ОИОС и полимерного компаунда с включенными ОИОС	70
2.3.1. Разработанные и аттестованные методики испытания образцов ОИОС и полимерного компаунда.....	70
2.3.2. Разработанные методы и созданные лабораторные установки для испытаний образцов ОИОС и полимерного компаунда	71
2.3.2.1. Установка для исследования процесса сушки ОИОС.....	71
2.3.2.2. Установка для исследования процесса обезвоживания ОИОС способом вакуумирования	72
2.3.2.3. Метод контроля водостойчивости ОИОС по показателю скорости выщелачивания.....	73
2.3.2.4. Метод контроля водостойчивости и радиационной стойкости полимерного компаунда с включенными ОИОС по показателю изменения объема	75
2.3.2.5. Установка для контроля газыделения полимерного компаунда...	76
ГЛАВА 3. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МЕТОДА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ОИОС ПЕРЕД ВКЛЮЧЕНИЕМ В ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПАУНД	77
3.1. Исследование предварительной обработки ОИОС методом сушки	78
3.1.1. Исследование режимов сушки ОИОС	78

3.1.2. Исследование влияния времени, температуры и высоты слоя ОИОС на процесс сушки	80
3.1.3. Определение водостойкости высушенных ОИОС 4 класса по показателю изменения объема.....	83
3.1.4. Определение водостойкости полимерного компаунда с высушенными ОИОС 3 класса по показателю изменения объема.....	86
3.2. Исследование предварительной обработки ОИОС методом обезвоживания.....	88
3.2.1. Метод и результаты проведения исследования процесса обезвоживания ОИОС.....	88
3.2.2. Определение водостойкости, термической и радиационной стойкости обезвоженных ОИОС 4 класса и полимерного компаунда с ними по показателю изменения объема и скорости выщелачивания.....	89
3.3. Выводы по главе 3.....	91
ГЛАВА 4. ВЫЯВЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО КОМПАУНДА НА ОСНОВЕ ОБЕЗВОЖЕННЫХ ОИОС ПРИ РАЗМЕЩЕНИИ В УСЛОВИЯХ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО ХРАНЕНИЯ....	93
4.1. Выбор и обоснование состава полимерного компаунда для иммобилизации обезвоженных ОИОС методом пропитки	93
4.2. Исследование термической и радиационной стойкости полимерного компаунда с обезвоженными ОИОС 3 класса по показателю механической прочности.....	96
4.3. Исследование водостойкости, термической и радиационной стойкости полимерного компаунда с обезвоженными ОИОС 3 класса по показателю скорости выщелачивания	97
4.4. Исследование свойств полимерного компаунда после временного хранения в условиях ППЗРО и в лабораторных условиях	98
4.5. Исследование газовыделения полимерного компаунда на основе обезвоженных ОИОС.....	102
4.6. Исследование изменения объема при облучении полимерного компаунда с обезвоженными ОИОС 3 класса.....	104
4.7. Выводы по главе 4.....	104
ГЛАВА 5. ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПРИМЕНЕНИЯ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ РЕАЛЬНЫХ ОИОС АТОМНЫХ СТАНЦИЙ.	106
5.1. Особенности фракционного состава ОИОС Калининской АЭС	106
5.2. Процесс кондиционирования ОИОС КЛНАЭС методом пропитки полимерным связующим с использованием опытно-промышленной установки	109
5.2.1. Обезвоживание и пропитка пульпы ОИОС КЛНАЭС без видимых примесей мелкой фракции	110

5.2.2. Пропитка пульпы ОИОС КлнАЭС с примесями мелкой фракции в лабораторных условиях	110
5.2.3. Проведение технологического процесса кондиционирования катионита КлнАЭС с видимыми механическими примесями с использованием установки.....	111
5.3. Добавление в технологическую цепочку опытно-промышленной установки узлов переработки мелких фракций	113
5.4. Исследование соответствия нормативным требованиям кондиционированного продукта в виде полимерного компаунда с включенными ОИОС реального происхождения	119
5.5. Выводы по главе 5.....	123
ГЛАВА 6. НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ОИОС МЕТОДОМ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ И ВКЛЮЧЕНИЯ В ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	132
ВЫВОДЫ	134
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	139
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	154

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

На предприятиях отечественной атомной отрасли (атомных станциях, судоремонтных заводах и др.) накоплено большое количество техногенных вторичных радиоактивных отходов (РАО) в виде отработавших ионообменных смол (ОИОС).

Сложности обращения с ОИОС обусловлены их сыпучестью и способностью к рассеянию; транспортировка ОИОС по трубопроводам возможна только в виде пульпы в смеси с транспортной водой. При увлажнении осушенные ОИОС набухают, что может повлиять на безопасность их хранения. Более 70 % ОИОС относится к среднеактивным РАО.

Промышленные методы обращения с ОИОС в России на данный момент не применяются по причине недостаточной технологической готовности и ограничиваются переработкой в небольших количествах на опытных установках. Поиск оптимальных способов утилизации ОИОС является общемировой проблемой. Основным критерием выбора промышленного метода является возможность кондиционирования реальных ОИОС, гетерогенных по типу и характеристикам, наибольший объем которых накоплен на АЭС. Решение этих проблем является необходимой, важной и актуальной задачей.

Степень разработанности темы исследования

Применяемые в мире промышленные технологии обращения с ОИОС можно разделить на две основные группы – деструктивной переработки и иммобилизации. Недостатки термических деструктивных методов - образование агрессивных газов и большой унос радионуклидов с увеличением нагрузки на газоочистную систему; химические деструктивные методы энергоемки и требуют высокой прочности и герметичности оборудования. Деструкция ОИОС приводит к существенному уменьшению их объема и увеличению удельной активности

конечного продукта до превышения уровня требований к сертифицированной упаковке.

В атомной отрасли России развиваются методы иммобилизации с фиксацией радионуклидов в цементную, битумную и полимерную матрицу. Исследования ведутся в направлении повышения процента включения ОИОС, химической и радиационной стойкости конечного продукта. Цементный компаунд обеспечивает надежную иммобилизацию ОИОС. Решение существующей проблемы цементирования мелкодисперсных ТРО, в том числе ОИОС, демонстрирует запатентованный метод пропитки. Увеличение процента включения ОИОС за счет улучшения реологических характеристик цемента различными добавками изучали в России во ФГУП ПО «Маяк», во Франции, в Канаде, но включение ОИОС в цемент не превышало 20 масс %. Также цементные компаунды могут разрушаться микроорганизмами при хранении. Битумная матрица имеет более высокую степень включения ОИОС, но легкоплавка, пожароопасна и способна к биодеструкции при хранении.

По результатам исследований, наиболее надежным матричным материалом для фиксации ОИОС является полимерный компаунд. Композиции на основе эпоксидных смол радиационно стойки, а модификация добавками снижает их вязкость и замедляет отверждение (желатинизацию).

Промышленное кондиционирование ОИОС в разных странах реализуется методами смешения и пропитки эпоксидными смолами. Технология смешения реализована в установке компании SEA/Technicatome, Франция. Пропитка ОИОС полимерным связующим применяется фирмой DTS, США и проводится непосредственно в контейнере в смешанном виде с помощью патрубка.

Проблемы с технологией связаны в основном с неравномерностью распределения полимерного связующего в контейнере с ОИОС и отсутствием оборудования для точного дозирования и равномерной подачи, что приводит к неоднородности и ухудшению характеристик конечного продукта.

В России (ФГУП «РАДОН») разработана технология включения ОИОС в полимерное связующее на основе эпоксидных смол, решающая перечисленные

проблемы. Создана опытно-промышленная установка, конструкция и принцип действия которой обеспечивают однородность получаемой матрицы, точность дозирования ее компонентов и равномерность пропитки.

Для промышленного внедрения кондиционирования ОИОС методом включения в полимерное связующее необходимо провести научно-технологическое обоснование возможности усовершенствования установки с целью ее применения для кондиционирования реальных ОИОС АЭС, для чего необходимо обосновать соответствие получаемых полимерных компаундов требованиям к размещению в контейнеры для хранения в условиях пункта приповерхностного захоронения.

Цель работы: научно-технологическое обоснование кондиционирования ОИОС методом включения в полимерное связующее.

Для достижения этой цели были поставлены и решены **следующие задачи:**

1. Обосновать метод предварительной обработки ОИОС перед включением в полимерный компаунд.

2. Выявить изменения свойств полимерного компаунда на основе ОИОС, обеспечивающие безопасность при размещении в условиях приповерхностного хранения.

3. Обосновать отсутствие газовыделения полимерного компаунда на основе ОИОС, обезвоженных до остаточной влажности 50 - 53 масс. %.

4. Разработать схему опытно-промышленной установки для кондиционирования реальных ОИОС, на примере Калининской АЭС.

Объектом исследования являются отработавшие ионообменные смолы разного состава, в том числе реальные отходы с АЭС.

Предметом исследования являются технологические параметры контроля ОИОС и полимерных компаундов на основе ОИОС при иммобилизации: влажность, радиационная и термическая стойкость, механическая прочность, водостойчивость, отсутствие газовыделения.

Научная новизна

1. Показано, что предварительная обработка ОИОС методом обезвоживания до остаточной влажности 50 - 53 масс. % позволяет получить полимерный компаунд, хранение которого безопасно в условиях приповерхностного размещения;

2. Установлено увеличение механической прочности и водоустойчивости при облучении дозой до 10^4 Гр и циклическом температурном воздействии в диапазоне от 0 до 100 °С полимерного компаунда на основе ОИОС с предварительной обработкой методом обезвоживания до остаточной влажности 50 - 53 масс. %;

3. Установлено, что в полимерном компаунде на основе обезвоженных ОИОС с остаточной влажностью 50-53 % не происходят процессы деструкции, вызывающие газовыделение и увеличение объема.

Теоретическая и практическая значимость

- показано, что полимерный компаунд с иммобилизованными ОИОС РАО 3 класса, с предобработкой методом обезвоживания до остаточной влажности 50 - 53 масс. % и удельной активностью в интервале 10^7 - 10^8 Бк/кг при размещении в пункты приповерхностного захоронения характеризуется увеличением механической прочности и химической водоустойчивости за счет сшивки и доотверждения полимерного компаунда при хранении;

- установлено, что при размещении полимерного компаунда на основе обезвоженных ОИОС с остаточной влажностью 50-53 % в условиях пункта приповерхностного захоронения не происходит газовыделения и увеличения объёма за счет отсутствия химических и радиационных процессов деструкции;

- показана возможность отделения мелких фракций и переработки реальных ОИОС с АЭС путем добавления технологической операции промывки ОИОС и узла отделения мелкой фракции для реализации пропитки ОИОС в контейнере полимерным связующим;

– разработаны и аттестованы методики определения характеристик полимерного компаунда для подтверждения его соответствия нормативным

требованиям МИ-206-2022 (ФР.1.28.2022.44467), МИ-207-2022 (ФР.1.28.2022.44463), МИ-208-2022 (ФР.1.28.2022.44465), МИ-209-2022 (ФР.1.38.2022.44462), позволяющие выполнить подтверждение соответствия компаунда нормативным требованиям;

– технология и установка кондиционирования адаптирована и апробирована для переработки реальных ОИОС АЭС и принята к применению на Калининской АЭС (Решение АО «Концерн «Росэнергоатом» от 06.08.2019 1.2.2.06.001.0526-2019), что позволило выполнить переработку реальных ОИОС АЭС в количестве 33,2 м³. Разработан проект привязки установки на Калининской АЭС, что позволит выполнить переработку всего объема смол, накопленных за годы ее эксплуатации.

Основные положения, выносимые на защиту

1. Обоснование предварительной обработки ОИОС методом обезвоживания до остаточной влажности 50 - 53 масс. %, которое не приводит к увеличению объема полимерного компаунда при колебаниях влажности в условиях пункта приповерхностного захоронения.

2. Изменение свойств полимерного компаунда с иммобилизованными ОИОС РАО 3 класса, с предобработкой методом обезвоживания до остаточной влажности 50 - 53 масс. % и удельной активностью в интервале 10^7 - 10^8 Бк/кг в условиях хранения в пунктах приповерхностного захоронения, характеризующееся:

– увеличением механической прочности и химической водостойчивости за счет сшивки и доотверждения полимерного компаунда;

– отсутствием газовыделения и увеличения объема за счет исключения химических и радиационных процессов деструкции.

3. Технологическое обоснование схемы опытно-промышленной установки кондиционирования реальных ОИОС на примере Калининской АЭС, которая включает узел отделения мелких фракций, узел предварительной обработки ОИОС методом обезвоживания, узел кондиционирования обезвоженных ОИОС в полимерный компаунд, узел кондиционирования мелкой фракции методом

цементирования.

Методология и методы исследования

Методическая часть диссертации представлена описанием методов определения параметров контроля радиационной, химической и термической стойкости обезвоженных ОИОС и полимерного компаунда (ПК). Исследования физико-химических свойств РАО включали определение содержания свободной влаги, скорости выщелачивания, механической прочности, изменения объема.

Исследования химического и радионуклидного состава РАО и состава газовой фазы проводили методами альфа-, бета-, гамма-спектрометрии, атомно-абсорбционной спектрометрии, пламенной фотометрии, ионной хроматографии и т.д.

Степень достоверности результатов. Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью в процессе набора статистики, применением аттестованных методик измерений для определения физико-химических характеристик РАО и их радионуклидного состава, применением разработанных и аттестованных методик для определения показателей качества и критериев приемлемости ПК, определением показателей пожароопасности ПК в аккредитованной лаборатории.

Личный вклад автора. Работа представляет собой исследования, выполненные в течение 10 лет лично автором или при его непосредственном участии. Вклад автора состоял в подборе, систематизации и анализе литературных данных, планировании и проведении лабораторных экспериментов по разработке технологий обращения с ОИОС и оценке показателей качества и критериев приемлемости для захоронения получаемых упаковок ПК, обработке, обобщении, анализе и интерпретации результатов экспериментов, подготовке материалов к публикации, представлении полученных результатов на конференциях. При непосредственном участии автора выполнялась подготовка отчетов о НИР и НИОКР по теме исследования, разработка и доработка установки кондиционирования ОИОС и технической документации на нее.

Апробация работы. Результаты работы представлены на следующих семинарах и конференциях: Российская конференция «Радиохимия», г. Санкт-Петербург (2018 г., 2022 г.); Международная научно-практическая конференция ФГУП «РАДОН» (2019 г., 2022 г., 2023 г., 2024 г.); International conference on radioactive waste management. Solution for a Sustainable on future. IAEA (2021 г.); научно-технический семинар «Проблемы переработки и кондиционирования радиоактивных отходов», г. Санкт-Петербург (2021 г., 2022 г., 2023 г.) и др.

Публикации. По теме диссертации опубликована 21 печатная работа, из них 9 статей, в том числе 3 статьи в изданиях, индексируемых в международных базах данных, 2 – в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертаций и 12 работ в материалах всероссийских и международных конференций. Получено 2 патента РФ. Все работы опубликованы в соавторстве.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 118 наименований, 1 приложения. Работа изложена на 157 страницах печатного текста, включает 48 рисунков и 37 таблиц.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Применение и промышленное внедрение накопленного в России и в мире опыта по вариантам обращения с ОИОС определяется требованиями федеральных норм и правил в области использования атомной энергии, которые устанавливают показатели критериев приемлемости радиоактивных отходов для захоронения [1], а также требования безопасности при их кондиционировании [2]. В соответствии с указанными выше нормами и правилами кондиционированные ОИОС, направляемые на захоронение, должны соответствовать определенным характеристикам. Этими условиями определяются варианты обращения с ОИОС.

Выбор способов обращения с ОИОС обусловлен также их физико-химическими характеристиками. В целом применяемые в мире и в России [3] методы переработки ОИОС можно разделить на два типа:

- деструктивные;
- недеструктивные.

Суть деструктивных методов заключается в разрушении органической структуры ОИОС с получением неорганического промежуточного продукта.

К недеструктивным методам относится непосредственная иммобилизация, в результате которой получается стабильный конечный продукт.

В некоторых случаях ОИОС подвергаются предварительной обработке, которая предшествует переработке или кондиционированию. Предварительная обработка используется для достижения следующих целей:

- приведение отходов в форму, требуемую для осуществления последующих этапов переработки или кондиционирования;
- увеличение эффективности или удешевление последующих этапов переработки или кондиционирования;
- повышение безопасности.

Обзор и оценка технологий, используемых для предварительной обработки, приведен в [4, 5].

1.1. Методы предварительной обработки отработавших ионообменных смол

Существующие методы предварительной обработки ОИОС включают: удаление влаги (обезвоживание); высушивание с использованием термического воздействия; диспергирование; приготовление «пен»; дезактивацию.

Обезвоживание ОИОС (удаление свободной жидкости) в большинстве случаев используется в качестве предварительной обработки перед их включением в матричные материалы (полимеры, битум, цемент).

Влага материала-носителя может быть связана с ним в следующих формах:

- поверхностно связанная жидкость и содержимое макрокапилляров;
- микрокапиллярная (механически связанная) влага;
- адсорбционно- и осмотически связанная влага физико-химических соединений, плохо поддающаяся сушке;
- химически связанная влага в составе комплексных и гидратных соединений. Практически не удаляется при сушке.

Наиболее легко удаляемой является поверхностная влага [6].

Существуют различные способы удаления влаги из материалов:

- механический (центрифугирование, вакуумирование на фильтре);
- физико-химический (поглощение хлористым кальцием);
- тепловой (испарение, выпаривание).

Применяемые методы обезвоживания – центрифугирование, вакуумная фильтрация. При обезвоживании остаточное содержание воды может быть уменьшено до 45 - 50 %. Осуществление центрифугирования требует применения сложных в обслуживании высокоскоростных машин. Вакуумное обезвоживание возможно производить в емкостях с использованием вакуумных насосов. Для осуществления химического обезвоживания использовали такие реагенты, как метанол, из-за высокой токсичности которого процесс не нашел широкого применения.

Известны способы обезвоживания ОИОС, при реализации которых осуществляют их смешивание с неорганическим материалом и последующую температурную обработку. Так, например, НПО «Эксорб» (Россия) предложен способ, отличающийся тем, что в качестве неорганического материала используют мелкодисперсный порошок диоксида кремния, а температурную обработку полученной смеси ведут при давлении от 2000 до 3350 Па и температуре от 35 до 40 °С [7].

Нагрев и сушка ОИОС предполагают полное или частичное удаление связанной жидкости (воды). В процессе сушки может использоваться непосредственная теплопередача от воздуха высушиваемому материалу, которая предъявляет требование к малой высоте слоя смолы и может иметь низкую производительность. Процесс заключается в миграции влаги из внутренних слоев к поверхности материала и ее последующем испарении с поверхности. Интенсивность процесса сушки определяется главным образом скоростью диффузии [6, 8]. В объеме ионитов диффузия влаги происходит из пор. Поры ионитов представляют собой сетчатую структуру. Диаметр пор для гелевых ионитов составляет 0,5-2,0 нм, а удельная площадь их поверхности – 0,5 м²/г. Для макропористых ионитов эти показатели составляют соответственно от 20 до 100 нм и от 20 до 130 м²/г. Так как диаметр молекулы воды приблизительно равен 0,3 нм, вода способна свободно удаляться из пор ионита любого типа.

Прогнозировать параметры процесса сушки поможет изучение его кинетики. Необходимыми условиями процесса сушки являются следующие:

- показатель влажности материала превышает значение максимальной гигроскопической влажности ($w > w_{\text{гигр}}$);
- парциальное давление водяного пара в сушильном агенте меньше давления водяного пара у поверхности материала $p_{\text{в.п}} < p_{\text{м}}$.

Окончание процесса сушки происходит при достижении динамического равновесия, или равенства значений давления водяного пара во влажном материале и в окружающей среде, т.е. $p_{\text{м}} = p_{\text{п}}$. Влажность материала, при которой наступает динамическое равновесие, называется равновесной влажностью $W_{\text{р}}$.

Сушка – это нелинейный процесс, характеристики которого изменяются неравномерно. Принято характеризовать его с помощью кривых сушки. Кривые сушки иллюстрируют изменение влажности материала в зависимости от времени реализации процесса при каких-либо постоянных условиях (температуре, скорости движения или начальной относительной влажности сушильного агента).

Типичный вид кривой сушки показан на рисунке 1.1.

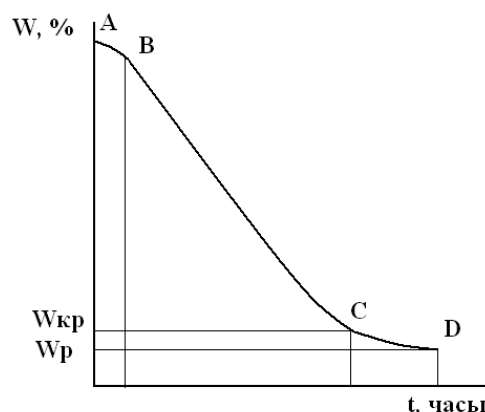


Рисунок 1.1 – Зависимость влажности материала от времени высушивания

По числу различных периодов сушки на кривой процесса можно различить три участка, соответствующих следующим периодам сушки: нагрев материала - первый период; сушка с постоянной скоростью - второй период; сушка с уменьшающейся скоростью - третий период.

В начальный период (участок кривой АВ) тепловая энергия полностью расходуется на нагрев сушеного материала до установления равновесия между передаваемым материалу количеством тепла и тепловой энергией, расходуемой на испарение влаги; при этом влажность материала практически не снижается.

Во второй период сушки (участок кривой ВС) в равновесных условиях происходит беспрепятственное испарение влаги с поверхности материала. На смену влаге, удаляемой с поверхности, непрерывно поступает влага из внутренних слоев материала. Общая влажность материала при этом пропорционально уменьшается, и кривая сушки имеет прямолинейный вид, что говорит о постоянном значении скорости сушки. Окончание второго периода наступает при достижении влажности, называемой критической $W_{кр}$.

В третий период сушки с падающей скоростью (участок кривой CD) поступление влаги из внутренних слоев осуществляется медленнее, чем ее испарение с поверхности, насыщения поверхности влагой не происходит, что ведет к снижению скорости сушки, которая становится равной нулю при равновесной влажности материала W_p .

Опосредованная передача тепла может осуществляться с применением глухого пара. При этом используется такое оборудование, как сушилки с псевдооживленным слоем, вертикальные тонкопленочные сушилки и конусные сушилки [9, 10]. Нагрев ОИОС, в качестве предварительной обработки перед кондиционированием, имеет целью удаление триметиламинов, что приводит к меньшей степени их набухания при контакте с водой (применяется для анионообменных смол). Процесс осуществляется при температуре 150 °С.

Недостатком процесса сушки ОИОС является обратимость уменьшения их объема и вероятность набухания высушенных смол при попадании в них воды [11]. Предотвратить набухание может применение многоступенчатого процесса термической обработки смол. Например, АО «Концерн Росэнергоатом» (Россия) предлагается по завершении вакуумной сушки при температуре не более 90 °С подвергать ОИОС дополнительной термической обработке в высокотемпературной печи при температуре от 250 до 300 °С [12]. Известен также процесс кальцинации ОИОС, который представляет собой их частичную деструкцию и удаление содержащейся там «химически связанной» влаги и реализуется при температуре от 200 до 210 °С [13]. При этом следует учитывать, что образуются вторичные ЖРО, которые необходимо кондиционировать, что увеличивает объем кондиционированных ОИОС, направляемых на захоронение.

Измельчение ОИОС имеет целью уменьшение объема отходов. Может применяться в качестве предварительной обработки перед термическим воздействием, мокрым окислением или биоразложением, а также перед включением в матричные материалы. Уменьшение размера частиц и разрушение матричного каркаса увеличивает однородность отходов и облегчает процесс дальнейшей переработки ионообменных смол. Известен также процесс

криогенного измельчения, который осуществляется при температурах от 150 до 190 °С [14]. В Швеции данный способ подготовки ОИОС применяется в качестве предварительной обработки перед битумированием или пиролизом, а в Австрии и Германии – перед сжиганием.

Приготовление пен – способ предварительной обработки ОИОС, целью которого является облегчение их транспортировки. При этом распыленные твердые частицы диспергируются в пределах водной пены, что приводит к образованию трехфазной системы «твердое тело – жидкость – газ». Используются обычные пенообразователи, в качестве газовой фазы применяется атмосферный воздух или инертный газ. Жидкая фаза – либо вода, либо ее эмульсия с маслом. Такая смесь содержит от 75 до 80 % твердых частиц и может быть легко перекачана обычными типами насосов.

Дезактивация – представляет собой процесс, аналогичный регенерации ионообменных материалов и заключается в удалении из них радионуклидов, но результатом его является подготовка ОИОС к размещению на хранение или дальнейшей переработке. Процесс имеет следующие цели:

- перенос активности в водную фазу с последующей иммобилизацией неорганическими сорбентами, которые могут быть легко кондиционированы;
- удаление специфических долгоживущих радионуклидов, к которым предъявляются особые требования при хранении/захоронении (например, C^{14});
- удаление летучих долгоживущих радионуклидов перед стадией термической обработки.

Особенностью процесса дезактивации ОИОС является то, что в данном типе РАО радионуклиды могут находиться не только в связанной с функциональными группами ионитов форме, но и в виде неорганических отложений различного химического состава: коррозионного происхождения либо алюмосиликатной природы. Для растворения этих отложений применяют последовательную кислотно-основную обработку в присутствии комплексообразующих агентов [15].

Процесс дезактивации ОИОС хорошо исследован в России [16 - 19] и других странах. Одним из основных недостатков данного процесса является

образование значительного количества вторичных радиоактивных отходов. Одним из перспективных способов обращения с ними является обработка сорбентами, которые затем регенерируют. Для обращения с содержащими комплексы отработавшими растворами после регенерации, наряду с концентрированием и отверждением, используют метод гидротермальной деструкции [20].

Процесс сорбции неорганическими сорбентами широко применяется в Швеции под наименованием пилотного (PILLO) процесса [21]. При реализации процесса элюат, полученный из ионообменных смол, пропускают через колонны с неорганическими сорбентами (цеолитом и титанатами). После окончания сорбции неорганические сорбенты сушат и спекают с образованием керамического материала. Полученный материал отличается высокой химической стойкостью и значительным сокращением объема конечного продукта, но тем не менее не нашел широкого применения по причине образования большого количества вторичных РАО.

Удаление C^{14} может быть актуально для ОИОС, применяемых для очистки ЖРО тяжеловодных реакторов. Источниками образования C^{14} могут быть такие компоненты конструкционных материалов, как N^{14} и C^{13} , а также имеющийся в тяжелой воде O^{17} , а механизм появления тяжелого углерода связан с активационными процессами, протекающими в реакторе.

Присутствие этого долгоживущего радиоизотопа в ОИОС влияет на стратегию обращения с ними, т.к. большинство объектов приповерхностного захоронения имеют строгие требования к удельной активности долгоживущих радиоизотопов. В настоящий момент в стадии разработки находятся такие подходы к удалению C^{14} из ОИОС, как очистка с помощью кислот и воздействия высоких температур.

Кислотная очистка имеет наибольшую эффективность, значение которой приближается к 100 % при использовании соляной кислоты. Механизм обработки заключается в удалении всех ионов, способных к обмену, но вследствие отсутствия избирательности процесса сопровождается удалением из смол

остальных присутствующих в них радионуклидов [22, 23]. Образующиеся вторичные РАО требуют решения задачи по сепарации C^{14} . Результатом кислотной очистки является практически полное удаление активности из ОИОС, после чего они могут быть переработаны методом сжигания.

Заслуживает дальнейшего рассмотрения разновидность метода кислотной очистки, которая реализуется при использовании HNO_3 с последующей регенерацией кислоты путем сорбции радионуклидов гранулированным расплавом стекла.

Описанный способ очистки с применением серной кислоты концентрацией от 400 до 1700 г/л является одной из стадий процесса термохимической переработки ОИОС. Процесс состоит из трех этапов, которые реализуются с пошаговым повышением температуры от 100 до 150 °С, от 150 до 250 °С и от 250 до 340 °С. Процесс осуществляется в воздушной среде без избыточного давления в реакционной зоне аппарата и при осуществлении перемешивания в постоянном или периодическом режиме. Получаемый в результате процесса сухой продукт кондиционируется путем включения в фосфатные вяжущие [24].

Термическая очистка основана на удалении углекислого газа из ОИОС путем нагрева, при котором имеет место преимущественное удаление C^{14} , в то время как остальные радионуклиды остаются в смоле. C^{14} иммобилизуется в виде карбонатов. ОИОС после обработки, содержащие основную часть радионуклидов, перерабатываются отдельно.

1.2. Деструктивные методы переработки отработавших ионообменных смол

К деструктивным методам переработки ОИОС относятся технологии, в результате применения которых изменяются химические, радиологические и/или физические характеристики смол. Цель применения деструктивных методов переработки ОИОС – их подготовка к окончательной изоляции. Деструктивные методы включают в себя термические и нетермические методы переработки ОИОС, которые описаны ниже.

1.2.1. Термические методы переработки ОИОС

1.2.1.1. Пиролиз

Пиролиз относится к группе термических способов переработки и отличается относительно низкими параметрами температурного воздействия, находящимися в пределах от 500 до 700 °С. Процесс протекает в инертной среде и заключается в разложении ОИОС, которое предполагает разрыв углеводородных цепочек материала. Результатом процесса является образование твердого продукта пиролиза с потерей массы порядка 70 %, которая переходит в состояние газа или пара.

Твердый конечный продукт пиролиза отличается значительной плотностью и устойчив к биологическому и химическому воздействию. Объем ОИОС в результате пиролиза сокращается до 10 раз, но полнота концентрации нелетучих радионуклидов в пиролизном остатке требует дополнительного подтверждения.

Экспериментальное опробование процесса пиролиза китайскими [25] и японскими специалистами [26, 27] позволило выявить большие перспективы применения этого способа кондиционирования. В Германии проводились углубленные исследования процесса пиролиза с использованием нового подхода, который в дальнейшем был внедрен в разработках шведской компании Studsvik [10]. Метод деструкции паровой фазы в процессе пиролиза лежит в основе технологии, предложенной этой компанией. Запатентованный процесс известен под аббревиатурой (THOR), которая означает «термическое органическое разложение» [27].

Процесс состоит из двух этапов: собственно, пиролиза, т. е. разрушения органической составляющей РАО, протекающего при температуре 800 °С в кипящем слое, и последующего реформинга. Радионуклиды концентрируются в твердой фазе, которая вместе с синтез-газом удаляются из аппарата и поступают для концентрации на керамическом фильтре. Конечный продукт размещается в контейнерах высокой прочности.

Твердые РАО для переработки методом THOR процесса могут представлять собой графит, древесный уголь и другие отходы органического происхождения. Для подачи ТРО в установку используется питатель, а жидкие РАО поступают на переработку с помощью насоса.

Недостатком процесса пиролиза ОИОС являются значительные величины уносов основных элементов, входящих в состав ионогенных групп смолы (серы, хлора и азота). Переход подавляющего количества этих элементов в газообразное состояние с образованием оксидов азота, серы и хлористого водорода неизбежен при температурах свыше 300 °С. Такие газы оказывают агрессивное воздействие на используемое оборудование, приводя к его коррозии, а функционирование необходимой при этом системы газоочистки сопровождается образованием вторичных ЖРО в виде отработавших растворов [11, 28].

Процесс пиролиза при высоких температурах (свыше 600 °С) будет сопровождаться также уносом радионуклида Cs^{137} , который может достигать нескольких десятков процентов.

Коэффициент сокращения массы ОИОС в результате пиролиза достигает 3-4 раз, следовательно, ее удельная активность значительно увеличится, что может привести к проблемам с сертифицированной упаковкой для размещения таких РАО. Объем продукта пиролиза (кека), напротив, превышает объем исходных ОИОС на 10 – 50 % и сокращается в 3-4 раза после измельчения, которое является дополнительной операцией по кондиционированию. Данные обстоятельства ограничивают промышленное применение указанной технологии.

1.2.1.2. Сжигание

ОИОС в большинстве случаев направляется на сжигание вместе с другими горючими отходами. Процесс осуществляется с использованием специальных установок сжигания [29]. При сжигании ОИОС в кислородной атмосфере коэффициент уменьшения их объема находится в диапазоне от 30 до 100. Конечный объем РАО определяется выбранным способом кондиционирования ОИОС после сжигания.

Оптимальным подходом, реализуемым в мире при эксплуатации многих установок сжигания ОИОС, является добавление в реактор сухих ТРО в измельченном виде. В составе этих установок используется такое оборудование, как барабанная печь и печь для сжигания с псевдоожиженным слоем.

Двухстадийное сжигание радиоактивных отходов (РАО) в псевдоожиженном слое было успешно выполнено на предприятии Rocky Flats в США [30, 31]. Кроме того, в США широко применяются мусоросжигательные установки для смешанных низкоактивных и опасных отходов, в состав которых входят печи для сжигания с камерами дожигания [32, 33].

Одностадийное сжигание смол в псевдоожиженном слое с использованием опытной установки было выполнено в Финляндии [34]. В Японии была использована система для сжигания ОИОС с контролируемым потреблением кислорода [35]. В Австрии в период с 1991 по 1996 год было проведено сжигание 800 т предварительно обработанных ОИОС [36]. В Японии используется установка, специально разработанная для сжигания смолы [37].

В Японии исследовалась переработка ОИОС методом каталитического сжигания [38]. ОИОС не способны к самостоятельному поддержанию процесса горения по причине ограниченного теплосодержания (2 МДж/кг для увлажненных смол и 6 МДж/кг – для сухих), и поэтому для увеличения эффективности сжигания к ним обычно добавляют горючие РАО или жидкое топливо.

Такие особенности ОИОС, как пониженная горючесть и необходимость переработки отходящих газов требуют значительного усложнения конструкции установок по сравнению с мусоросжигательными установками для обычных отходов.

При сжигании ОИОС часто наблюдается их сплавление в кластеры внутри печей, что осложняет процесс их выгрузки и приводит к неполному сгоранию. Обязательной опцией при сжигании является применение системы очистки отходящих газов от находящихся в них оксидов углерода и азота, а летучесть радионуклидов цезия и рутения и возможное присутствие H^3 и C^{14} в газовой фазе при температурах выше 800 °С дополнительно осложняет задачу.

Отходящие газы при сжигании ОИОС имеют кислую реакцию. Эффективна их обработка в две стадии: на первой - нейтрализация с использованием раствора NaOH, на второй – обработка полученного раствора перекисью водорода.

Снижение скорости подачи воздуха позволяет значительно снизить количество выбросов даже при температурах горения от 900 до 1000 °С [38].

Зола от сжигания ОИОС частично растворима в воде и кислотах, поэтому требуется ее иммобилизация. Суммарное уменьшение объема ОИОС в результате процесса сжигания с учетом солей, образующихся при нейтрализации отходящих газов, составляет 30 % [38].

Эффективным приемом предварительной обработки ОИОС перед сжиганием является удаление влаги путем сушки, которое осуществляют до величины влажности 25-35 масс. %. В зависимости от времени нахождения в печи сокращение веса смолы в результате сжигания может достигать 90 масс. %. Порядок обращения с образующимся зольным остатком заключается в его размещении в 200-литровых бочках, суперпрессовании и заливке цементным раствором в бочках объемом 400 л. Результирующий коэффициент уменьшения объема, не учитывающий количество вторичных ЖРО, достигает 62.

Сжигание в многокомпонентных системах. Использование пеноматериалов в качестве носителей для транспортировки ОИОС может применяться и при их сжигании. При этом ОИОС поступают в печь путем впрыскивания в виде трехфазной пены, при приготовлении которой частицы смолы диспергированы в водном растворе, содержащем поверхностно-активное вещество, а при необходимости и карбонизирующий агент [39]. Благодаря распылению происходит увеличение площади поверхности, которая подвергается действию горячего газа и кислорода [40, 41].

Смесь поступает в печь самостоятельно и не требует использования форсунок.

Процесс реализуется при содержании ОИОС в смеси с другими горючими РАО не более 25 %. При большем проценте добавления ОИОС обеспечение полного сгорания невозможно.

Комбинированный процесс горения и пиролиза реализуется в диапазоне температур от 900 до 950 °С.

Для иммобилизации остатка от сжигания используются два метода: включение в цемент или суперкомпактирование.

1.2.1.3. Каталитическое окисление

Метод каталитического окисления ОИОС заимствован из технологии производства стали, при реализации которого высушенные ионообменные смолы измельчают до размера около 100 мкм и осуществляют их взаимодействие в условиях избытка кислорода и метанола с находящимся на дне реактора расплавом железа. Реакция протекает при температуре около 1540 °С и давлении порядка 1000 кПа. Расплавленная железная матрица растворяет в себе присутствующие в смолах металлы (Ni, Fe, Co, Mn, Cr), восстановление которых происходит в условиях данного процесса. Углерод и сера, входящие в состав матрицы ОИОС, образуют сульфиды и карбиды металлов, карбиды и монооксид углерода и также растворяются в расплаве железа, в котором может удерживаться от 20 до 40 масс. % серы. Содержащийся в ОИОС водород и азот вместе с летучими металлами (Zn, Cs) переходят в газовую фазу и входят в состав отходящих газов.

Процесс каталитического окисления осуществляется в виде полупериодической процедуры, при этом шихта железа загружается в керамический тигель, который индуктивно нагревается. ОИОС добавляют в расплав непрерывно в течение нескольких дней. При достижении максимального уровня заполнения тигля он охлаждается и опорожняется в контейнер из нержавеющей стали, который затем дистанционно герметизируется сваркой.

1.2.1.4. Горячее прессование

Известно применение горячего прессования ОИОС на атомной станции Philippsburg в Германии [42]. При реализации данного процесса отработанные смолы сначала обезвоживают или сушат до содержания остаточной воды от 12 до 50 масс. % [38]. Для сушки используется сушильный агрегат с масляным

обогревом. Сушке могут подвергаться как гранулированные, так и измельченные смолы. Конструкция сушильного агрегата также позволяет осуществлять смешивание ОИОС с другими радиоактивными отходами, такими как шламы и остатки после испарителей, с высоким содержанием воды.

Затем смолы подвергаются горячему прессованию. При этом коэффициент уменьшения объема примерно равен шести. Полученный продукт необходимо хранить при отсутствии воздействия воды во избежание набухания.

1.2.1.5. Остекловывание

Возможность переработки ОИОС методом остекловывания характеризуется отличными показателями выщелачивания конечного продукта [43, 44]. Недостатками процесса являются его высокая стоимость, а также относительно короткий срок эксплуатации оборудования (около пяти лет). Температура, при которой реализуется процесс остекловывания, колеблется от 1100 до 3000 °С.

Процессы остекловывания ОИОС, как и при сжигании, имеет окислительную природу, и предполагают образование углекислого газа и воды из органических цепочек смолы, а также оксидов азота и серы – из ее функциональных групп. В ходе остекловывания нельзя исключить уносы летучих радионуклидов, поэтому оборудование должно включать систему очистки не только от оксидов, но и от рутения и йода. В расплаве стекла концентрируются присутствующие в смоле металлы. Процесс остекловывания ОИОС был опробован в США [5].

Французская компания Framatome эксплуатировала установку остекловывания смолы производительностью 25 кг/час в течение семи лет. Температура процесса составляла от 1000 до 1100 °С, при этом сообщалось, что около 90 % цезия удерживалось в расплаве.

1.2.1.6. Плазменная обработка

Применение плазменной технологии для обращения с ОИОС описано в работе [45]. Применяемые установки имеют небольшую производительность, так, например, плазменный факельный плавильщик в Швейцарии имеет плавильную способность около 50 кг/ч.

Плазменный процесс реализуется во вращающейся печи с применением добавок, которые помогают контролировать качество конечного продукта. Конечный продукт представляет собой стекловидные, твердые отходы, которые помещаются в 200-литровые бочки. При этом коэффициент уменьшения объема ОИОС достигает 15 – 30.

Полномасштабное применение технологии планируется на заводе Zwiilag в Швейцарии [46]. Процесс плазменной переработки является достаточно затратным.

1.2.2. Химические методы переработки ОИОС

Большинство методов химической переработки разработаны и используются для опасных химических отходов. Они могут быть применены и для радиоактивных отходов, в частности для ОИОС, только после проведения дополнительных исследований.

1.2.2.1. Кислотное разложение

Кислотное разложение, основанное на применении серной и азотной кислот, осуществляется при температуре свыше 200 °С и заключается в деструкции горючих органических РАО до воды и углекислого газа. Сходный процесс, протекающий при комнатной температуре, известен под названием гидротермального разложения, при котором остаток после растворения ОИОС подвергается окислению в присутствии перекиси водорода при температуре от 195 до 250 °С [47].

Для увеличения эффективности кислотного разложения, в качестве воздействующего на ОИОС серосодержащего реагента, применяют элементарную серу, вводимую с избытком по отношению к исходной массе ионообменных смол, а термохимическую обработку проводят при температурах от 480 до 500 °С. При этом элементарную серу могут вводить при соотношении сера: ионообменная смола 2÷30:1 [48].

Процесс кислотного разложения был признан перспективным методом переработки ОИОС. К минусам данного процесса относятся высокие требования к

коррозионной стойкости оборудования и системе очистки отходящих газов, обусловленные высокой температурой процесса, применением агрессивных концентрированных кислот, а также выделением газообразных оксидов азота и серы [49 - 51]. Другим недостатком метода кислотного разложения ОИОС можно назвать образование сложных для обращения вторичных жидких РАО, содержащих большое количество трудноизвлекаемых коррозионных радионуклидов, а также радионуклидов в виде комплексов, переработку которых можно выполнить с помощью гидротермальной технологии [52].

1.2.2.2. Мокрое окисление

Мокрое окисление ОИОС предполагает проведение каталитической реакции смол с окислителем – пероксидом водорода в присутствии избытка воды [53]. Температура процесса - около 100 °С, давление - атмосферное [54]. В ходе реализации процесса ОИОС смешиваются с другими отходами, а в смесь добавляется катализатор. В качестве катализатора используется медный и железный купорос [38].

Отходы загружаются в установку партиями от 15 до 30 кг, после достижения температуры порядка 100 °С, при кипении отходов, вводится обеспенивающая добавка и концентрированный пероксид водорода. Температура кипения в реакторе установки поддерживается благодаря экзотермической реакции, процесс продолжается до снижения выделения углекислого газа до скорости менее 5 л/мин и содержания CO_2 в отходящих газах не более 5 %.

В составе отходящих газов, в основном, содержатся CO_2 и O_2 , в меньшем количестве присутствует CO , а также удаляемая при испарении вода, которая образуется при разложении пероксида водорода.

Конечный продукт представляет собой осадок с плотностью 1,28 г/см³ в количестве 120 л и образуется в результате нейтрализации известью. Солесодержание осадка составляет около 38 %.

По результатам проведенной в США переработки ОИОС методом мокрого окисления имело место разложение более 99 % органического вещества [55].

Компания JGC Corporation (Япония) провела полномасштабное изучение данного процесса и ввод его в промышленную эксплуатацию на площадке атомной электростанции.

1.2.2.3. Сверхкритическое водное окисление

Разновидностью мокрого окисления является процесс сверхкритического водного окисления (СКВО) ОИОС, который включает следующие стадии: измельчение гранул ОИОС во влажном состоянии до размера 1-45 мкм; корректировка pH полученной суспензии щелочью до величины 10,5 - 11,0; окисление жидкой суспензии при следующих условиях сверхкритического состояния воды: температура от 450 до 550 °С, давление от 23 до 25 МПа; удаление образовавшихся CO₂ и N₂; фильтрация продукта окисления на твердую и жидкую фазу, дезактивация жидкой фазы [56].

Процесс СКВО происходит при температурах и давлениях, превышающих термодинамическую критическую точку смеси (рисунок 1.2). В сверхкритическом состоянии происходит преобразование воды, изначально имеющей полярную структуру, в неполярную среду. В таких условиях, действуя как неполярный растворитель, вода неограниченно взаимодействует с органическими веществами и газами.

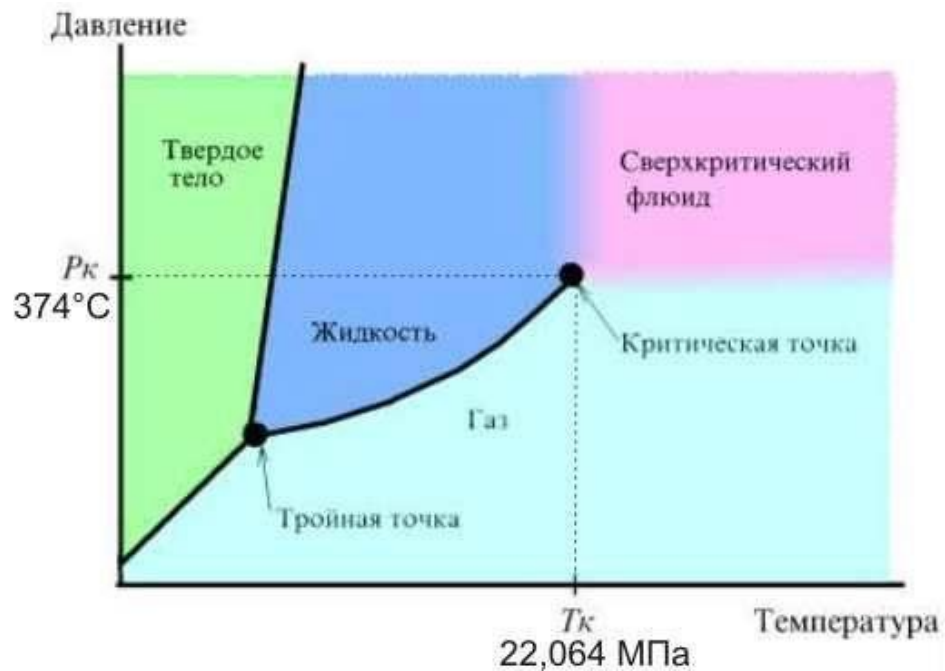


Рисунок 1.2 – Состояние воды в зависимости от температуры и давления [57]

Физические и химические свойства воды (плотность, диэлектрическая проницаемость, константа ионизации) изменяются в десятки раз, при этом в воде значительно увеличивается скорость диффузии веществ и окисляющая способность.

Уникальные свойства сверхкритической воды, находящейся в промежуточном состоянии между газом и жидкостью, обеспечивают повышение скорости и полноты протекания всех химических реакций. Такая особенность сверхкритической воды объясняется тем, что происходит преобразование ионной природы протекающих реакций в радикальную, по причине резкого уменьшения показателя константы диссоциации. Благодаря значению плотности, которое находится между плотностью водяного пара и жидкости, при стандартных условиях сверхкритическая вода демонстрирует высокие скорости диффузии, подобные газу, а ее способность к окислению резко увеличивается. Кроме того, при СКВО вода утрачивает свойства полярной жидкости и превращается в неполярную среду. В результате поведение по растворимости меняется на обратное, так что кислород и органические соединения, такие как хлорированные углеводороды, становятся растворимыми в воде. В окислительной среде

углеводороды преобразуются до таких неполярных веществ как окись углерода, метан, водород и т.д. [58].

При сверхкритических условиях в гомогенных растворах реализуются газофазные скорости реакций окисления, значительно превышающие быстроту протекания данного процесса в гетерогенном состоянии. Происходит быстрое проникновение растворителя в поры твердых субстанций и экстракция органических веществ [59].

По воздействию на окружающую среду СКВО можно отнести к экологически чистым технологиям. Сопоставимые критические величины давления и температуры процессов характерны для таких высокотехнологичных отраслей промышленности, как переработка нефти и химический синтез.

Фундаментальные исследования по сверхкритическому окислению воды были проведены в 1990-х годах в Исследовательском центре горения Национальной лаборатории Сандиа (CRF) в Ливерморе, Калифорния. Технологию, первоначально предложенную для уничтожения опасных отходов в ответ на Киотский протокол, Стивен Ф. Райс и Расс Хануш изучали на многочисленных потоках отходов. Среди исследованных потоков отходов были используемые для военных нужд красители и пиротехника, метанол и изопропиловый спирт. В качестве окислителя использовалась перекись водорода, и Эрику Круазе было поручено провести подробные измерения разложения перекиси водорода в условиях сверхкритической воды [57].

Несколько компаний в Соединенных Штатах в настоящее время работают над коммерциализацией сверхкритических реакторов для уничтожения опасных отходов. В Японии существует ряд коммерческих применений СКВО, среди которых одна установка для переработки галогенированных отходов, построенная Organo. В Корее Hanwha построены две установки коммерческого размера.

В России СКВО в лабораторных масштабах изучали в АО «ВНИИАЭС» и ФГУП «НИТИ им. Александрова» для переработки ИОС. В 2015 г. АО ФЦЯРБ, совместно с указанными предприятиями, выполнил разработку и изготовление опытно-промышленной установки, реализующей

данную технологию. ФГУП «РАДОН» принимало участие в разработке установки, а затем на базе предприятия были выполнены ее испытания [38].

Переданная для испытаний опытно-промышленная установка состояла из узлов приема и измельчения ОИОС, приготовления суспензии, реактора СКВО, модуля микрофльтрации и системы газоочистки. В ходе испытаний последовательно проводили технологический процесс с оценкой работоспособности и эффективности работы узлов.

Для увеличения производительности в состав узла измельчения был включен вихревой аппарат. Основная фракция ОИОС после измельчения имела размер частиц менее 100 мкм, а производительность процесса составила 2,5 кг/ч, что соответствовало требуемым параметрам.

Для повышения эффективности окисления ИОС использовали форсунку для подачи пульпы ИОС в реактор и вводили воздух в верхнюю часть реактора тангенциально через одно отверстие. Данный режим через час после начала подачи пульпы позволил достичь стабилизации температуры в диапазоне от 460 до 500 °С и давления от 22,5 до 24,0 МПа. Степень окисления ИОС составляла от 86 до 95 %, достигнув максимума через два часа.

Испытания показали работоспособность технологии СКВО, но выявили следующие недостатки:

- высокая температура и давление окисления обуславливают особые требования к прочности и герметичности оборудования и ставят под вопрос безопасность процесса;

- высокое энергопотребление процесса: при установленной мощности 50 кВт производительность по ИОС составила 1,5 кг/ч;

- получение конечного продукта в виде пульпы ЖРО с соотношением т/ж 1/5 – 1/10 в объеме, многократно превышающем объем исходных ОИОС, требует дополнительных затрат на его переработку.

Получаемый в результате сверхкритического окисления пульпы ОИОС раствор может быть кондиционирован разными путями:

- способом ионоселективной очистки;

- включением в ЦК после предварительного упаривания.

1.2.2.4. Окисление в расплаве солей

Суть процесса заключается в том, что ОИОС подвергаются воздействию расплава карбоната натрия в присутствии воздуха. В жидкой солевой среде реализация процесса окисления происходит при более низких температурах, а кислые газы и другие нежелательные элементы (фосфор, сера, мышьяк и галогены) поглощаются соевым слоем [60].

Процесс рассматривается в качестве альтернативы сжиганию. В США была оценена возможность его применения для обработки ионообменных смол в работе [60, 61].

Преимуществами процесса являются: более низкая температура окисления, отсутствие оксидов азота в выбросах, возможность удержания галогенов и других загрязняющих веществ в расплаве. Недостатки заключаются в высокой коррозионной активности расплавленной соли и сложности переработки [60].

1.2.2.5. Электрохимическое окисление

Процесс осуществляется в электрохимической ячейке, внутри которой размещается перерабатываемая ОИОС, выполняющая функции анода. Двухвалентное серебро, растворенное в смеси азотной кислоты и нитрата серебра, выступает в качестве окислителя. При взаимодействии окислителя с водой образуются активные радикалы, которые инициируют глубокое разложение ОИОС до неорганических составляющих. Процесс реализуется при низкой температуре и практически не образует газовой фазы, чем сходен с технологией мокрого окисления [62, 63].

1.2.2.6. «Барикс» процесс

«Барикс» процесс переработки ОИОС представляет собой метод их термической деструкции (деполимеризации) в инертной атмосфере с использованием гидроксида бария в качестве катализатора. Этот процесс приводит к образованию трех фаз: водной, органической и твердой. Водная и

органическая фаза не содержат радиоактивности. Все радионуклиды концентрируются в твердой фазе, которую можно утилизировать в исходном виде или после дополнительной переработки.

Процесс состоит из двух стадий, которые предполагают две ступени температурной обработки в инертной атмосфере при небольшом вакууме для предотвращения утечек. Первоначально, при нагреве до 135 °С, происходит обезвоживание ОИОС с удалением связанной воды и ее конденсацией. При дальнейшем нагреве до 400 °С испаряется органический материал самой матрицы ОИОС. Продукты испарения аккумулируются в конденсаторах с водяным и воздушным охлаждением.

Высокий рН, создаваемый гидроксидом бария, обеспечивает образование гидроксидов из сорбированных на смолах металлов, которые остаются в сухом остатке. C^{14} , который может присутствовать в анионитах, в ходе процесса образует карбонат бария, который также остается в сухом остатке. Если ОИОС не содержат трития, водная фаза после переработки не является радиоактивной.

Похожий принцип переработки лежит в основе реализуемого российским предприятием «РАОТЕХ» процесса реформинга ОИОС. Этот процесс осуществляется в диапазонах температур от 500 °С, а верхнее значение теплового воздействия ограничивается температурой уноса легколетучих радионуклидов. Реформинг заключается в обработке ОИОС, размещенных на твердой насадке, перегретым паром и окислителем в псевдооживленном слое [38, 64]. Неразложившийся остаток ОИОС удаляется из зоны реформинга газовым потоком и пропускается через фильтр. Затем твердые отходы отверждаются [64].

1.2.2.7. Термохимическая переработка

Процесс термохимической переработки ОИОС, разработанный во ФГУП «РАДОН», состоит в том, что ОИОС вводят в состав термохимической смеси, состоящей из порошка металлов-окислителей, активатора горения и некоторых добавок. Метод подходит для переработки влажных ОИОС.

При воспламенении возникает самоподдерживающаяся реакция горения, во время которой происходит разложение смол. Экспериментальные исследования с использованием опытной установки показали, что основная часть радионуклидов, содержащихся в смолах, химически связываются в зольном остатке (более 90 % Cs¹³⁷ и до 95 % Co⁶⁰). Объем полученного остатка от сжигания в несколько раз меньше, чем исходный объем влажных ОИОС [65].

1.2.3. Методы переработки отработавших ионообменных смол, находящиеся в стадии разработки

В числе вновь разрабатываемых методов обращения с ОИОС можно выделить следующие:

- сушка с использованием микроволновой обработки и последующее плазменно-дуговое сжигание;
- биологическое разложение [66];
- переработка в плавителе «холодный тигель» [67].

Биологическое разложение РАО, проходящее в анаэробных условиях, было исследовано в Финляндии. Обработке подлежат радиоактивные отходы органического происхождения, в число которых входит ОИОС. Недостатком данного способа является длительное время контакта бактерий с РАО, измеряющееся днями и даже неделями, а к достоинствам относится высокий коэффициент уменьшения объема - до нескольких десятков раз.

1.3. Методы иммобилизации отработавших ионообменных смол

Иммобилизация - процесс включения ОИОС в матричный материал для затвердевания или их помещение непосредственно в контейнер для хранения и/или окончательной изоляции. Во многих случаях перед иммобилизацией смол осуществляют их предварительную обработку одним или несколькими методами, перечисленными выше. Однако в некоторых случаях допустима иммобилизация ОИОС без предварительной обработки, за исключением удаления избытка воды.

Основными матричными (связующими) материалами, используемыми для иммобилизации ОИОС, являются цемент, битум и некоторые полимеры. В

некоторых странах для хранения и/или утилизации ОИОС, не включенных в твердую матрицу, применяются контейнеры высокой герметичности.

Процессы с использованием приведенных выше матриц, осуществляются в промышленном масштабе и подробно описаны во многих публикациях [68-73].

Для определения технологических параметров, а также количества и соотношения компонентов в составе компаунда, процесс кондиционирования ОИОС методом иммобилизации следует оценивать индивидуально для каждого вида матрицы. Оценка в большинстве случаев проводится путем экспериментальных исследований. Особенно чувствительными к изменению параметров матрицы являются ПК и ЦК, присутствие в составе которых определенных примесей, даже в минимальных объемах, может привести к потере способности к твердению и отрицательно повлиять на свойства конечного продукта.

При определении применимости матрицы, в том или ином технологическом процессе, важно учитывать нормативные требования государственных и отраслевых стандартов, а также требования к РАО, принимаемым на хранение и/или захоронение.

В таблице 1.1 приведены сравнительные характеристики матричных материалов, используемых для иммобилизации ОИОС [38].

Таблица 1.1 - Сравнительные характеристики матричных материалов, используемых для иммобилизации ОИОС

Тип матрицы	Преимущества	Недостатки
Цемент	Легко доступный материал Низкая стоимость Совместимость с широким спектром материалов Хорошая радиационная стойкость Негорючесть Благодаря высокому рН хорошо удерживает многие радионуклиды	Набухание ОИОС может вызвать растрескивание матрицы Объем конечного продукта больше, чем объем исходных ОИОС Нормируемый диапазон скорости выщелачивания от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ г/(см ² ·сут) для многих элементов, в том числе Cs ¹³⁷
Битум	Хорошая химическая устойчивость В процессе иммобилизации удаляется вся вода, содержащаяся в исходных отходах, что приводит к высокой степени включения ОИОС	Возможное размягчение матрицы при повышенных температурах Для сохранения структурной стабильности требуется размещение в контейнерах Подверженность радиационному и биологическому воздействию Способность к воспламенению Неизменность конечной формы обеспечивается использованием упаковок РАО Вероятность увеличения объема включенных ОИОС при взаимодействии матрицы с водой
Полимеры	Стойкость к химическому воздействию Широкий перечень разновидностей применяемых компонентов	Значительно дороже битума и цемента Реакции полимеризации могут воздействовать на материал отходов Более низкая радиационная стойкость по сравнению с цементом
Контейнеры высокой прочности	Простота и дешевизна в производстве и обращении Стальные контейнеры имеют высокую радиационную устойчивость	Стабильность упаковки полностью зависит от прочности контейнера Не приняты законодательными органами Российской Федерации и многих других стран. Полимерные контейнеры могут иметь низкую радиационную устойчивость
Стекло	Остеклованные отходы имеют высокую радиационную стойкость и химическую устойчивость Существенно уменьшают объем отходов (без учета вторичных ЖРО)	Высокотемпературный процесс Дорого в реализации Большой объем вторичных ЖРО

По принципу действия установки для иммобилизации можно разделить на две группы: периодического действия и непрерывного действия.

К установкам периодического действия, главным образом, относятся опытные установки, а также установки, функционирующие на предприятиях, которые не могут обеспечить их постоянную загрузку РАО для переработки.

Применение установок непрерывного действия позволяет предотвратить внешнее загрязнение за счет герметичной конструкции, а также уменьшить образование вторичных отходов [74].

В качестве способа иммобилизации ОИОС в матричный материал в конструкциях установок реализуются два принципа: смешение или пропитка.

1.3.1. Иммобилизация отработавших ионообменных смол в цементную матрицу

Для иммобилизации РАО широко используют цементные материалы, в основном гидравлические вяжущие цементы, состоящие из силикатов и алюминатов кальция. Портландцементы имеют высокую механическую прочность и используются наиболее часто. Активно развивается иммобилизация РАО при помощи высокоглиноземистых и пуццолановых цементов. Цементы на основе доменного шлака имеют высокую текучесть и длительное время схватывания [75 - 77].

Для улучшения специфических свойств РАО, иммобилизованных в ЦК, (химической стойкости или механической прочности) могут быть использованы различные добавки, пропитка матрицы полимерами метилметакрилат, стирол и т.д., используемая в Италии [78] и США [79, 80], а также добавление в цемент песка и битумной эмульсии [81].

На основе мирового опыта по иммобилизации в ЦК максимальное включение обезвоженных ОИОС составляет около 20 масс. % при прочности ЦК на сжатие около 20 МПа [82, 83]. При покрытии матрицы полиэстером удалось достичь процентного содержания до 23 масс. % сухой смолы [84]. Затрудняет цементирование, ухудшая схватывание, присутствие в ОИОС борной кислоты.

Условия захоронения ЦК могут быть благоприятными для размножения микроорганизмов, питательной средой которых являются компоненты РАО, а в

результате деятельности снижается механическая прочность ЦК и, соответственно, способность к удержанию радионуклидов [85].

В большинстве случаев процесс цементирования ОИОС осуществляется в контейнерах для дальнейшего хранения/захоронения путем перемешивания или кантования, для высокоактивных ОИОС - с использованием экранирования для обеспечения защиты персонала [86]. Известно устройство для цементирования пропиткой, которое содержит герметичный рабочий бокс, емкость-дозатор жидкости, смеситель и контейнер для радиоактивных отходов с крышкой, размещенный на виброплощадке [75].

1.3.2. Иммобилизация отработавших ионообменных смол в битумную матрицу

Битумная матрица на основе высокомолекулярных углеводородов при кондиционировании ОИОС обладает такими положительными свойствами, как устойчивость к воде, стойкость к деградации и химическому воздействию, значительная степень включения РАО и доступная стоимость.

Недостатки битума — низкая температура плавления и текучесть, горючесть и низкая радиационная стойкость [87 - 89].

Битумирование ОИОС требует предварительной подготовки путем размола во влажном состоянии, обезвоживания и сушки. Процесс битумирования ОИОС может осуществляться как периодически, так и непрерывно и предполагает нагрев до температуры около 200 °С, испарение воды и смешение. Битумная смесь загружается в контейнеры, в которых происходит ее охлаждение и отверждение [87].

1.3.3. Иммобилизация ОИОС в полимерную матрицу

Исследования процесса иммобилизации ОИОС в полимерную матрицу для повышения его экономической эффективности, простоты и улучшения качества конечного продукта проводятся во многих странах мира. Для включения РАО применим широкий спектр разновидностей полимерных матриц различной природы на основе таких мономеров, как этилен, стирол, формальдегид или его

производные в соединениях с фенолом, карбамидом и др. Для данной цели также широко применяются эпоксидные смолы [90].

1.3.3.1. Классификация полимеров

Классификация полимеров определяется спецификой их использования и разделяет этот вид материала на две основные подгруппы. Находясь в исходном виде в твердом агрегатном состоянии, термопластичные полимеры перемешиваются с подлежащими переработке компонентами матриц. При последующем нагреве достигается температура плавления и размягчение полимерной составляющей и происходит формирование однородного компаунда.

Терморезистивные полимеры изначально находятся в жидком состоянии, в котором они смешиваются с РАО, подлежащими кондиционированию. При воздействии тепла в полученном составе инициируется реакция образования химических связей и формируется твердая матрица. Процесс обычно реализуется в контейнере для последующего хранения/захоронения.

ОИОС относится к отходам, совместимым с материалом полимерной матрицы, но не образует с ним химических связей. Имобилизация ОИОС предполагает равномерное распределение частиц смолы в полимерной массе.

1.3.3.2. Подготовка к имобилизации в полимерную матрицу

Содержание жидкости в кондиционируемых ОИОС является важным фактором, определяющим ход процесса и качество матрицы. Химически или физически связанная влага находится в ОИОС в виде тонкой пленки на поверхности гранул и не влияет на свойства полимерной матрицы. В то же время свободная вода, присутствующая в ОИОС, или связанная вода, выделяющаяся в процессе кондиционирования, могут привести к таким проблемам, как разделение фаз и неомогенность конечного продукта. Поэтому важной задачей является контроль влагосодержания ОИОС, подлежащих переработке, путем обезвоживания или сушки.

В Японии перед отверждением с использованием терморезистивных смол ОИОС подвергают обработке растворами кислот или солей и высушиванию [91].

1.3.3.3. Общие принципы иммобилизации в полимерную матрицу

В Японии, Франции, Индии, Швейцарии, Германии и других странах в качестве полимерных матриц для кондиционирования ОИОС наиболее широко используются полиэфирные и эпоксидные смолы (ЭС) [60]. При использовании этих видов смол процесс отверждения протекает при температуре окружающей среды и характеризуется относительно несложной технологической схемой и составом используемого оборудования.

Примеры промышленного использования полимеров для отверждения ОИОС и других типов ЖРО представлены в таблице 1.2 [38].

Таблица 1.2 - Промышленное использование полимерного связующего в разных странах мира

Страна	Площадка	Тип отходов	Процесс
Аргентина	Atucha	ЖРО АЭС	Полиэтилен (экструдер)
Франция	Grenoble Chooz Mobile Systems (COMETE 1, 2)	Кубовые остатки, шламы, ИОС ЖРО АЭС ИОС	ЭС (в бочке) Полистирол (в бочке)
Германия	Mobile Systems (FAMA), (MOWA)	ИОС	Полистирол (в бочке)
Япония	Fukushima, Shimane, Kashiwazaki, Hamaoka	ЖРО АЭС	Полиэфир (в бочке)
Голландия	Borselle	ЖРО АЭС	Полиэтилен (экструдер)
Швейцария	Mobile System (FAMA)	ИОС	Полистирол
Англия	Trawsfynydd	ИОС	Полистирол (в бочке)

1.3.3.4. Иммобилизация в ненасыщенные полиэфирные

Детальное исследование процесса кондиционирования ОИОС с использованием ненасыщенных полиэфиров проводят в отношении регулирования времени и снижения температуры процесса с помощью системы «ускоритель-катализатор» [92]. На атомной электростанции Narora (Индия) при

реализации такого процесса используется система катализатора-ускорителя на основе диметиланилина и бензоилпероксида. На переработку в приемник, размещенный в «горячей камере», с помощью гидротранспорта подается партия ОИОС в количестве около 100 л. Из приемника, который выполняет роль дозатора, суспензия смолы подается в емкость, где проводят ее вакуумное обезвоживание. Затем в емкость подаются компоненты ПС, перемешанные с ускорителем и катализатором в нужных дозировках. Содержимое емкости перемешивается и подается в контейнер, в котором происходит отверждение ПК. Контейнер размещается на хранение.

Все операции осуществляются дистанционно. Подтверждение качества ПК выполняется путем исследования кернов. Похожие технологические схемы используются во Франции, Швеции и Японии с применением мобильных и стационарных установок. В качестве полимерной матрицы для отверждения ОИОС в этих странах также используются ЭС.

Российскими исследователями предложен способ включения ОИОС в твердую матрицу на основе термопластичного материала ИТА-31. Технологический процесс происходит при температуре от 260 до 280 °С и заключается в смешении компонентов в соотношении от 2:1 до 1:8. Затем в полученную смесь вводят углеродную ткань типа ЭЛУР в количестве от 30 до 60 масс. %. Получают композит методом высокотемпературного прессования смеси при повышенном давлении и температуре от 280 до 320 °С, который затем нагревают до температуры от 600 до 650 °С. Последняя стадия нагрева проводится в инертной среде или под вакуумом и представляет собой карбонизацию полученного композита [93].

При реализации другого способа иммобилизации ОИОС в полимерную матрицу используют трехкомпонентный компаунд термопластичной природы, состоящий из петролатума, полиэтилена низкого давления и сополимера этилена с винилацетатом. Технология реализуется методом смешения при нагреве от 75 до 80 °С, полученный продукт соответствует нормативным требованиям по скорости выщелачивания [94].

1.3.3.5. Иммобилизация в эпоксидную матрицу

В результате взаимодействия таких компонентов полимерного связующего (ПС), как ЭС и отвердители (ОТ), происходит образование эпоксидных матриц. В реакциях полимеризации при этом могут участвовать различные растворители, флексибилизаторы и пластификаторы, улучшая качество получаемого ПК. Присадки в виде наполнителей, красителей и т. д. также применяются для модификации свойств конечного продукта.

ЭС по химической природе в основе своей структуры имеют эпоксидные (а-окисные) группы и могут относиться к индивидуальным соединениям (мономерам), олигомерным продуктам или линейным термопластичным полимерам. Типичные примеры эпоксидных групп показаны на рисунке 1.3.

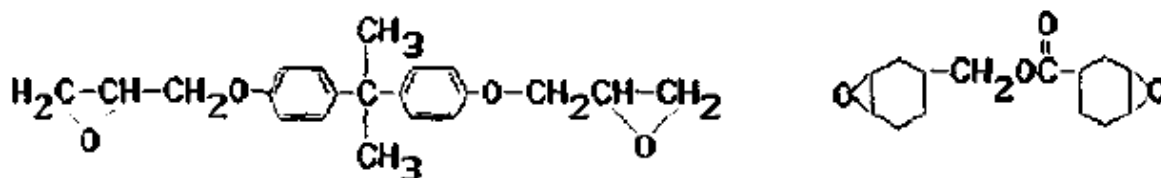


Рисунок 1.3 – Химические формулы эпоксидных смол, используемых для иммобилизации [95]

Присутствие эпоксидных групп в веществе не является обязательным условием его принадлежности к ЭС. Для ЭС, прежде всего, характерно происходящее в определенных условиях трансформирование из жидкого состояния в сетчатую структуру, что и обуславливает их полимерные свойства. Условиями и причиной происходящих трансформаций является образование химических связей эпоксидных групп смолы под влиянием катализаторов или в результате взаимодействия с полимеризующим (сшивающим) агентом, относящимся к классу отвердителей. Вещества с каталитической активностью выполняют роль инициаторов отверждения, обозначаются термином «отвердители каталитического действия» или катализаторы отверждения. Состоящую из этих двух веществ термореактивную систему называют эпоксидной композицией, а процесс полимеризации с образованием сетчатой структуры – отверждением эпоксидной композиции [95].

ЭС применяются для изготовления различных пластических материалов (компаундов, клеев, эмалей, связующих для слоистых пластиков, герметиков и др.) В зависимости от назначения и необходимых свойств конечного продукта выбирается тип эпоксидной группы и отвердителя. Подавляющее большинство материалов на основе эпоксидных олигомеров являются прочными, жесткими, химически и термически стойкими. Кроме того, возможно получение полимерных матриц с заданными свойствами путем введения в эпоксидные композиции специальных добавок – модификаторов.

По причине присутствия в химическом составе ароматических соединений ПС на основе ЭС обладает стойкостью к воздействию радиоактивного излучения и, следовательно, может применяться для отверждения РАО. Важным условием применения в данной области является также жидкое агрегатное состояние компонентов ПС. Нужными эксплуатационными свойствами обладают, например, ЭС марок КДА и К-153 и отвердитель полиэтиленполиамин (ПЭПА) [96].

Флагманом отечественных разработок в области изготовления и применения ЭС в различных отраслях промышленности является АО «ЭНПЦ «ЭПИТАЛ». Этой компанией, среди прочих, была разработана устойчивая к воздействию радиации композиция холодного отверждения «Атомик», основой которой, или смоляной частью, является эпоксидная диановая смола, а отверждение происходит под воздействием аминного отвердителя. В состав ПС входит также наполнитель, который и обеспечивает радиационную стойкость.

Общая формула диановых ЭС показана на рисунке 1.4.

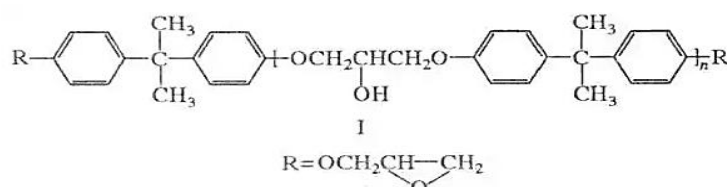


Рисунок 1.4 – Общая формула диановых эпоксидных смол [95]

Полученное ПС отличается устойчивостью к радиационному воздействию и может применяться при изготовлении матрицы для иммобилизации

высокоактивных РАО. Компаунд также является стойким к механическому воздействию (удары, вибрации) и показал устойчивость к циклическим термическим испытаниям при температурах от - 60 до 120 °С [97].

Для кондиционирования ОИОС, в соответствии с их спецификой, пригодны к применению прежде всего модифицированные ЭС, которые относятся к матрицам низкотемпературного отверждения, в процессе получения не требующим термообработки. Необходимыми свойствами при промышленном применении ЭС для кондиционирования ОИОС являются также длительная жизнестойкость и время отверждения (желатинизации), низкая вязкость, незначительный разогрев при отверждении, невысокая относительная цена и доступность приобретения компонентов [98].

Улучшенные реологические характеристики демонстрирует современная разработка отечественных производителей: двухкомпонентная система - ЭС марки ЭТАЛ-247 и ОТ марки ЭТАЛ-2МК. ПС, полученное с использованием этих составляющих системы, характеризуется продолжительным периодом жизнеспособности (длительным временем перехода в гелеобразное состояние, с повышением вязкости или желатинизации), низкой вязкостью и обладают способностью глубокого проникновения в пористые структуры [99].

Эпоксидная матрица (аралдит) была использована для включения ОИОС компанией General Electric (США) [100], а также во Франции [101]. Применяемая этими странами технология состоит в том, что обезвоженные ОИОС смешиваются с ЭС, которая покрывает тонким слоем каждую отдельную частицу ионообменной смолы. Затем в режиме статического смешения к смеси добавляется ОТ. Отверждение происходит примерно за три часа.

1.3.3.6. Оборудование для кондиционирования ОИОС методом включения в полимерное связующее, применяемое в разных странах

Кондиционирование ОИОС методом включения в ПС проводят в аппаратах периодического и непрерывного действия. Пример установки периодического действия из Франции представлен на рисунке 1.5.

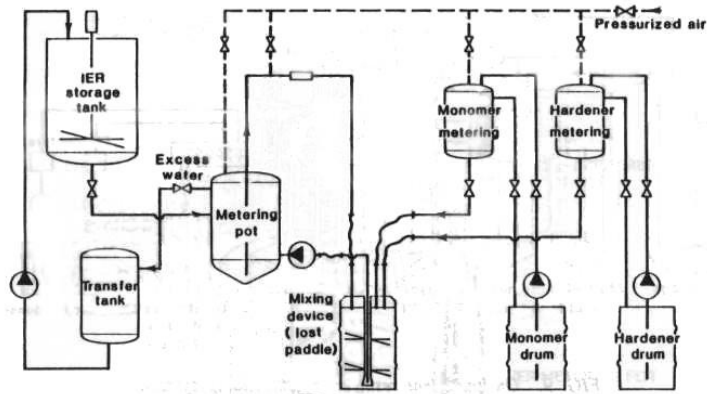


Рисунок 1.5 - Схема установки включения ИОС в полимеры в СЕА/Technicatome [101]

Основной технологии периодического действия, эксплуатируемой компанией СЕА/Technicatome (Франция), является метод смешения. Процесс происходит в контейнере, куда дозируют ОИОС с предварительно удаленной транспортной водой и компоненты ПС. По окончании процесса одноразовая мешалка остается в контейнере.

Установки смешения непрерывного действия отличаются присутствием в составе оборудования центрифуги, в которой происходит удаление влаги, и шнекового смесителя. Пример установки непрерывного действия (Франция), для включения ИОС в полимеры, представлен на рисунке 1.6.

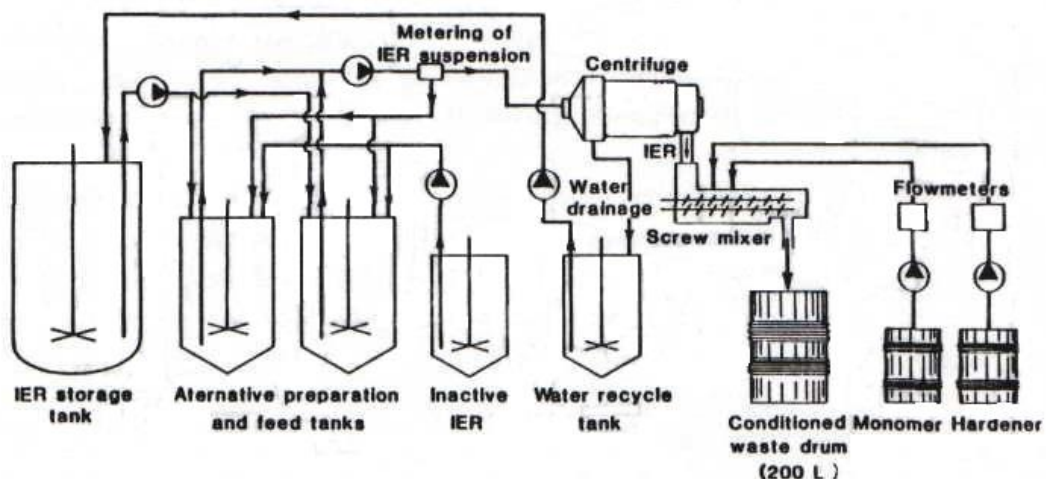


Рисунок 1.6 - Установка непрерывного действия для включения ИОС в полимеры в СЕА/Technicatome [101]

Пульпа ОИОС перекачивается из резервуара для хранения, обезвоживается и включается в эпоксидную матрицу в 200-литровых барабанах. Вода, содержащаяся в пульпе ОИОС, возвращается в резервуар и может использоваться многократно в качестве транспортной воды. В состав установки входит инкапсулирующий блок и двойной резервуарный блок для ЭС и ОТ, а также блок управления [101].

Стабильность работы такой установки можно поставить под сомнение по причине ряда существенных недостатков, которые присущи методу смешения. При получении ПК методом смешения сложно контролировать однородность матрицы, а также обеспечивать точность дозирования компонентов. Это может привести к ухудшению качества конечного продукта.

В США давно используется фирмой DTS метод включения ОИОС в ПС методом пропитки (рисунок 1.7). Процесс реализуется непосредственно в контейнере для последующего хранения/захоронения.

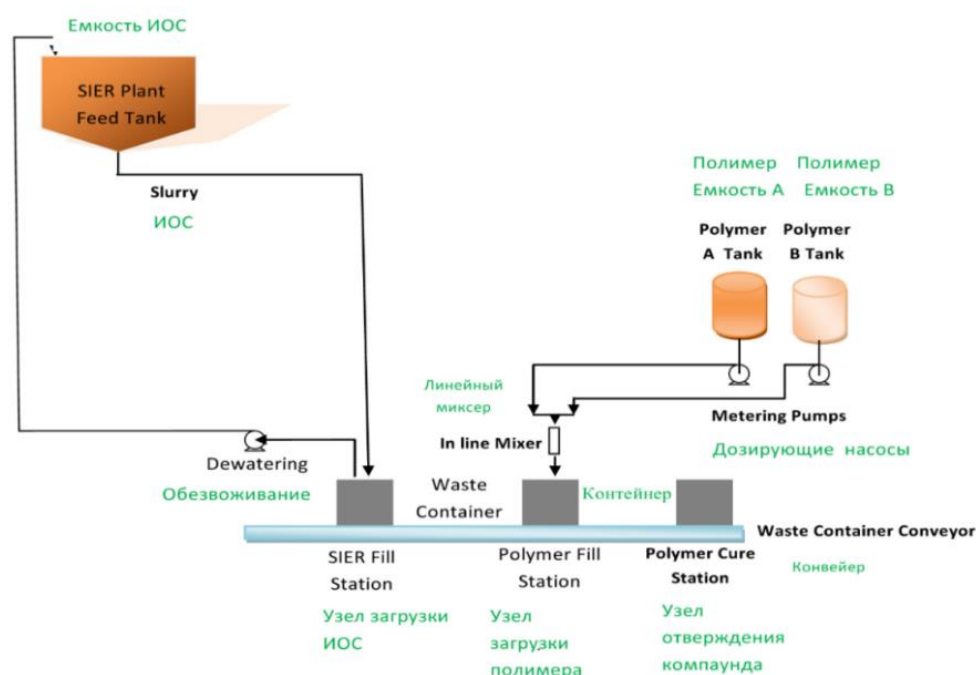


Рисунок 1.7 - Процесс APST™ IN SITU компании DTS (США) [102]

Следует отметить, что в применяемых компанией DTS установках отсутствует оборудование для точного дозирования радиоактивной ОИОС и её

равномерного распределения при заполнении контейнера, это приводит к снижению качества конечного продукта и образованию пустот в контейнере.

Введение ПС в контейнер производится при помощи патрубка в смешанном виде, что может привести к его преждевременному отверждению, затруднению подачи и образованию в объёме кондиционируемой ИОС локальных зон, не пропитанных ПС.

Установки для кондиционирования ОИОС методом включения в полимерную матрицу в мобильном исполнении обладают следующими преимуществами:

- гораздо более рентабельны, чем стационарная установка на каждом объекте;
- постоянный квалифицированный обслуживающий персонал;
- возможность работы путем коротких кампаний и перерывов между ними;
- возможность адаптации конструкции для соответствия размерам вспомогательных зданий ядерных объектов;
- удобство контроля и сравнения результатов, а также ведения документации.

Ключевые точки контроля процесса включения ОИОС в полимерную матрицу с использованием мобильных установок представлены в таблице 1.3 [101].

Таблица 1.3 – Ключевые точки контроля процесса включения ОИОС в полимерную матрицу с использованием установок периодического действия

Параметры контроля	Описание объектов контроля
Характеристики исходной ОИОС (объем, тип, активность, форма)	Происхождение: – ОИОС системы очистки резервуаров для хранения ОЯТ, ОИОС после очистки ЖРО; – пульпы ОИОС из резервуаров хранения. Химическая природа: полистирольные, фенольные, акриловые или фенолформальдегидные катиониты или аниониты; Диаметр зерна: от 0,3 до 1,2 мм; Химический состав: могут включать бораты, Са, Со, Сг, Fe, Li, Na и Ni. Радионуклидный состав: Ag ¹¹⁰ , Co ^{57,58,60} , Cs ^{134,137} , Mn ⁵⁴ ; Суммарная активность бета- и гамма-излучателей – не более $1 \cdot 10^8$ Бк/м ³ .
Характеристики вторичных отходов	- вода, содержащаяся в пульпе ОИОС: возвращается в резервуар для хранения; - ТРО в виде контейнеров с кондиционированной ОИОС; - загрязненное оборудование, СИЗ.
Характеристики конечного продукта (тип контейнера, активность, форма)	- стандартные контейнеры; - активность обусловлена типом контейнера и требованиями к хранению; - форма – ТРО.
Нормативно-правовые требования	Соблюдение требований нормативной документации, национального оператора и внутренних требований АЭС.

1.3.4. Технологическая реализация метода включения в полимерное связующее, установка кондиционирования ОИОС методом включения в полимерное связующее, разработанная во ФГУП «РАДОН»

Во ФГУП «РАДОН» была разработана технологическая схема процесса кондиционирования ОИОС, состоящего из двух основных стадий, которые заключаются в предварительной подготовке ОИОС и последующей их пропитке ПС [38].

Схема технологического процесса кондиционирования ОИОС показана на рисунке 1.8.

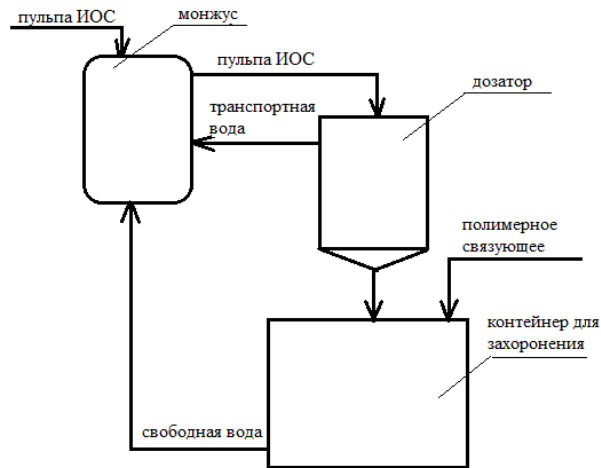


Рисунок 1.8 – Схема технологического процесса кондиционирования ОИОС методом включения в полимерное связующее [38]

На основе представленной технологической схемы во ФГУП «РАДОН» разработана и изготовлена опытно–промышленная установка кондиционирования ОИОС непосредственно в контейнере для захоронения. Установка реализует технологию обезвоживания и включения ОИОС в ПС способом пропитки в периодическом режиме, ее паспортная производительность составляет до 1 м³/час [11, 38].

Установка предназначена для переработки ОИОС, которые образуются на разных ОИАЭ, и имеет передвижное исполнение [38]. Узлы установки доставляются с помощью спецтранспорта на объект, где осуществляется ее монтаж, подключение к необходимым инженерным коммуникациям и выполняется переработка и кондиционирование ОИОС. Результатом кондиционирования являются упаковки ПК с включенными ОИОС, которые представляют собой сертифицированные контейнеры, готовые к передаче на захоронение Национальному оператору. По окончании переработки установка демонтируется и направляется на следующий объект. Внешний вид установки, ее основные узлы и системы представлены на рисунке 1.9 [11, 38].



Рисунок 1.9 - Общий вид опытно-промышленной установки кондиционирования ОИОС методом включения в полимерное связующее (Россия, ФГУП «РАДОН») [11, 38]

1 – дозатор, 2 – контейнер, 3 – монжус, 4 – вибростол, 5 – емкость для эпоксидной смолы, 6 – емкость для отвердителя, 7 – монжус, 8 – приемная емкость для ИОС, 9 – пульт управления

Принцип действия установки заключается в следующих операциях. С помощью вакуума, создаваемого в монжусе (7), пульпу ИОС из емкости 8 направляют в дозатор (1). Заполнение дозатора производят до появления крупных частиц пульпы в переливном потоке аппарата, которое определяют по датчику контроля заполнения на трубопроводе перелива пульпы, оборудованном смотровым стеклом, визуальное с помощью телекамеры. В дозаторе формируется порция пульпы, транспортная вода отделяется от ИОС за счет меньшей плотности и удаляется из дозатора в приемную емкость (8) вместе с избытком ИОС через верхний трубопровод.

Порцию сгущенной пульпы ИОС под действием сжатого воздуха подают из дозатора в контейнер (2), размещенный на вибростоле (4) и оснащенный двумя перфорированными перегородками, способными к фильтрации воды, но не проницаемыми для ИОС, в пространство между которыми направляется пульпа. В контейнере происходит обезвоживание ионообменных смол (отделение

свободной влаги путем фильтрации на перфорированных перегородках) и пропитка ОИОС ПС, получаемым в трубном смесителе.

Продукт кондиционирования размещается в контейнерах двух типов, которые выбираются в зависимости от удельной активности конечного продукта.

Контейнер КМЗ-ИОС-РАДОН предназначен для кондиционирования низкоактивных РАО 4 класса (при удельной активности ИОС до 10^7 Бк/кг). Для кондиционирования среднеактивных РАО 3 класса при удельной активности ИОС до 10^8 Бк/кг используют контейнер НЗК-150-1,5П со вставкой НЗК-ИОС-РАДОН. На рисунках 1.10 и 1.11 представлены эскизы общего вида контейнеров, применяемых в технологическом процессе и изготовленных на основе сертифицированных упаковок типа КМЗ и НЗК-150-1,5П [38].

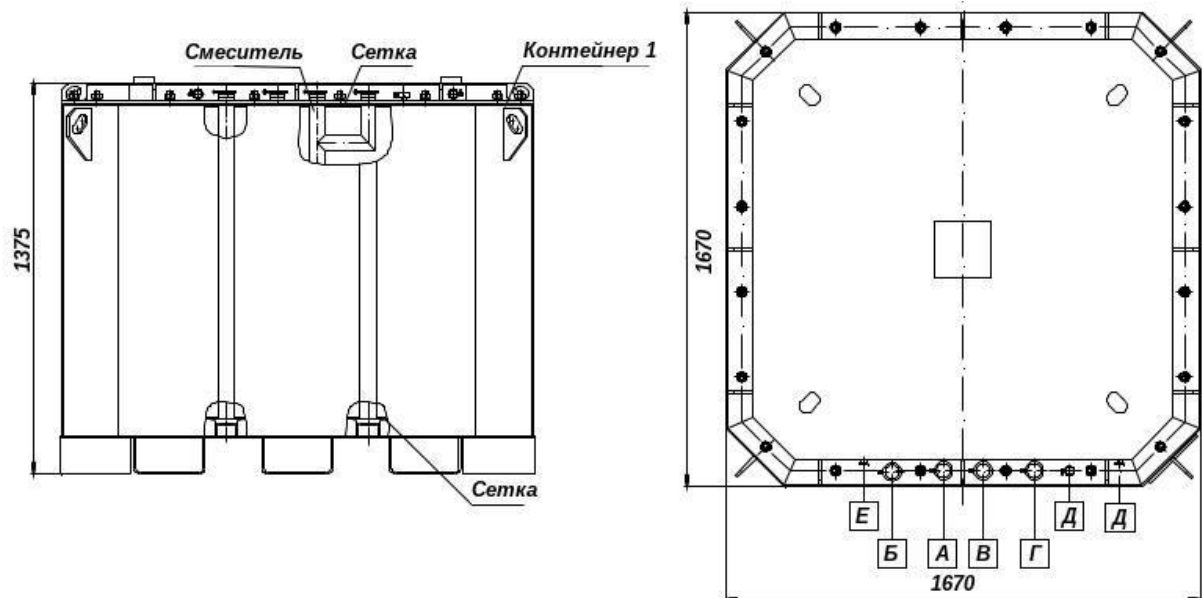


Рисунок 1.10 - Контейнер КМЗ-ИОС-РАДОН для кондиционирования ОИОС 4 класса

А – подвод пульпы ОИОС; Б – отвод свободной жидкости из контейнера в монжус; В – подвод эпоксидной смолы; Г – подвод отвердителя;
Д – датчик уровня; Е – отвод газов в грязную сдувку

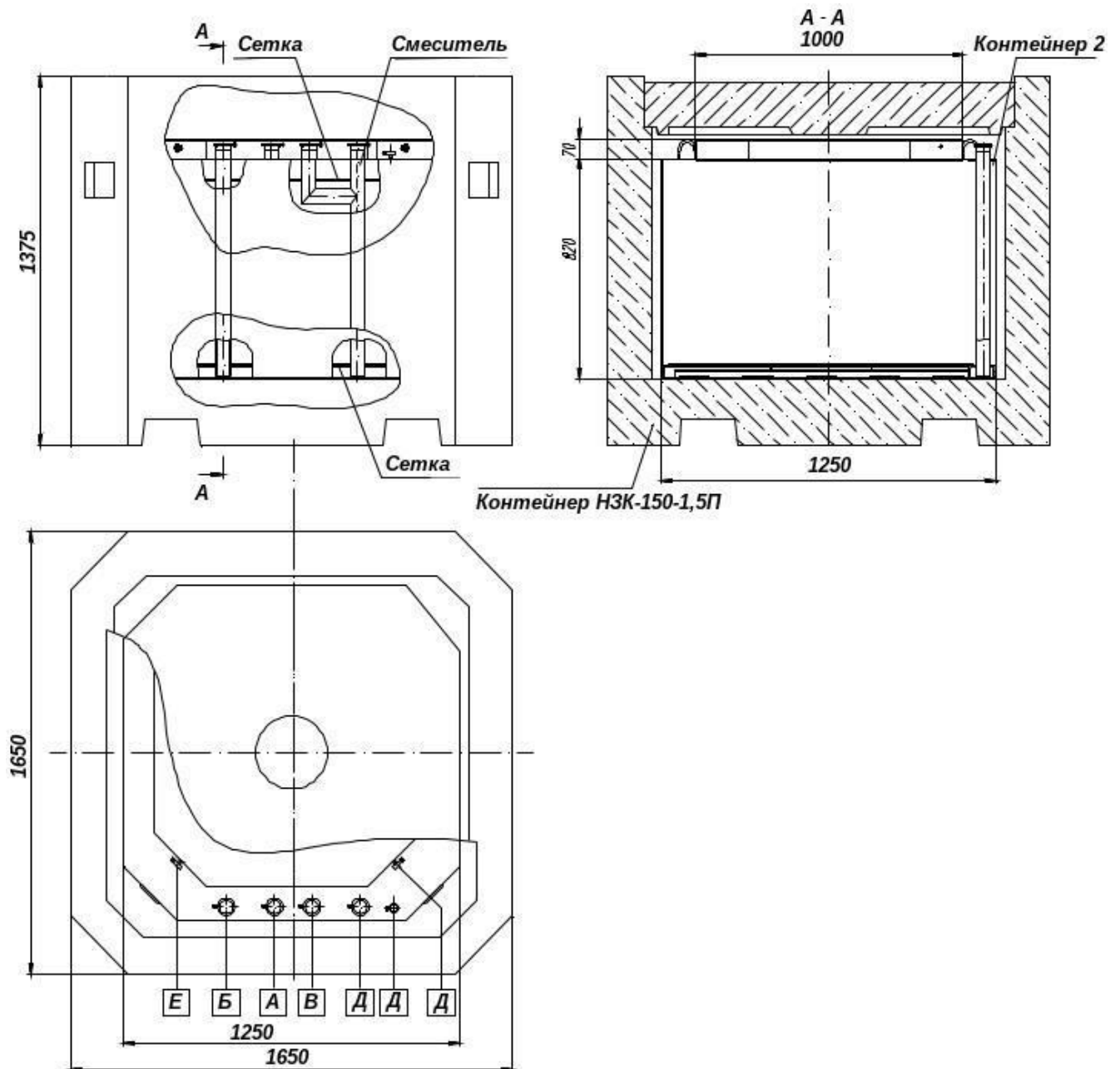


Рисунок 1.11 - Контейнер НЗК-150-1,5П со вставкой НЗК-ИОС-РАДОН для кондиционирования ОИОС 3 класса

А – подвод пульпы ОИОС; Б – отвод свободной жидкости из контейнера в монжус; В – подвод эпоксидной смолы; Г – подвод отвердителя;
 Д – датчик уровня; Е – отвод газов в грязную сдувку

Путем виброобработки, периодически осуществляемой при подаче сгущенной пульпы ОИОС, обеспечивают равномерное заполнение всего объема контейнера.

После срабатывания датчика уровня пульпы в контейнере, свидетельствующего о полном его заполнении пульпой ИОС, выполняют обезвоживание смолы, т. е. удаление оставшейся транспортной и межгрануловой воды. Для сбора свободной жидкости после ее фильтрации через нижнюю перфорированную перегородку контейнера служит придонная дренажная полость. Удаление жидкости из полости производится с помощью монжуса (3), а о его окончании судят по обнулению разрежения в монжусе, которое контролируют с помощью манометра. На этом стадия обезвоживания ОИОС завершается.

Предназначенные для осуществления пропитки компоненты ПС находятся в предварительно заполняемых емкостях (5) и (6) для ЭС и ОТ, откуда их подают с помощью насосов-дозаторов по отдельным трубопроводам в трубный смеситель. Данная конструкция представляет собой трубу, заполненную кольцами Рашига, размещенную внутри контейнера. В трубном смесителе происходит смешивание ЭС и ОТ, подача ПС в придонную дренажную полость и дальнейшая пропитка ОИОС в контейнере по направлению от донной части к поверхности. Об окончании стадии пропитки судят по отклику датчика уровня ПС, размещенного на крышке контейнера.

При подготовке контейнера к направлению на хранение/захоронение выполняют отбор обезвоженных ИОС и ПК для оценки соответствия требованиям нормативных документов. Затем отключают от контейнера все трубопроводы подачи сред и выполняют заглушку патрубков. Для упрощения операции по отключению в соединениях используют быстросъемные зажимы типа КЛАМП. Осуществляют выдержку контейнера в течение 48 часов для отверждения ПК, после чего упаковка направляется на паспортизацию и хранение/захоронение.

Воду из монжуса (3) направляют в приемную емкость (8) и повторно используют в технологическом процессе, т.е. вторичные РАО при этом не образуются.

Для обеспечения работы установки необходимо ее подключение к таким технологическим средам, как вентиляция (грязная сдувка), подача воды и дезактивирующего раствора, а также отвод сбросов в спецканализацию.

Использование в данном технологическом процессе метода пропитки, а также виброобработка во время заполнения контейнера ОИОС обеспечивает однородность получаемой матрицы. Точность дозирования компонентов ПК обеспечивается с помощью дозатора — для ОИОС, и контролируемого расхода насосов - при подаче компонентов ПС. Качество получаемого ПК обеспечивается вакуумированием при обезвоживании ОИОС, а также применением отдельной подачи компонентов ПС и трубного смесителя для однородности и стабильности пропитки.

1.4.Выводы по главе 1

В главе 1 подробно рассмотрены существующие технологические способы кондиционирования ОИОС в России и в мире, которые условно можно разделить на две основных группы: деструктивные и недеструктивные технологии. Каждый способ кондиционирования имеет различную степень технологической проработки, а также разные достоинства и недостатки.

В основе деструктивных технологических методов лежит разрушение органических соединений в составе ОИОС с получением неорганического промежуточного продукта. К деструктивным методам относятся технологии, в результате применения которых изменяются химические, радиологические и/или физические характеристики ионообменных смол. К недостаткам данной подгруппы применяемых технологий относятся: необходимость разработки и применения сложного технологического оборудования; образование большого количества вторичных отходов; сокращение объема ОИОС в результате кондиционирования приводит к получению конечного продукта с высокой удельной активностью, для которого может отсутствовать сертифицированная упаковка.

Достаточно перспективной группой технологий по обращению с ОИОС, не имеющей недостатков, характерных для деструктивных методов, является их иммобилизация, т. е. включение в цементную, битумную или полимерную матрицу для затвердевания и последующее размещение полученного компаунда в

контейнере для хранения и/или окончательной утилизации. При выборе данного варианта обращения с ОИОС обязательной является их предварительная обработка, заключающаяся в удалении избытка воды.

Во ФГУП «РАДОН» разработана и изготовлена опытно–промышленная установка кондиционирования ИОС непосредственно в контейнере для захоронения. Установка реализует технологию обезвоживания и включения ОИОС в полимерное связующее способом пропитки. Недостатком этой разработки является отсутствие промышленного внедрения применяемого метода кондиционирования.

Для промышленного внедрения необходимо провести исследования, направленные на научное обоснование технологии кондиционирования ОИОС методом включения в полимерное связующее на основе эпоксидных смол и решить следующие задачи:

- обосновать метод предварительной обработки ОИОС перед включением в полимерный компаунд;
- выявить изменения свойств полимерного компаунда на основе ОИОС, обеспечивающие безопасность при размещении в условиях приповерхностного хранения;
- обосновать отсутствие газовыделения полимерного компаунда на основе ОИОС, обезвоженных до остаточной влажности 50 - 53 масс. %;
- выполнить технологическое обоснование схемы опытно-промышленной установки для кондиционирования реальных ОИОС АЭС.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТ, МЕТОДЫ, МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Описание объекта исследования

Накопленные на объектах атомной отрасли ОИОС представляют собой РАО 3 и 4 класса. Поскольку требования ППЗРО и НП-093-14 [2] позволяют захоронение ОИОС 4 класса без отверждения, они были определены в настоящей работе в качестве объекта исследования.

ОИОС 3 класса при передаче на захоронение, по требованиям ППЗРО и НП-093-14 [2], должны находиться в структурно стабильной форме. В качестве матрицы для их включения в настоящей работе рассматривается ПК на основе ЭС.

Исследования проводились на разных марках ОИОС, применяемых на АЭС, а также на реальных смолах из производственного процесса ФГУП «РАДОН» (раздел 2.2.1).

В качестве компонентов ПК для исследований использовали ЭС и ОТ различных торговых марок, представленных российскими поставщиками (раздел 2.2.2).

2.1.1. Ионообменные смолы

Для лабораторных экспериментов были использованы следующие ОИОС:

- сильнокислотный катионит марки DOWEX HCR-S(H) без радионуклидного загрязнения;
- сильноосновный анионит марки АВ-17 без радионуклидного загрязнения;
- слабоосновный анионит марки DOWEX без радионуклидного загрязнения.

Для лабораторных экспериментов и опытно-промышленных испытаний использовали следующие ОИОС:

- реальная радиоактивная ОИОС из колонн системы спецводоочистки здания № 14 НПК ФГУП «РАДОН» (станции очистки спецстоков) [38];

- реальные ОИОС с Курской АЭС (КурАЭС), Смоленской АЭС (СмАЭС), Калининской АЭС (КлнАЭС).

2.1.1.1. Катионообменная смола DOWEX HCR-S(H)

Относится к сильнокислотным катионитам гелевого типа в H-форме и представляет собой мелкие однородные гранулы средним размером от 0,4 до 0,6 мм с исходным содержанием влаги от 35 до 50 % и максимальной рабочей температурой 120 °С. Функциональные группы данной смолы – сульфогруппы.

2.1.1.2. Анионообменная смола АВ-17

Сильноосновный анионит гелевого типа с исходным содержанием влаги от 50 до 60 %. Функциональные группы данной смолы – четвертичные триметиламмониевые.

2.1.1.3. Анионообменная смола DOWEX MARATHON WBA

Слабоосновный анионит гелевого типа с исходным содержанием влаги от 50 до 60 %. Функциональные группы данной смолы – третичный амин.

2.1.1.4. Смесь катионита и анионита, меченных Cs^{137} и Sr^{90}

Готовили смесь катионита и анионита указанных выше марок с общей влажностью около 50 масс. % и отсутствием свободной влаги. В смесь вносили образцовые радионуклидные растворы Cs^{137} и Sr^{90} , позволяющие подготовить образцы ОИОС, с известным содержанием радионуклидов. Подготовленную таким образом ИОС использовали для дальнейших экспериментов.

2.1.1.5. ОИОС из колонн системы спецводоочистки здания № 14 НПК ФГУП «РАДОН»

Для более детального исследования воспользовались смолами, которые образуются в системе спецводоочистки НПК ФГУП «РАДОН». Для этого отобрали ОИОС из колонн системы спецводоочистки здания № 14 НПК ФГУП «РАДОН» (станции очистки спецстоков) [38]. Станция спецводоочистки представляет собой ионообменные колонны в количестве шести штук, в трех из

них размещен катионит марки DOWEX HCR-S(H), в остальных - анионит марки АВ-17. Общий объем ионообменных смол составляет около 7,5 м³. Средние значения удельной активности катионита и анионита представлены в таблице 2.1 [38].

Таблица 2.1 – Радионуклидный состав ОИОС, выгруженных из колонн станции очистки спецстоков ФГУП «РАДОН», усредненные значения за 3 года эксплуатации системы с 2016 по 2019 гг

Тип ИОС	Удельная активность, Бк/кг				
	$\Sigma\alpha$	$\Sigma\beta$	Cs ¹³⁷	Zn ⁶⁵	Co ⁵⁷
Анионит	< 10	5,3·10 ³	3,3·10 ²	8,9·10 ²	1,1·10 ⁴
Катионит	< 10	1,3·10 ⁶	1,0·10 ⁶	< 100	1,1·10 ⁴

2.1.1.6. Отработавшие ионообменные смолы с АЭС

Определен радионуклидный состав ОИОС АЭС с помощью радиометрического, а также альфа- бета- и гамма-спектрометрического анализа, результаты представлены в таблицах 2.2 – 2.4 [38].

Таблица 2.2 – Результаты радиометрического анализа проб ОИОС КурАЭС и СМАЭС, Бк/кг, средние значения за 5 лет эксплуатации системы водоочистки

Происхождение ИОС	$\Sigma\beta$ по Cs ¹³⁷	$\Sigma\beta$ по Sr ⁹⁰ +Y ⁹⁰	$\Sigma\alpha$ по Pu	γ-спектрометрия			
				Cs ¹³⁷	Co ⁶⁰	Nb ⁹⁴	Cs ¹³⁴
Курская АЭС	5,2·10 ⁷	2,85·10 ⁷	4,9·10 ⁴	4,3·10 ⁷	2,8·10 ⁶	6,6·10 ⁵	1,5·10 ⁴
Смоленская АЭС	5,6·10 ⁵	-	1,4·10 ³	1,0·10 ⁵	1,1·10 ⁶	6,2·10 ³	5,5·10 ³

Таблица 2.3 – Результаты спектрометрического анализа проб ОИОС КурАЭС, Бк/кг, средние значения за 5 лет эксплуатации системы водоочистки

Cs ¹³⁷	Ra ²²⁶	Tc ⁹⁹	Ni ⁶³	Am ²⁴¹
3,7·10 ⁷	≤3,9·10 ⁴	9,95·10 ⁶	1,8·10 ⁷	3,35·10 ⁵

Результаты определения радионуклидного состава ОИОС КЛНАЭС, полученной со станции в 2022 г., представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 - Удельная активность ОИОС с КЛНАЭС, Бк/кг

Cs ¹³⁷	Cs ¹³⁴	Co ⁶⁰	Co ⁵⁷
3·10 ³ – 2·10 ⁴	3·10 ² – 2·10 ³	3·10 ³ – 2·10 ⁴	-

2.1.2. Материалы для получения полимерного компаунда на основе ОИОС

В качестве основы для получения образцов ПК были использованы модифицированные ЭС марок КДА (ТУ 2225-042-17411121-2008), К-153 (ТУ 6-05-1584-86), ЭТАЛ-247 (ТУ 2257-247-18826195-07), ЭТАЛ-247SL (ТУ 2257-200-18826195-02 изм. 1, ТУ 2257-001-18826195-01 изм. 1), в качестве отвердителей – широко используемые ПЭПА (ТУ 2413-357-00203447-99), ЭТАЛ 2МК (ТУ 2257-002-18826195-01), ЭТАЛ 45М (ТУ 2257-045-18826195-01).

а) Эпоксидная смола марки КДА

Производится на основе эпоксидиановых смол, модифицированных алифатической смолой марки ДЭГ-1. Используется в композициях с различными наполнителями (или без них) и отвердителями в качестве клеев (для соединения металлических и неметаллических материалов), пропиточных составов и связующего в стеклопластиках, заливки и герметизации различных изделий. Низкая вязкость смолы, высокие показатели ударной вязкости отвержденных композиций, хорошая совместимость со многими наполнителями позволяют получать на ее основе широкий круг композитов с высокими физико-механическими свойствами.

В соответствии с техническими требованиями, ЭС марки КДА (без ОТ) имеет динамическую вязкость 4,5 Па·с при 25 °С, время желатинизации 70 мин при 20 °С и следующий состав, % масс.:

эпоксидные группы, %, не менее.....21,5;
 летучие вещества, не более.....1,5;
 ионы хлора, %, не более.....0,008.

б) Эпоксидная смола марки ЭТАЛ-247

ЭС марки ЭТАЛ-247 относится к модифицированным продуктам пониженной вязкости, благодаря которой применяется для изготовления изделий, например, труб из стеклопластика, способом намотки или пропитки. Получаемые изделия устойчивы к воздействию горячей воды и водных растворов солей и кислот, а также концентрированных и разбавленных щелочей. Не применяются в

контакте с окислителями. В комплексе с подходящим отвердителем данные смолы используются при создании устойчивых к коррозии покрытий, а также в электротехнической промышленности для монтажа, пропитки, заливки и капсулирования элементов электротехнических изделий.

В соответствии с техническими требованиями, ЭС марки ЭТАЛ-247 имеет массовую долю эпоксидных групп не менее 22,8 % и вязкость при 25 °С не более 4 мин.

в) Эпоксидная смола марки ЭТАЛ-247SL

Модифицированный вариант ЭС марки ЭТАЛ-247, отличается пониженной вязкостью и увеличенным временем желатинизации. Технические характеристики смолы представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 - Технические требования к полимерному компаунду ЭТАЛ-247SL

Наименование показателя	Значение
Вязкость смоляной части при 25 °С, мин, не более	1,2
Вязкость отвердителя при 25 °С, мин, не более	0,7
Время желатинизации с отвердителем при 25 °С, часов, не менее	4,5

г) Отвердитель марки ПЭПА

Полиэтиленполиамин – наиболее популярный отвердитель для составов холодного отверждения. Основным его недостатком является высокий экзотермический эффект процесса отверждения, что приводит к неполному использованию эпоксидных групп и хрупкости конечного продукта. Для улучшения конечного продукта в ПК вводятся пластификаторы.

д) Отвердитель марки ЭТАЛ-45М

ОТ ЭТАЛ-45М применяется при температуре от -7 до 45 °С и нечувствителен к влажности окружающей среды. Его химическая природа – аминная, данный материал нетоксичен, неаллергенен и не обладает резким запахом. Предназначен для применения в следующих направлениях:

– в авиации, флоте и на транспорте – для изготовления формуемых деталей машин и аппаратов на основе стеклопластика;

– формирование коррозионно-защитного покрытия для поверхностей сооружений из металла и бетона от воздействия воды и растворов кислот и щелочей в строительстве и на производстве (трубопроводное и емкостное оборудование, бетонные конструкции);

– создание изоляционного покрытия или пропитки электротехнического оборудования (элементов кабелей, электродвигателей и т. д.);

– устойчивые к действию агрессивных сред клеящие и матричные составы для использования в быту и на производстве.

В отличие от ОТ марки ПЭПА, ЭТАЛ-45М не характеризуется экзотермическим эффектом при отверждении в композиции с ЭС, а также обладает большей прочностью и термоустойчивостью (предназначен для применения в условиях высоких температур).

е) Отвердитель марки ЭТАЛ-2МК

ОТ марки ЭТАЛ-2МК вступает в реакцию отверждения с ЭС при температуре от 0 до 45 °С. Используется для получения ПК, применяемых в лакокрасочных составах, как компонент красок для наливных полов. Составы на его основе устойчивы к ультрафиолетовому излучению.

2.1.3. Подготовка образцов полимерного компаунда на основе ОИОС

Образцы ПК, используемые для лабораторных исследований, представляли собой диски со средним диаметром 45-40 мм и средней массой 16-20 г.

В лабораторных условиях образцы готовили методом смешения ОИОС и компонентов ПК. Дозирование компонентов осуществляли с помощью весов электронных GF-3000 высокого (II) класса точности по ГОСТ OIML R-76-1 с пределом допустимой погрешности $\pm 0,1$ г в диапазоне от 0,50 до 500 г вкл.

Образцы для лабораторных исследований готовили также методом пропитки с использованием лабораторной установки, схема которой показана на рисунке 2.1.

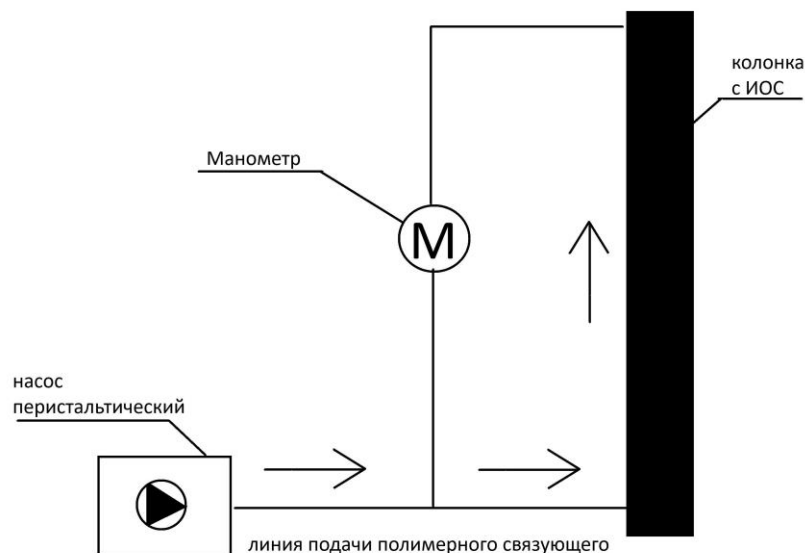


Рисунок 2.1 – Схема лабораторной установки для получения лабораторных образцов полимерного компаунда методом пропитки

При проведении опытно-промышленных испытаний образцы отбирали из упаковок с ПК после пропитки. Отбор производился до завершения отверждения ПК с помощью специального пробоотборника. Затем образцы размещали в формах для отверждения, после чего их использовали для проведения исследований.

Отбор образцов также производился из контейнеров с отвержденным ПК на основе ОИОС с помощью бурильного оборудования (фрезы).

2.2. Параметры и методы исследований, используемое оборудование

2.2.1. Параметры и методы контроля объекта исследования

В соответствии с показателями качества по НП-019-15 [1] и критериями приемлемости для захоронения по НП-093-14 [2] определены указанные ниже параметры контроля объекта исследования.

Параметры контроля ОИОС, не включенных в ПК:

– водоустойчивость, термическая и радиационная стойкость (метод контроля – изменение объема и скорость выщелачивания);

– остаточная влажность (метод контроля – высушивание до постоянной массы при температуре 80 °С).

Параметры контроля ПК с включенными ОИОС:

– радиационная и термическая стойкость (метод контроля – механическая прочность, изменение объема и скорость выщелачивания);

– водоустойчивость (метод контроля – скорость выщелачивания);

– газовыделение (метод контроля – определение объема и состава выделившегося газа);

– пожароопасность (определение параметров горючести, температуры воспламенения и самовоспламенения).

Для испытаний использовали образцы ПК, подготовленные по п. 2.1.3.

Контроль остаточной влажности ОИОС производили гравиметрическим методом с учетом требований ГОСТ 5180 [103] путем высушивания проб ОИОС до постоянной массы в сушильном шкафу, при 80 °С. Такая температура обработки была выбрана в соответствии с техническими характеристиками ОИОС, т.е. со значениями их рабочей температуры. При более высокой температуре начинается термодеструкция смол, особенно анионита [98].

Влажность ОИОС, %, вычисляли по формуле:

$$w = 100(m_1 - m_0) \div (m_0 - m), \quad (2.1)$$

где m - масса пустого стаканчика для сушки ОИОС с крышкой, г;

m_1 - масса влажных ОИОС со стаканчиком и крышкой, г;

m_0 - масса высушенных ОИОС со стаканчиком и крышкой, г.

Масса проб ОИОС определялась с помощью весов электронных GF-3000 высокого (II) класса точности по ГОСТ OIML R-76-1 с пределом допустимой погрешности $\pm 0,1$ г в диапазоне от 0,50 до 500 г вкл.

Методы контроля радиационной и термической стойкости ОИОС определялись прогнозируемым режимом хранения и/или захоронения в условиях ППЗРО в соответствии с рекомендациями РБ-155 [104].

При определении термической стойкости образцы подвергали выдержке при температуре от 0 до 100 °С в течение времени, составляющего не менее 20 мин на 1 мм высоты образца, а также циклическому температурному воздействию в диапазоне от - 40 до 40 °С (30 циклов).

При определении радиационной стойкости образцы облучали дозой 10 кГр и 10 МГр. Величина дозы 10 кГр была выбрана как эквивалентная дозе, набираемой за счет собственного облучения ПК с максимально допустимой суммарной удельной активностью включаемых ОИОС для 3 класса РАО $10^7 - 10^8$ Бк/кг за прогнозируемый период хранения и в соответствии с требованиями НП-019-15 [1].

Механическая прочность была выбрана в качестве метода контроля радиационной и термической стойкости ПК, позволяющего оценить степень структурных изменений матрицы в соответствии с требованиями НП-019-15 [1] и с учетом рекомендаций РБ-155 [104], которые позволяют выбрать неизменность механических свойств отходов в прогнозируемом режиме хранения и/или захоронения в качестве показателя структурной стабильности формы РАО. Механическую прочность ПК определяли с учетом требований ГОСТ 25.602 [105].

Радиационную стойкость ПК контролировали в соответствии с рекомендациями РБ-155 [104] по степени изменения объема образца ПК в результате облучения (об. %). Ориентировочным значением допустимого изменения объема выбран норматив оценки радиационной стойкости битумного компаунда - 10 об. % [106].

Определение водостойчивости (скорости выщелачивания) радионуклидов из ОИОС и ПК с включенными ОИОС выполняли с учетом требований ГОСТ Р 52126 [107].

Скорость выщелачивания радионуклидов из образцов (R , г/(см²·сут)) вычисляли по формуле:

$$R = \frac{a}{\bar{A}_0 \cdot S \cdot \tau}, \quad (2.2)$$

где a – активность водного контактного раствора, отобранного по истечении n -го периода выщелачивания, Бк;

\bar{A}_0 – удельная активность образца, Бк/г;

S – площадь открытой поверхности образца, см²;

τ – продолжительность периода выщелачивания, сут.

Измерения скорости выщелачивания повторялись через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 суток [106].

2.2.2. Оборудование, используемое для контроля объекта исследований

Температурную обработку образцов проводили с использованием климатической камеры МК 53 с диапазоном температур от - 40 до 180 °С, изображенной на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 — Внешний вид климатической камеры МК 53

Облучение образцов проводили с использованием облучательной установки РХМ-гамма-20, изображение которой приведено на рисунке 2.3.



Рисунок 2.3 – Установка РХМ-гамма-20

Механическую прочность (предел прочности при сжатии) ПК определяли с использованием разрывной машины ИР-5047-50С, которая показана на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 - Разрывная машина марки ИР 5047-50С

Активность ОИОС, ПК с включенными ОИОС и водных контактных растворов после выщелачивания измеряли с использованием спектрометра энергии гамма-излучения полупроводникового Гамма-1П и радиометра альфа-бета-излучения спектрометрического Tri-Carb 2910 TR. Определение суммарной удельной α -активности, суммарной удельной β -активности осуществляли с

помощью радиометра альфа-бета-излучения с высокочувствительным 10-канальным счетчиком LB-770-2.

Контроль состава газовой фазы проводили путем ее отбора после выдержки образцов ПК в герметично закрытом эксикаторе и измерения содержания вредных веществ в воздушной среде с использованием газоанализатора «Полар-2Ех».

Контроль свойств пожароопасности ПК с включенными ОИОС проводили по ГОСТ 12.1.044 [108] в аккредитованной лаборатории. В ходе испытаний определяли следующие параметры:

- содержание легковоспламеняющихся и самовозгорающихся веществ;
- время достижения максимального перегрева;
- температуру воспламенения и самовоспламенения;
- группу горючести.

Контроль вязкости компонентов ПС и их смесей выполняли с использованием вискозиметра ВЗ-246.

2.2.3. Используемые методики

Исследования ОИОС и ПК выполнялись с использованием перечисленного ниже имеющегося на ФГУП «РАДОН» набора методик.

2.2.3.1. Методики радиометрического анализа твердых и жидких проб

– МИ-11-10 ФР.1.38.2001.00272 «Методика выполнения измерений суммарной удельной активности альфа-излучающих радионуклидов в сыпучих материалах на альфа/бета радиометре LB-770»;

– МИ-14-10 ФР.1.38.2001.00273 «Методика выполнения измерений суммарной удельной активности бета-излучающих радионуклидов в сыпучих материалах на альфа/бета радиометре LB-770»;

– МВИ-53-09 «Методика выполнения измерений. Определение активности гамма излучающих радионуклидов в счетных образцах на гамма-спектрометре с использованием программного обеспечения «LSRM»;

– МВИ-73-09. Методика выполнения измерений объемной активности трития в водных пробах с помощью жидкосцинтилляционного

спектрометрического радиометра альфа-бета-излучения TRI-CARB;

– МРК-17-6-14 Методика радиационного контроля. Измерение мощности дозы гамма-излучения на рабочих местах;

– МРК-17-3-14 Методика радиационного контроля. Измерение уровня радиоактивной загрязненности рабочих поверхностей радиоактивными веществами.

2.2.3.2. Методики испытаний образцов твердых проб

– МИ-171-13 (ФР.1.28.2014.18803) «Методика измерений предела прочности цементных компаундов, содержащих радиоактивные отходы, на испытательной машине Testing Cybertronic»;

– МПИ-04-18 «Цементные компаунды, содержащие РАО. Определение морозостойкости в климатической камере МК-53»;

– МПИ-01-12 «Кондиционирование РАО. Определение устойчивости отвержденных радиоактивных отходов к длительному пребыванию в воде».

2.2.3.3. Методики определения физических характеристик ОИОС и компаундов на их основе

– ГОСТ Р 52126-2003 «Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания»;

– ГОСТ 12.1.044-89 Государственный стандарт Союза ССР. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения;

– ГОСТ 5180-84 «Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик»;

– МВИ-124-05 Методика выполнения измерений массовой концентрации кальция, магния, алюминия, железа, бария в твердых технологических пробах атомно-абсорбционным методом;

– МВИ-125-05 Определение массовой концентрации натрия и калия в твердых технологических пробах методом пламенной фотометрии;

– ФР.1.31.2008.01724 Методика выполнения измерений массовой концентрации фторид-, хлорид-, нитрат-, фосфат- и сульфат-ионов в пробах питьевой, минеральной, столовой, лечебно-столовой, природной и сточной воды методом ионной хроматографии;

– М-397-13 (ФР.1.31.2014.18794) Методика измерений химического потребления кислорода (ХПК) в технологических растворах титриметрическим методом.

2.3. Разработанные методы контроля параметров ОИОС и полимерного компаунда с включенными ОИОС

2.3.1. Разработанные и аттестованные методики испытания образцов ОИОС и полимерного компаунда

Для контроля параметров ОИОС и ПК с включенными ОИОС, перечисленных в разделе 2.2.1, в ходе настоящей работы был разработан, аттестован и зарегистрирован в Федеральном реестре следующий набор методик, позволяющий провести исчерпывающий перечень испытаний показателей качества и критериев приемлемости ОИОС и ПК для приема на захоронение в ППЗРО [106]:

– МИ-206-2022 (ФР.1.28.2022.44467) Методика измерений. Измерение содержания свободной жидкости в ионообменной смоле;

– МИ-207-2022 (ФР.1.28.2022.44463) Методика измерений. Определение показателей качества полимерного компаунда. Определение предела прочности при сжатии, термической и радиационной стойкости полимерного компаунда, полученного при кондиционировании ионообменных смол;

– МИ-208-2022 (ФР.1.28.2022.44465) Методика измерений. Определение показателей качества полимерного компаунда. Определение радиационной стойкости полимерного компаунда, полученного при кондиционировании ионообменных смол, по показателю изменения объема;

– МИ-209-2022 (ФР.1.38.2022.44462) Методика измерений. Определение показателей качества полимерного компаунда. Определение водоустойчивости

(скорости выщелачивания радионуклидов трития и цезия-137), термической и радиационной стойкости полимерного компаунда, полученного при кондиционировании ионообменных смол.

2.3.2. Разработанные методы и созданные лабораторные установки для испытаний образцов ОИОС и полимерного компаунда

Для проведения испытаний параметров контроля ОИОС и ПК с включенными ОИОС разработаны методы и созданы лабораторные установки, перечисленные в разделах 2.3.2.1– 2.3.2.5.

2.3.2.1. Установка для исследования процесса сушки ОИОС

В состав установки входит сушильная колонна, представляющая собой полый цилиндр высотой 35 см и диаметром 5 см. Для контроля параметров сушки использовался ротаметр, датчик температуры и мановакууметр, подключаемые к фланцам технологических отверстий.

На рисунке 2.5 показан общий вид лабораторной установки.

В ходе исследования процесса сушки с помощью датчиков установки контролировали влажность и высоту слоя ОИОС, изменение массы пробы, температуру и расход воздуха, длительность сушки и перепад давления в слое ОИОС.

Для контроля расхода воздуха использовался ротаметр. Перепад давления фиксировался с помощью U-образного манометра.

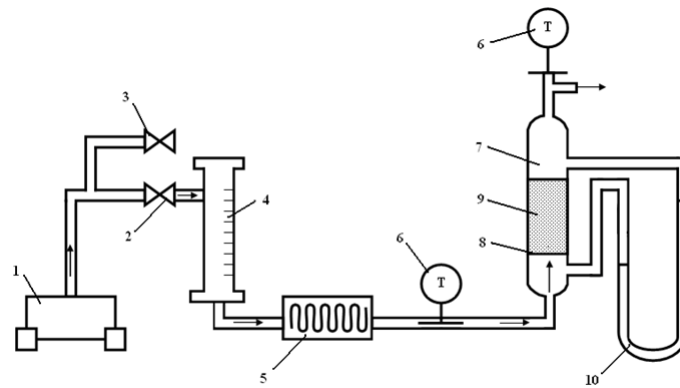


Рисунок 2.5 - Общий вид лабораторной установки для исследования процесса сушки ОИОС

1 – компрессор марки МНВК; 2 – регулирующий вентиль; 3 – вентиль сброса; 4 – ротаметр марки ГУЗ-6,3; 5 – нагреватель; 6 – датчик температуры; 7 – колонка для сушки смолы; 8 – мембрана; 9 – слой ОИОС;
10 – U-образный мановакуумметр

Значения влажности ОИОС определялись в отобранных пробах по методике, описанной в 2.2.1. Для отбора проб ОИОС использовался пробоотборник.

2.3.2.2. Установка для исследования процесса обезвоживания ОИОС способом вакуумирования

Схема установки показана на рисунке 2.6.

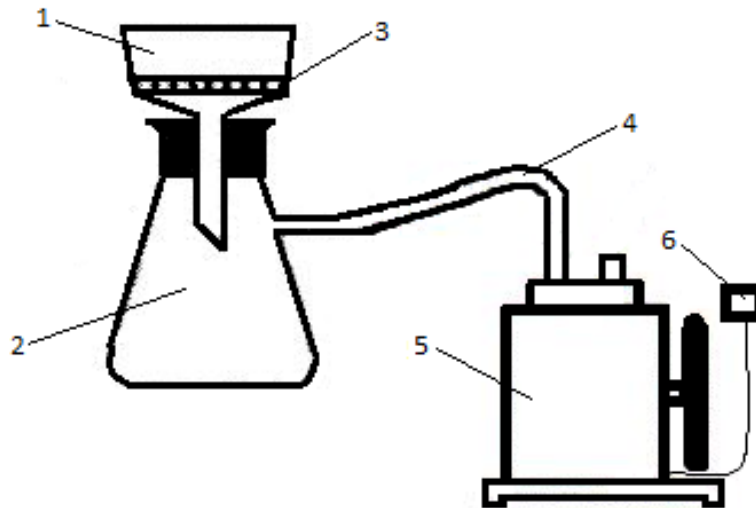


Рисунок 2.6 — Установка вакуумирования ОИОС

- 1 – воронка Бюхнера; 2 – колба с тубусом; 3 – фильтр обеззоленный;
 4 – рукав резиновый напорный; 5 – вакуумный насос-компрессор
 ДС-112-РИ; 6 – электросеть

При исследовании процесса вакуумирования пробу ОИОС помещают на фильтр, размещенный внутри воронки Бюхнера. Производят вакуумирование с помощью вакуумного насоса до тех пор, пока из навески ОИОС не прекратит выделяться вода.

2.3.2.3. Метод контроля водоустойчивости ОИОС по показателю скорости выщелачивания

Образцы для определения скорости выщелачивания ОИОС, не включенных в ПК, готовили следующим образом. Стаканчик для взвешивания заполняли перемешанными ОИОС до нижнего уровня горловины в соответствии с рисунком 2.7 и слегка уплотняли.

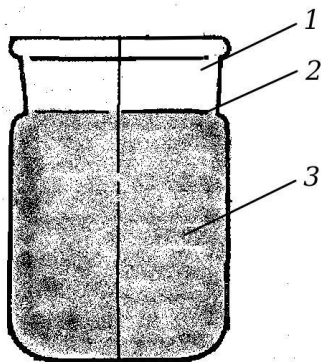


Рисунок 2.7 – Заполнение стаканчика для взвешивания обезвоженной ОИОС

1 – горловина стаканчика; 2 – нижний уровень горловины стаканчика (уровень заполнения ОИОС); 3 – ОИОС, размещенная в стаканчике

В стаканчик для взвешивания малыми порциями добавляли дистиллированную воду до заполнения и выдерживали в течение 30 мин для осаждения частиц ОИОС на дно и удаления воздуха. Затем стаканчики размещали внутри стаканов большего объема и заливали дистиллированной водой, не нарушая поверхность ОИОС, размещенных в стаканчике для взвешивания.

Водоустойчивость (скорость выщелачивания радионуклидов) определяли путем стандартного испытания по ГОСТ Р 52126 [107] с выдержкой стаканчиков с ОИОС в дистиллированной воде с периодической ее заменой. Скорость выщелачивания (R , г/(см²·сут)) вычисляли по формуле:

$$R = \frac{a}{\bar{A}_0 \cdot S \cdot \tau}, \quad (2.3)$$

где a – активность водного контактного раствора, отобранного по истечении n -го периода выщелачивания, Бк;

\bar{A}_0 – удельная активность образца ОИОС, Бк/г;

S – площадь открытой поверхности образца ОИОС, см²;

τ – продолжительность периода выщелачивания, сут.

Площадь открытой геометрической поверхности образцов ОИОС (S , см²) вычисляли по формуле:

$$S = \frac{\pi \cdot d^2}{4}, \quad (2.4)$$

где d – внутренний диаметр горловины каждого стаканчика для подготовки образца ОИОС, см.

2.3.2.4. Метод контроля водоустойчивости и радиационной стойкости полимерного компаунда с включенными ОИОС по показателю изменения объема

Измерение объема образцов ПК выполняли с учетом требований ГОСТ 12730.1 [109] с использованием объемомера (рисунок 2.8) в виде металлического сосуда, внутренний объем и конфигурация которого позволяет выполнить полное погружение в воду образцов нужного размера и формы. Для слива вытесненной жидкости объемомер имеет отводную трубку с загнутым концом. Примерные размеры объемомера на рисунке указаны в миллиметрах.

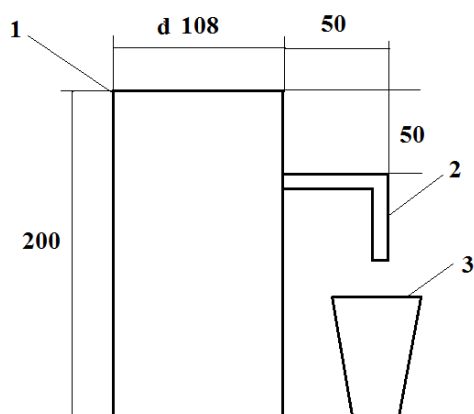


Рисунок 2.8 – Внешний вид объемомера

1 – металлический сосуд объемомера; 2 – отводной слив объемомера;

3 – стакан для сбора вытесненной жидкости

Изменение объема образца ПК измеряли следующим образом. Дистиллированную воду заливали в сосуд объемомера, погружали в него испытуемый образец и определяли массу и объем вытесненной воды. Измеряли объем образцов ПК до облучения и после облучения в дозах 10 кГр и 1 МГр. Изменение объема образцов в результате облучения (об. %), вычисляли по следующей формуле [106]:

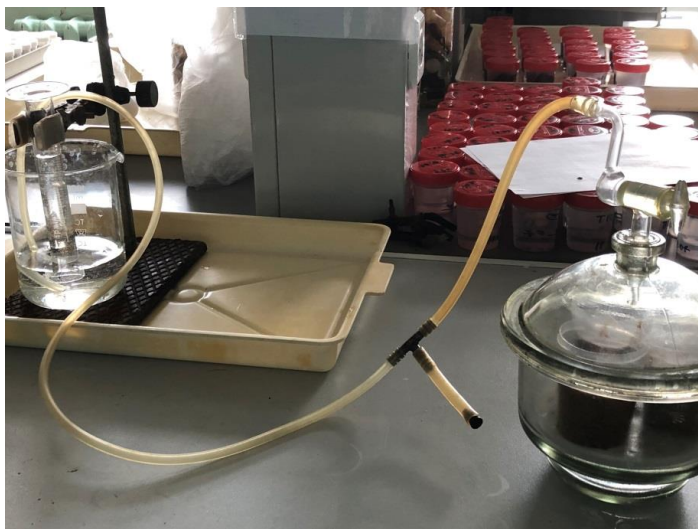
$$\Delta V = \frac{(V_0 - V_1)}{V_0} \cdot 100, \quad (2.5)$$

где V_0 – объем образца ПК до облучения, см³;

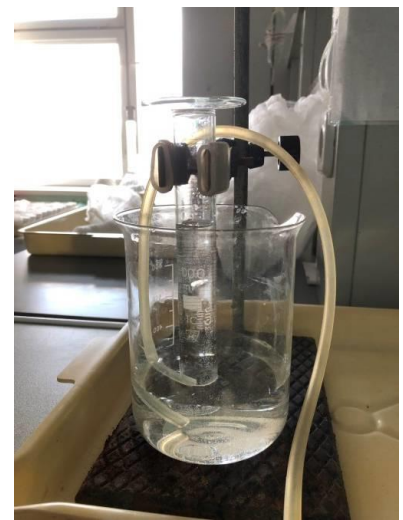
V_1 – объем образца ПК после облучения, см³.

2.3.2.5. Установка для контроля газовыделения полимерного компаунда

Газовыделение образцов ПК с включенными ОИОС определяли с использованием разработанной и собранной лабораторной установки, внешний вид которой показан на рисунке 2.9 [106]. Установка состоит из герметичного сосуда (эксикатора), в котором размещались образцы ПК, и мерного цилиндра для определения объема выделившейся газовой фазы, соединенных шлангами.



а)



б)

Рисунок 2.9 – Установка для сбора газовой фазы

а - внешний вид установки; б – цилиндр для определения объема газов

В эксикатор установки помещались контейнеры со свежеприготовленными пробами ПК. Пробы выдерживались в эксикаторе в течение нескольких суток до полного твердения. Во время выдержки фиксировался объем газовой фазы по изменению уровня жидкости в мерном цилиндре. По окончании выдержки проводился анализ состава газовой фазы, собранной в герметично закрытом эксикаторе, путем измерения содержания вредных веществ в воздушной среде с использованием газоанализатора «Полар-2Ех».

ГЛАВА 3. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА МЕТОДА ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ ОИОС ПЕРЕД ВКЛЮЧЕНИЕМ В ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПАУНД

По данным раздела 1, предварительная обработка ОИОС при их включении в матричные материалы необходима для удаления влаги, наличие которой либо выделение в процессе кондиционирования может привести к разделению фаз, неомогенности конечного продукта и ухудшению его качества. Основными методами удаления воды из ОИОС являются обезвоживание и сушка.

Сушка ОИОС позволяет полностью удалить из них свободную жидкость, а также полностью или частично удалить связанную жидкость.

Обезвоживание ОИОС заключается в удалении свободной воды. При этом связанная жидкость из смол не удаляется, а объем ОИОС не изменяется. В соответствии с документацией производителей, влажность ОИОС, в которых отсутствует свободная вода, составляет 50-53 масс. %.

При захоронении ОИОС 4 класса допустимо размещать их в ППЗРО без отверждения. Захоронение ОИОС 3 класса требует их включения в устойчивую матрицу, в качестве которой используется ПК.

При размещении ОИОС или ПК в условиях ППЗРО имеется большая вероятность поступления из окружающей среды воды или ее паров из-за неплотностей в упаковке. Влага может также поглощаться из материала контейнера, например, НЗК. Все это может привести к увеличению объема высушенных ОИОС или ПК с включенными высушенными ОИОС, размещенных в контейнере, и грозит разрушением упаковки и выходом радиоактивности за ее пределы.

Параметрами контроля при обосновании выбора метода предварительной обработки ОИОС путем сушки и обезвоживания были:

- остаточная влажность и водостойчивость ОИОС 4 класса, не включенных в ПК;

- водоустойчивость ПК с включенными ОИОС 3 класса.

Методами контроля водоустойчивости ОИОС и ПК были изменение объема и величина скорости выщелачивания.

3.1. Исследование предварительной обработки ОИОС методом сушки

Исследование процесса сушки ОИОС проводили с использованием лабораторной установки, описанной в разделе 2.3.2.1. В ходе исследования контролировались влажность и высота слоя ОИОС, изменение массы пробы ОИОС, температура и расход воздуха, длительность сушки и перепад давления в слое ОИОС [11, 28].

Для исследования использовались образцы катионообменных и анионообменных смол, не имеющие радионуклидного загрязнения и не содержащие свободной (несвязанной) влаги. Процесс сушки проводили при температурах от 40 до 80 °С с интервалом 20 °С в трех режимах подачи воздуха: снизу с образованием и без образования взвешенного слоя, и сверху.

Исходная влажность образцов ОИОС составляла 53-63 % масс. Масса пробы ОИОС в зависимости от высоты слоя составляла от 200 до 600 г.

Сушку производили до значения остаточной влажности ОИОС менее 10 % масс., которую определяли по методике, описанной в 2.2.1. Отбор проб на влажность в процессе сушки проводили через каждые полтора часа.

3.1.1. Исследование режимов сушки ОИОС

Исследованы два режима сушки ОИОС: при движении нагретого воздуха через слой смолы снизу вверх и сверху вниз.

Принципиальное отличие этих двух режимов состоит в том, что в первом скорость потока воздуха ограничена требованием исключения образования взвешенного слоя смолы, из-за угрозы выноса ИОС из сушильного аппарата. В ходе высушивания ОИОС расход воздуха необходимо постоянно снижать, визуально контролируя образование взвешенного слоя, что уменьшает скорость сушки и трудно реализуемо в реальных условиях.

Если воздух движется сверху вниз, его расход ничем не ограничен, так как взвешенного слоя не образуется. Следовательно, можно выбрать большее значение расхода воздуха и существенно ускорить процесс.

Полученные показатели процесса сушки представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Показатели процесса сушки катионита и анионита с разной высотой слоя в различных режимах подачи воздуха при температуре от 40 до 80 °С в аппарате колоночного типа

Условия эксперимента				Время сушки, часы	Конечная влажность ОИОС, % масс	Кратность уменьшения объема ОИОС	Кратность уменьшения массы ОИОС	Перепад давления в слое смолы, мм.в.ст.	Мгновенный расход воздуха, м ³ /час	Общий расход воздуха, м ³	
Катионит	воздух снизу	40°	22								5,99
	Катионит	воздух сверху	h=100мм	40°	9	3,38	2,06	-	54□230□157	0,95-1,13	9,36
60°				6	2,64	2,86	2,39	168□158	0,47	2,82	
80°				6	0,52	1,25	3,33	185□125□160	0,5	3,0	
h=200мм			40°	19,5	5,67	2,22	2,67	297□315□280	0,44-0,5	9,75	
			60°	12	2,18	2,8		360□250□275	0,41	4,92	
			80°	9	4,05	2,75	7,68	330□280	0,38	3,42	
h=300мм			40°	24	11,06	2,31		480□540□320	0,38-0,44	9,84	
			60°	13,5	8,4	2,4	2,72	380□350□360	0,38	5,13	
			80°	12	4,56	2,73	2,9	460□305□340	0,35	4,2	
Анионит		воздух сверху	h=100мм	40°	12	3,67	2,2	3,38	190□175□147	0,5	6,0
				60°	4,5	1,23	1,67	4,19	155□185	0,5	2,25
				80°	4,5	0,78	1,62	3,74	155□185	0,44	1,98
	h=200мм		40°	13,5	3,00	1,43	3,36	230□310□210	0,5	6,75	
			60°	10,5	1,32	1,58	3,27	255□310□270	0,44	4,62	
			80°	6	0,09	1,33	2,93	230□280	0,41	2,46	
	h=300мм		40°	19,5	3,08	1,25	-	295□430□295	0,44	8,58	
			60°	10,5	1,77	1,5	3,35	250□330	0,41	4,31	
			80°	12	1,08	1,3	2,93	360□430□380	0,38	4,56	

На рисунке 3.1 показано изменение значений общей влажности катионита в процессе сушки потоком воздуха с температурой 40 °С, для высоты слоя 100 мм.

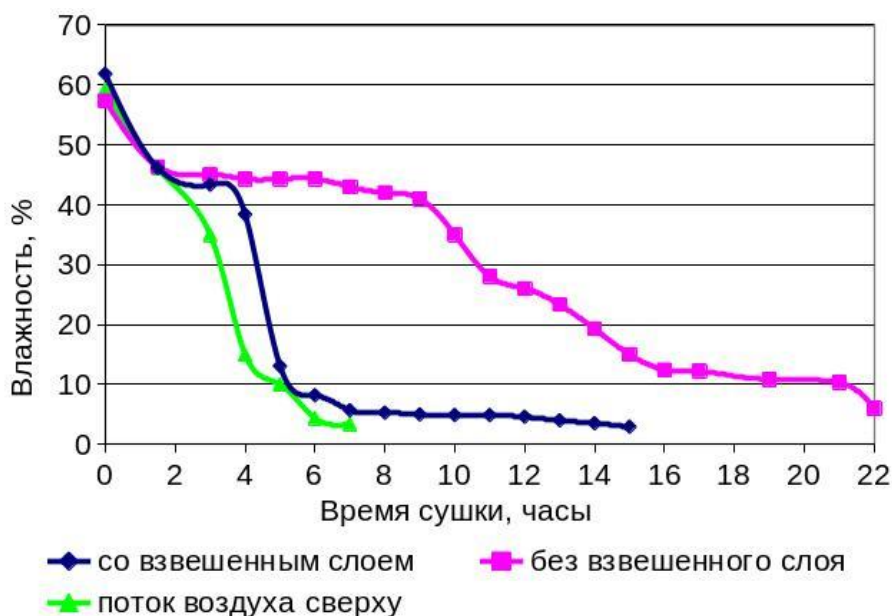


Рисунок 3.1 - Зависимость влажности катионита от продолжительности сушки при различных режимах подачи воздуха, при высоте слоя 100 мм

Как видно из таблицы 3.1 и рисунка 3.1, самое длительное время занимает сушка в режиме с подачей воздуха снизу без образования взвешенного слоя. Быстрее ОИОС можно высушить в режимах с подачей воздуха снизу с образованием взвешенного слоя, но данный режим имеет опасность выноса ОИОС из колонки для сушки.

Самым быстрым режимом сушки без угрозы выноса ОИОС из колонки является режим с подачей воздуха сверху, который выбрали для проведения дальнейших исследований.

3.1.2. Исследование влияния времени, температуры и высоты слоя ОИОС на процесс сушки

Провели исследование процесса сушки ОИОС (катионита и анионита) при температурах от 40 до 80 °С с высотой слоя 20 и 30 см в режиме подачи воздуха сверху вниз. На основании результатов определения влажности ОИОС построены графики сушки ионообменных смол при различных режимах для разной высоты слоя и температуры (рисунки 3.2 – 3.5).

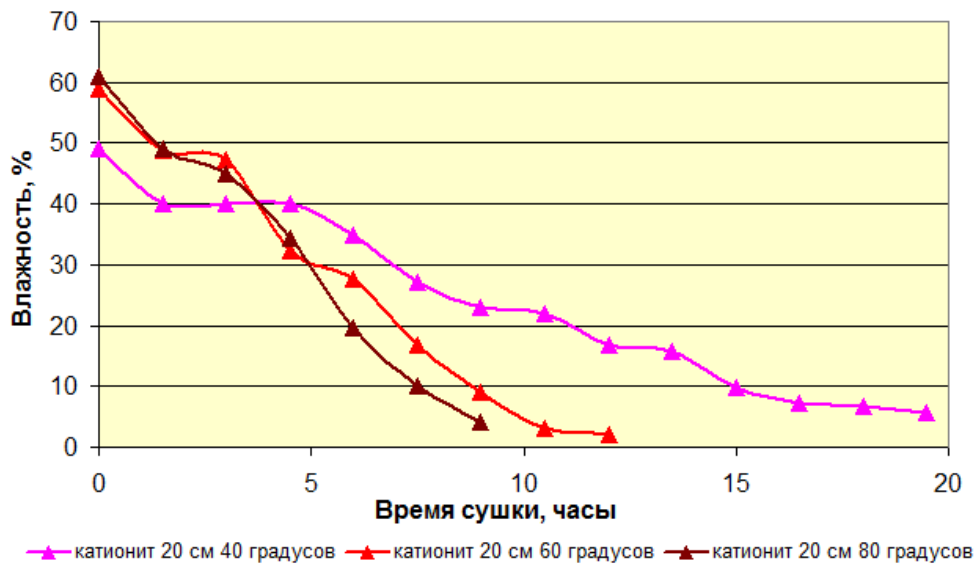


Рисунок 3.2 – Зависимость влажности от продолжительности сушки катионита с высотой слоя 20 см при различных температурах

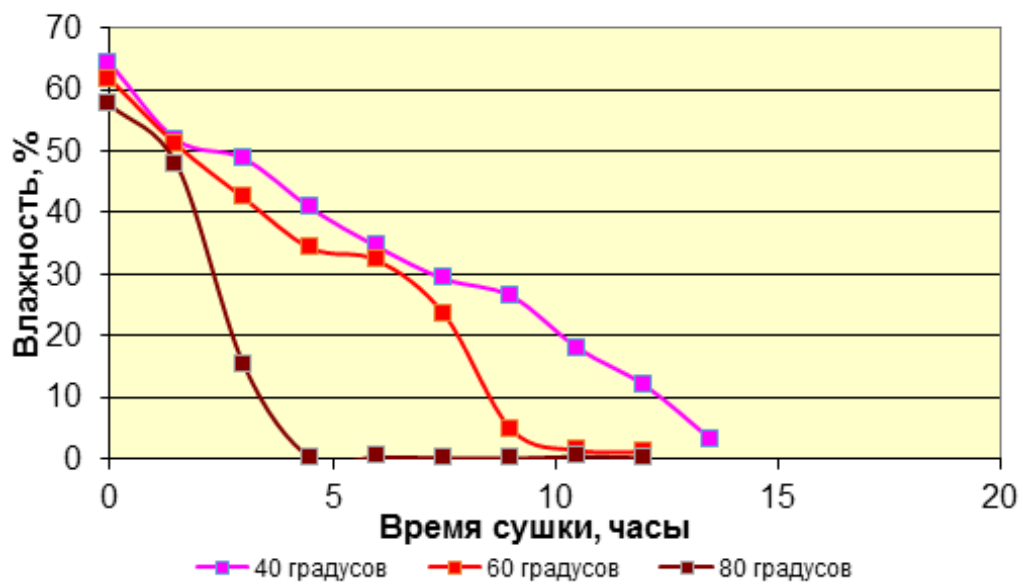


Рисунок 3.3 – Зависимость влажности от продолжительности сушки анионита с высотой слоя 20 см при различных температурах

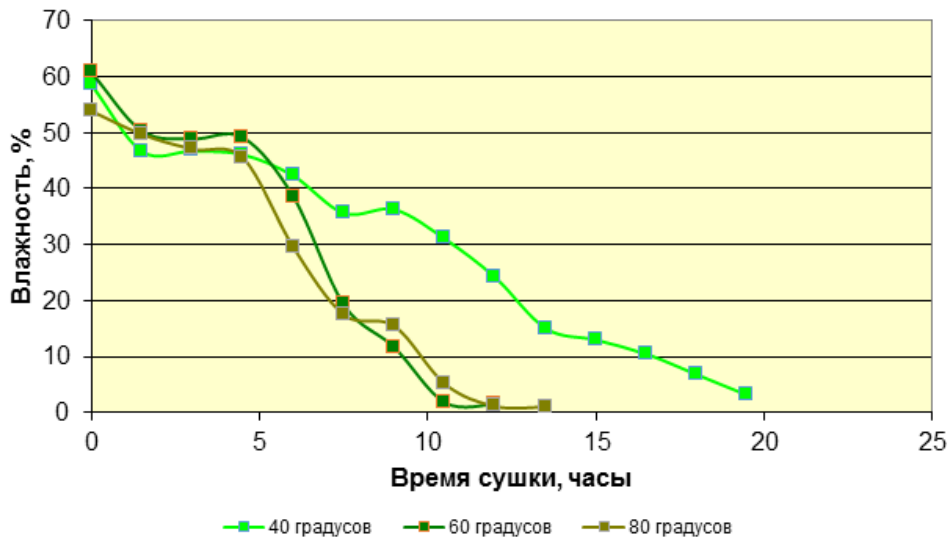


Рисунок 3.4 – Зависимость влажности от продолжительности сушки катионита с высотой слоя 30 см при различных температурах



Рисунок 3.5 – Зависимость влажности от продолжительности сушки анионита с высотой слоя 30 см при различных температурах

Из полученных данных видно, что для сушки пробы ОИОС при наиболее оптимальном режиме подачи воздуха сверху требуется от 4,5 до 24 ч в зависимости от температуры процесса. На полный цикл сушки ОИОС при массе пробы от 200 до 600 г требуется от 2 до 10 м³ воздуха.

3.1.3. Определение водоустойчивости высушенных ОИОС 4 класса по показателю изменения объема

На рисунках 3.6 – 3.8 показана величина сокращения объема ОИОС в процессе их сушки при различных температурах и с разной высотой слоя в режиме подачи воздуха сверху вниз.

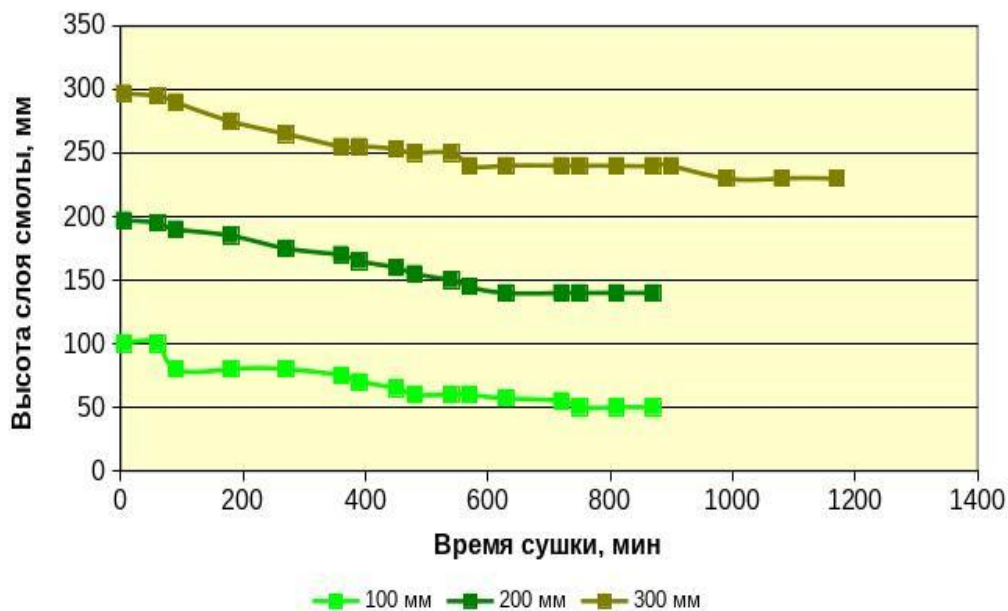


Рисунок 3.6 — Уменьшение объема при сушке анионита с разной высотой слоя при температуре 40 °C

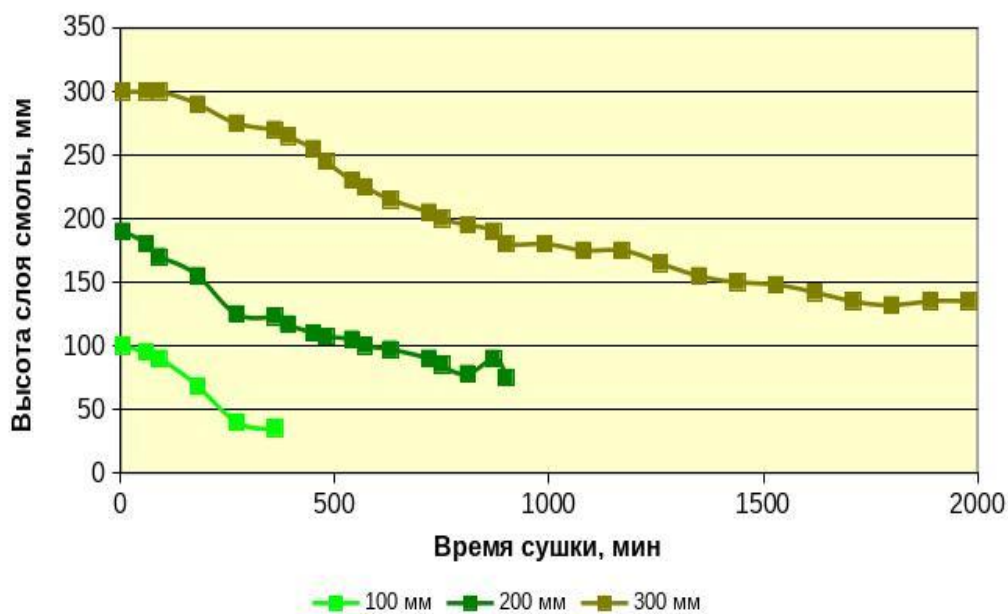


Рисунок 3.7 - Уменьшение объема при сушке катионита с разной высотой слоя при температуре 60 °C

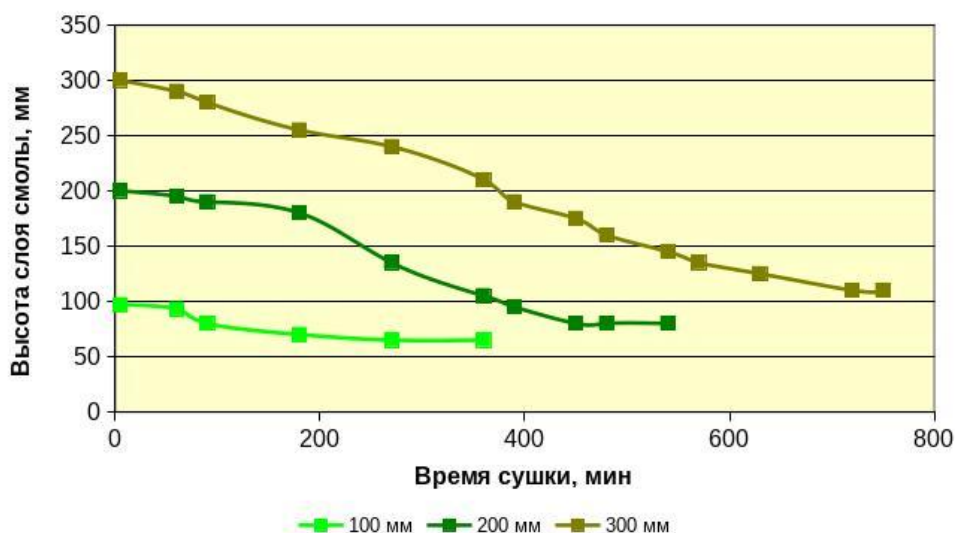


Рисунок 3.8 - Уменьшение объема при сушке катионита с различной высотой слоя при температуре 80 °С

Из рисунков 3.6 – 3.8 видно, что высота слоя смолы при сушке, и соответственно их объем, уменьшались в 1,5 – 2 раза.

Для исследования водоустойчивости по показателю изменения объема образцы ОИОС, высушенных до постоянной массы (до остаточной влажности менее 10 %) были помещены в цилиндр, в который порциями добавлялась дистиллированная вода и фиксировалась степень увеличения объема ОИОС. Результаты представлены в таблице 3.2 и на рисунке 3.9.

Таблица 3.2 - Увеличение объема высушенных ОИОС при увлажнении, об. %

Добавлено воды, % от объема исходных ОИОС	Катионит		Анионит	
	Конечная влажность ОИОС, масс. %	Увеличение объема, % от исходного	Конечная влажность ОИОС, масс. %	Увеличение объема, % от исходного
15	14,6	15,2	26,9	1,5
30	25,5	21,2	42,3	1,5
45	33,9	33,3	52,3	3,0
60	40,6	48,5	59,4	12,1

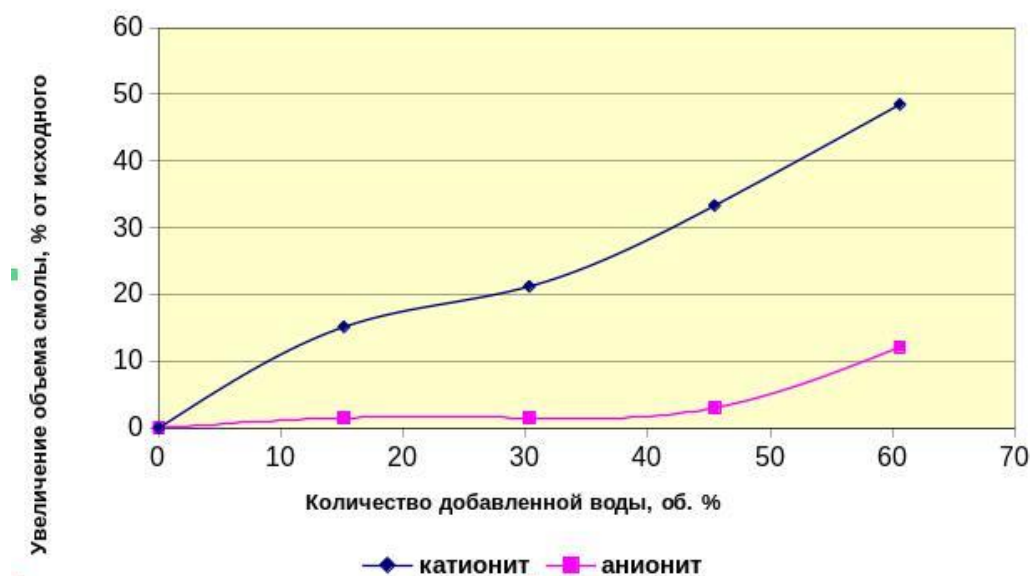


Рисунок 3.9 – Увеличение объема высушенных ИОС в зависимости от увлажнения

Анализ полученных результатов показал, что при увлажнении предварительно высушенных ОИОС увеличение объема может превышать 48 %.

Для визуализации последствий увеличения объема высушенных ОИОС при их увлажнении отработавшую ОИОС – катионит марки DOWEX HCR-S(H) высушили до постоянной массы и поместили в стеклянные бьюксы, которые имитировали контейнеры для хранения.

В бьюксы с помощью мерной пипетки вносили порции дистиллированной воды в количестве 10-60 % об. от первоначального объема ОИОС и фиксировали увеличение объема (в об. %). Результаты представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Увеличение объема при увлажнении высушенного катионита, помещенного в модельные контейнеры

Наименование показателя	Измеренные значения					
	10	20	30	40	50	60
Масса пробы ОИОС, г	15,61	13,3	13,54	14,33	15,06	13,88
Объем пробы ОИОС, мл	17	14	13	16	16	15
Исходная высота слоя ОИОС в бьюксе, мм	31	28	28	30	28	28
Количество добавленной воды, мл	1,7	2,8	3,9	6,4	8	9
Доля добавленной воды, % об	10	20	30	40	50	60
Высота слоя ИОС в бьюксе после добавления воды, мм	38	39	41	>51	>60	>60
Увеличение объема ИОС, % от исходного	22,6	39,3	46,4	>70,0	>114,3	>114,3

На рисунке 3.10 показан внешний вид бюксов (модельных контейнеров) с высушенными ОИОС до и после добавления дистиллированной воды, количество которой составляло от 10 до 60 % об.

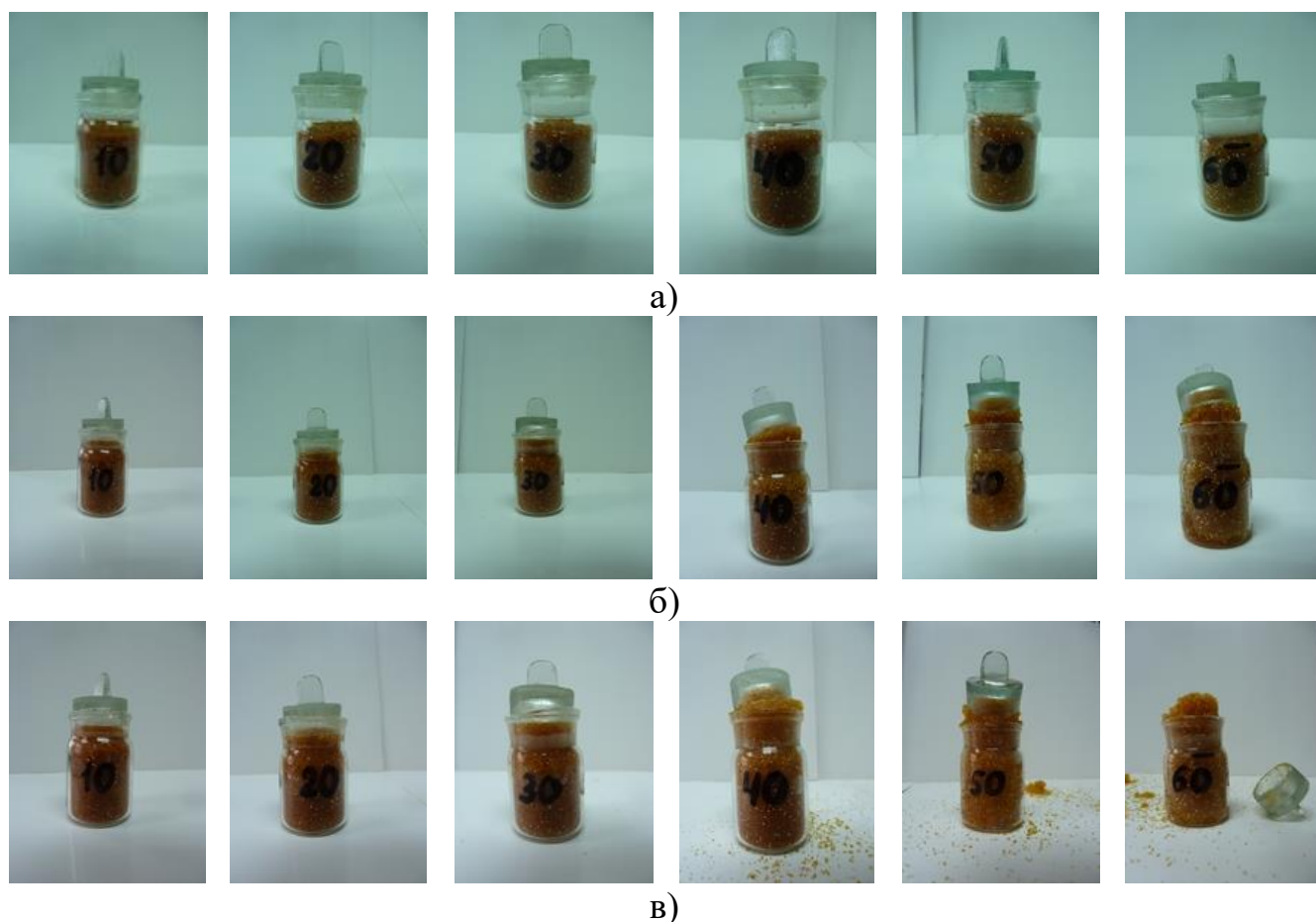


Рисунок 3.10 – Увеличение объема высушенных ОИОС в модельных контейнерах

а - высушенные пробы ИОС в контейнерах до добавления воды;

б - пробы сразу после добавления воды;

в - пробы через 45 минут после добавления воды

Приведенные экспериментальные данные подтвердили, что увеличение объема при взаимодействии с водой высушенных ОИОС может превышать 48 %.

3.1.4. Определение водоустойчивости полимерного компаунда с высушенными ОИОС 3 класса по показателю изменения объема

Проведены исследования водоустойчивости ПК с включенными ОИОС 3 класса, высушенными до постоянной массы, по показателю увеличения объема.

Образцы ПК погружали в воду на 90 суток, после чего определяли увеличение их объема в процентах от исходного по методу, описанному в разделе 2.3.2.4.

Результаты исследования показаны в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Увеличение объема полимерного компаунда с включенными сухими ОИОС при выдержке в воде, об. %

Содержание сухой ИОС в ПК, масс. %	Увеличение объема ПК, об. %	
	ПК на основе ЭС марки КДА	ПК на основе ЭС марки К-153
10	8,2	6,9
20	17,3	7,1
30	20,2	11,5
40	22,4	15,9
50	36,8	21,8
60	40,3	29,7

По данным таблицы 3.4, в зависимости от марки используемой ЭС увеличение объема ПК с высушенными ОИОС при выдержке в воде составляет от 6,9 до 40,3 об. %.

На рисунке 3.11 показаны результаты выдержки в воде образцов ПК с включенными высушенными ОИОС (смесь катионита марки DOWEX HCR-S(H) и анионита марки DOWEX MARATHON WBA).

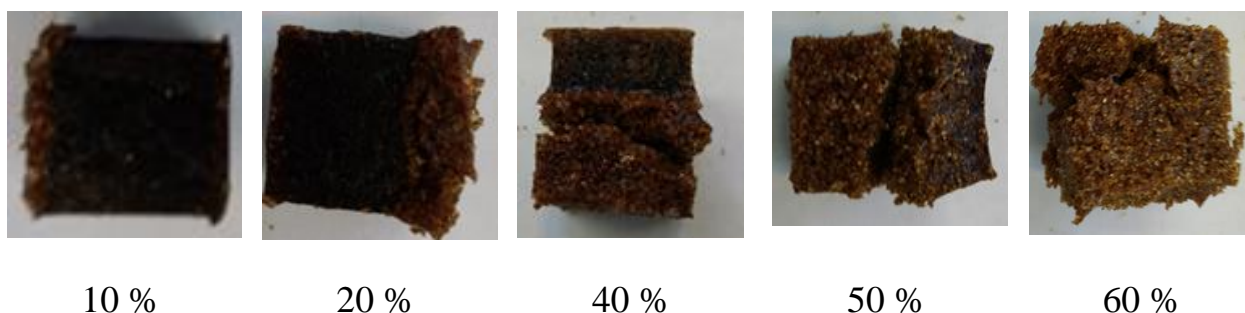


Рисунок 3.11 – Внешний вид образцов полимерного компаунда с высушенными ОИОС в количестве от 10 до 60 масс. % после выдержки в воде

Как видно из рисунка 3.11, образцы ПК с количеством включенных высушенных ОИОС от 10 до 20 масс. % имеют явные признаки набухания. Образцы с включенными высушенными ОИОС в количестве от 40 до 60 масс. % при выдержке в воде разрушились.

Признаки разрушения наблюдались также у ПК на основе ЭС марки ЭТАЛ-247SL и ОТ марки ЭТАЛ-45М с включенными высушенными реальными ОИОС КЛНАЭС в количестве 60 масс % после выдержки в воде (рисунок 3.12).



Рисунок 3.12 – Внешний вид образцов полимерного компаунда с включенными высушенными ОИОС КЛНАЭС после выдержки в воде

3.2. Исследование предварительной обработки ОИОС методом обезвоживания

При исследовании процесса обезвоживания ОИОС были рассмотрены различные физико-механические способы удаления свободной влаги. О полном удалении свободной влаги судили по достижению величины остаточной влажности ОИОС в пределах 50-53 масс. %.

В качестве параметров контроля обезвоженных ОИОС использовали водоустойчивость, термическую и радиационную стойкость (метод контроля – скорость выщелачивания).

3.2.1. Метод и результаты проведения исследования процесса обезвоживания ОИОС

Для исследования процесса обезвоживания использовали навески ОИОС с избыточным содержанием влаги.

Исследовали различные способы обезвоживания ОИОС:

- гравитационный (путем свободного стекания воды без механического воздействия) - проводили до момента прекращения отделения воды от навески смолы, которое контролировали визуально;

- вакуумирование длительностью от 5 минут до 1 часа (проводили с использованием лабораторной установки, описанной в разделе 2.3.2.2).

После обезвоживания определялась остаточная влажность проб ОИОС методом, описанным в разделе 2.2.1; результаты определения представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Результаты экспериментального определения влажности ОИОС в зависимости от способа их обезвоживания, масс. %

Вид ИОС	Способ удаления свободной влаги			
	Гравитационный метод	Вакуумирование (5 мин)	Вакуумирование (30 мин)	Вакуумирование (60 мин)
DOWEX HCR-S(H)	62-64	50-51	51	49
DOWEX MARATHON WBA	64-70	52-53	53	51
ИОС КурАЭС и СмАЭС	49,8	-	44,3	-

На основании данных, представленных в таблице 3.5, можно сделать следующие выводы:

– обезвоживание ОИОС гравитационным методом не приводит к полному удалению свободной влаги (значения влажности ОИОС превышают 50-53 масс. %);

– в результате вакуумирования общая влажность в пробах ОИОС достигала значения 50-53 масс. %, что говорит об отсутствии свободной влаги;

– продолжительность вакуумирования более 30 мин не приводила к значимому уменьшению общей влажности.

В качестве оптимального способа достижения остаточной влажности ОИОС 50-53 масс. %, т.е. полного удаления свободной влаги из ОИОС, было определено вакуумирование в течение 30 минут.

3.2.2. Определение водоустойчивости, термической и радиационной стойкости обезвоженных ОИОС 4 класса и полимерного компаунда с ними по показателю изменения объема и скорости выщелачивания

Для испытаний были использованы пробы обезвоженных ОИОС КлнАЭС, скорость выщелачивания радионуклидов из образцов которых определялась в

соответствии с методикой, описанной в разделе 2.2.1. При определении радиационной и термической стойкости пробы подвергались предварительному воздействию в соответствии с разделом 2.2.1. Результаты испытаний представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Водоустойчивость, термическая и радиационная стойкость обезвоженных ОИОС по показателю скорости выщелачивания Cs^{137} , (г/(см²·сут))

Продолжительность выщелачивания, сутки	Скорость выщелачивания обезвоженных ОИОС		
	Без предварительного воздействия	После облучения	После температурного воздействия
1	3,36E-05	3,62E-05	4,87E-05
3	1,89E-05	1,92E-05	1,57E-05
7	1,13E-05	2,05E-05	1,07E-05
9	6,40E-06	1,25E-05	8,00E-06
14	4,72E-06	5,97E-06	3,89E-06
21	4,13E-06	5,77E-06	7,02E-06
28	4,65E-06	6,95E-06	4,51E-06
60	7,68E-07	1,17E-06	5,04E-07
135	2,00E-07	3,13E-07	4,02E-07

По данным таблицы 3.6, скорость выщелачивания Cs^{137} из обезвоженных ОИОС за время испытания находилась в диапазоне от $3,4 \cdot 10^{-5}$ до $2,0 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут), после облучения - от $3,6 \cdot 10^{-5}$ до $3,1 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут), после температурного воздействия - от $4,9 \cdot 10^{-5}$ до $4,0 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут) [106]. Величина скорости выщелачивания, а также термическая и радиационная стойкость по данному показателю находится в пределах требований НП-019-15 [1] к водоустойчивости и уменьшается с течением времени.

На рисунке 3.13 показан внешний вид образцов ПК с включенными обезвоженными ОИОС после выдержки в воде в течение 90 суток.



а)

б)

в)

Рисунок 3.13 – Внешний вид образцов ПК с включенными обезвоженными ОИОС в количестве 60 масс. % после выдержки в воде

а – образец с ОИОС СВО ФГУП «РАДОН»; б - образец с ОИОС КlnАЭС;
в - образец с ОИОС СmaАЭС

Представленные на рисунке 3.13 образцы ПК после выдержки в воде не имеют признаков увеличения объема и разрушения.

3.3. Выводы по главе 3

Проведено сравнительное исследование предварительной обработки ОИОС перед захоронением в ППЗРО или включением в ПК. Цель предварительной обработки - удаление влаги методами сушки и обезвоживания.

Исследование предварительной обработки ОИОС методом сушки показало ее длительность от 4,5 до 24 ч. На полный цикл сушки ОИОС при массе пробы от 200 до 600 г требуется от 2 до 10 м³ нагретого воздуха.

При увлажнении высушенных ОИОС наблюдалось их увеличение в объеме более чем на 48 %.

Объем обезвоженных ОИОС при увлажнении остается постоянным. Определена водостойкость, термическая и радиационная стойкость обезвоженных ОИОС по скорости выщелачивания Cs¹³⁷, которая составляет от 3,4·10⁻⁵ до 2,0·10⁻⁷ г/(см²·сут), после облучения - от 3,6·10⁻⁵ до 3,1·10⁻⁷ г/(см²·сут) [106], после температурного воздействия - от 4,9·10⁻⁵ до 4,0·10⁻⁷ г/(см²·сут) [106], что

соответствует нормативным показателям полимерного компаунда в соответствии с НП-019-15 [1] при их длительной выдержке в воде.

При выдержке в воде ПК с высушенными ОИОС наблюдается увеличение объема, которое составляет от 6,9 до 40,3 об. %. При количестве включаемых высушенных ОИОС 40 и более масс. % наблюдается разрушение ПК.

Объем ПК с обезвоженными ОИОС при увлажнении не меняется, образцы ПК после выдержки в воде не имеют признаков увеличения объема и разрушения, что говорит о безопасности его размещения на захоронение. Поэтому рекомендуемым методом предварительной обработки ОИОС 4 класса перед захоронением в ППЗРО и ОИОС 3 класса - перед включением в ПК является обезвоживание.

ГЛАВА 4. ВЫЯВЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНОГО КОМПАУНДА НА ОСНОВЕ ОБЕЗВОЖЕННЫХ ОИОС ПРИ РАЗМЕЩЕНИИ В УСЛОВИЯХ ПРИПОВЕРХНОСТНОГО ХРАНЕНИЯ

4.1. Выбор и обоснование состава полимерного компаунда для иммобилизации обезвоженных ОИОС методом пропитки

Оптимальный состав ПК был определен путем варьирования соотношения компонентов ПС, т.е. ОТ и ЭС (ОТ/ЭС), количества включаемых в ПК ОИОС и их влажности, а также марок ЭС и ОТ. Для экспериментов использованы образцы ПК, полученные в лабораторных условиях методом смешения.

Показателем для первоначального отбора образцов была продолжительность их отверждения. Затвердевшие образцы не должны быть липкими и деформироваться при нажатии. Образцы, не набравшие прочность в течение двух недель, были отбракованы. Также были отбракованы образцы, имеющие существенные дефекты и признаки неполного включения наполнителя [98].

Дальнейшая оценка качества образцов ПК проведена по параметрам термической стойкости (метод контроля - механическая прочность) и водостойчивости (метод контроля - механическая прочность и изменение объема). При определении водостойчивости образцы выдерживали в дистиллированной воде при комнатной температуре при постоянном наблюдении в течение 90 суток. В качестве контрольных величин было принято значение механической прочности более 5 МПа и изменение объема образца не более 10-12 %.

Данных показателей достаточно для предварительной характеристики образцов ПК и оценки их пригодности для дальнейших испытаний [1, 104].

В ходе оценки качества изготовили и испытали более 100 образцов. Усредненные результаты оценки результатов испытаний представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Характеризация образцов ПК в зависимости от типа, содержания и влажности включаемых ОИОС, марки и соотношения компонентов ПС [98]

Индекс образца	Состав ПК				Показатели качества				
	Тип ОИОС	Соотношение Отв/ЭС	Содержание ОИОС, масс. %	Влажность ОИОС, %	Прочность при сжатии, МПа			Увеличение объема после 90 суток в воде, %	
					без воздействия	после 30 циклов замораживания и оттаивания	после 90 суток в воде		
ЭС/ОТ: К-153 + ПЭПА									
8а	Анионит MARATHON	0,2	30	37,4	>72,8	>60,0	>50,0	9,9; 7,8	
5	Катионит HCR-S(H)	0,2	55	46,2	>71,9	>73,5		43,4; 24,4*	
20				48,6 - 50,7	>50,0	>50,0		15,7* - 18,9*	
24									
28									
5	ИОС Курской АЭС			29,5			31,4*		
5 (24)	Курской АЭС			44,3	Образец пластичек*	21,4±5,2	Образец пластичек*	14,8*	
ЭС/ОТ: К-153 + ЭТАЛ-45М									
11а	Катионит HCR-S(H)	0,5	55	16,6	>74,5	>74,1	>50,0	87,9*	
19				48,6 - 50,7	>50,0	>50,0		5,5 - 11,2	
23									
27									
11	ИОС Курской АЭС			29,5			24,1*		
11 (23)				44,3	Образец пластичек*	7,7±1,9	Образец пластичек*	12,8*	
ЭС/ОТ: КДА + ЭТАЛ-45М									
21	Анионит MARATHON N	0,5	30	52,6	>50,0	>50,0	>50,0	4,7	
21а				40				52,6	1,4
21б				50				52,6	0,6
21в				55				52,6	2,4
25				30				53,1	0
25а				30				53,1	0,6
25б				50				53,1	0
25в				55				53,1	0
14а				Катионит КУ-2-8				0,5	55
18	Катионит HCR-S(H)	0,5	55	50,4	>50,0	>50,0	>50,0	11,1	
22				50,7	>50,0	Образец пластичек*		11,4	
22*				60	50,7	>50,0		>50,0	12,9
26				0,8	55				48,6
14	ИОС Курской АЭС	0,5	55	29,5				23,2*	
ЭС/ОТ: ЭТАЛ-247SL + ЭТАЛ-45М (ЭТАЛ-247SL)									
27	ИОС ФГУП «РАДОН»	0,5	60	50,0	1,3-1,7*	Не измерялась	Не измерялась	Отсутствует	
28		0,6	60	50,0	5,5-5,9	Не измерялась	Не измерялась	Отсутствует	
29		0,7	60	50,0	7,5-10,6	8,7	11,2	Отсутствует	
30		0,75	60	50,0	21,9	22,8	18,9	Отсутствует	

* - показатели для отбраковки образцов

По данным таблицы 4.1, практически все образцы на основе ЭС марки К-153 не соответствовали указанным требованиям. Образцы ПК на основе ЭС марки КДА и ОТ марки ЭТАЛ-45М с массовым соотношением ОТ/ЭС – 0,5-0,8 с включенными ОИОС без радионуклидного загрязнения соответствовали заявленным требованиям (индексы 21, 25, 18, 22, 26). Но образцы на основе ЭС марки КДА с реальными ОИОС имели высокий показатель увеличения объема после выдержки в воде (индекс 14). Для отверждения реальных ОИОС были изготовлены образцы на основе ЭС марки ЭТАЛ-247SL и ОТ марки ЭТАЛ-45М (ЭТАЛ 247SL). По результатам испытаний эти образцы соответствовали заявленным требованиям и имели следующий состав, который был определен в качестве оптимального (индексы 28-30):

- марка ЭС – ЭТАЛ-247 SL, марка ОТ – ЭТАЛ-45М/ЭТАЛ 247SL;
- массовое соотношение ОТ/ЭС – 0,6-0,8;
- содержание ОИОС в ПК, масс. % – 55-60;

Влажность включенных в ПК ОИОС составляла 45-55 масс. %

При промышленной реализации кондиционирования ОИОС методом включения в ПК наиболее технологически приемлемым является осуществление данного процесса методом пропитки. Полнота и стабильность процесса пропитки обеспечивается пониженной величиной вязкости и длительным временем желатинизации ПС. Результаты контроля вязкости ПС различных марок по времени истечения с помощью вискозиметра ВЗ-246 показаны в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Результаты определения вязкости различных марок отвердителей, эпоксидной смолы и полимерного связующего на их основе с помощью вискозиметра ВЗ-246

Наименование состава	Время истечения, сек	Вязкость, сСт/сП	Температура, °С
КДА (ЭС)	801	>2000	20
КДА (ЭС)+ЭТАЛ-45М (ОТВ)	350	1900	20
К-153 (ЭС)	2580	>2000	20
К-153 (ЭС)+ЭТАЛ-45М (ОТВ)	833	>2000	21
ЭТАЛ-247SL (ЭС)	36	250/280	21
ЭТАЛ-247SL (ЭС)+ ЭТАЛ-45М (ОТВ)	38	155/180	27

На основании сравнительного анализа значений вязкости и времени истечения ПС различных марок (таблица 4.2) можно сделать вывод о пониженной вязкости ЭС марки ЭТАЛ-247SL и ПС на ее основе. Данная марка ЭС также характеризуется увеличенным времени желатинизации (таблица 2.5), что позволяет использовать его в технологических условиях иммобилизации ОИОС методом пропитки.

4.2. Исследование термической и радиационной стойкости полимерного компаунда с обезвоженными ОИОС 3 класса по показателю механической прочности

Для испытаний использовались образцы ПК с включенными обезвоженными ОИОС КлнАЭС и КурАЭС, ОИОС СВО ФГУП «РАДОН».

Результаты определения механической прочности ПК и ее изменений при воздействии температуры и облучения представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 — Определение механической прочности, термической и радиационной стойкости полимерного компаунда с включенными обезвоженными ОИОС, МПа, количество образцов $n = 10 - 18$ шт

Тип предварительного воздействия	n	Механическая прочность, МПа			
		мин.	макс.	средн.	изменение, %
Без воздействия	18	18,1	23,4	20,3	-
После термического воздействия	10	20,2	22,8	21,2	+4,3
После облучения дозой 10 кГр	18	12,9	27,5	22,7	+11,8
После облучения дозой 1 МГр	12	12,6	26,8	21,0	+3,5

Как видно из данных таблицы 4.3, величина механической прочности ПК превышала 18 МПа, а после термического и радиационного воздействия - превышала 12,6 МПа, что соответствует нормативным требованиям. При термическом воздействии среднее значение механической прочности ПК увеличивалось на 4,3 %, после облучения дозой 10 кГр – на 11,8 %, а дозой 1 МГр – на 3,5 %.

Увеличение механической прочности ПК при облучении происходит за счет радиационного доотверждения (процесса сшивки) его эпоксидной основы.

Термообработка также приводит к активизации процесса доотверждения ПК, что ведет к росту значений прочности. Показано [110], что при облучении ПК преобладающим радиационно-химическим процессом является сшивание, протекающее по радикальному механизму. В результате воздействия облучения в полимерах образуются свободные радикалы, которые взаимодействуют с углеродными цепочками материала ПК, образуя дополнительные химические связи. В результате происходит увеличение твердости, снижение относительного удлинения при разрыве, а также увеличивается долговечность при нагрузках [111, 112].

4.3. Исследование водоустойчивости, термической и радиационной стойкости полимерного компаунда с обезвоженными ОИОС 3 класса по показателю скорости выщелачивания

Скорость выщелачивания радионуклидов H^3 и Cs^{137} из образцов ПК определялась при их контакте с водой, по методике, описанной в разделе 3.2.3. Водоустойчивость определялась для образцов с включенными ОИОС КурАЭС без предварительной обработки, а также после термического и радиационного воздействия с параметрами, описанными в разделе 2.2.1. Результаты исследования показаны на рисунках 4.1 – 4.2.

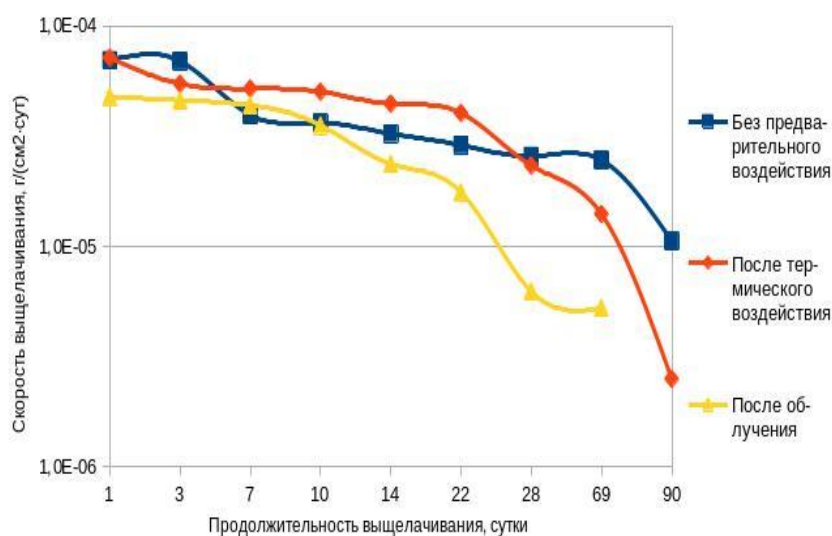


Рисунок 4.1 – Скорость выщелачивания радионуклида Cs^{137} из образцов полимерного компаунда с ОИОС КурАЭС

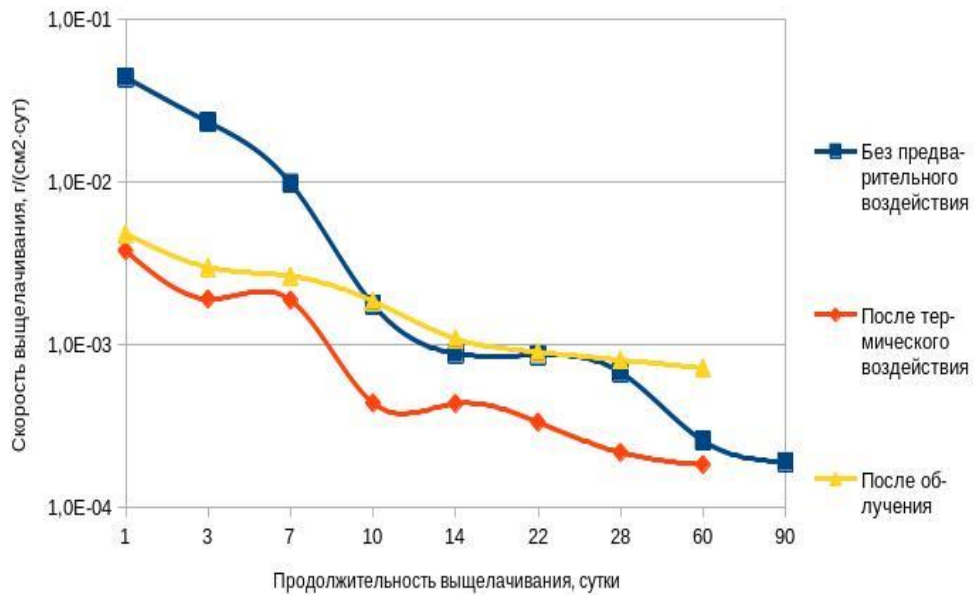


Рисунок 4.2 – Скорость выщелачивания радионуклида H^3 из образцов полимерного компаунда с ОИОС КурАЭС

Скорость выщелачивания Cs^{137} в первые сутки и далее соответствовала нормативным значениям и составляла $(7,0-1,1) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут), после температурного воздействия – $(7,2-0,3) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут), после облучения – $(4,8-0,5) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут), что было значительно ниже нормативных показателей. Скорость выщелачивания H^3 достигла нормативного значения по НП-019-15 на третьи сутки испытания и составляла $(9,9-0,2) \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут) [106]. Образцы после температурного воздействия соответствовали нормативным показателям, начиная с первых суток испытаний, и характеризовались значением скорости выщелачивания H^3 $(3,8-0,2) \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут), а после радиационного воздействия – $(4,8-0,7) \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут).

4.4. Исследование свойств полимерного компаунда после временного хранения в условиях ППЗРО и в лабораторных условиях

С целью контроля сохранения свойств ПК с включенными обезвоженными ОИОС при размещении в условиях ППЗРО из хранилища на территории ФГУП «РАДОН» после хранения в течение двух лет были извлечены контейнеры типа КРАД-Т и КМЗ-РАДОН с кондиционированными ОИОС СВО ФГУП «РАДОН»,

переработка которых была выполнена в 2022 г. Внешний вид контейнеров и ПК представлен на рисунках 4.3, 4.4 [38].



а)

б)

Рисунок 4.3 - Внешний вид полимерного компаунда в контейнере после кондиционирования и выдержки для схватывания

а - контейнер КМЗ – РАДОН, б – контейнер КРАД – Т



а)

б)

Рисунок 4.4 - Внешний вид полимерного компаунда в контейнере после двух лет хранения

а - контейнер КМЗ – РАДОН, б – контейнер КРАД – Т

По визуальной оценке, свободная жидкость в контейнерах отсутствовала. Трещин и сколов не наблюдалось, что свидетельствовало о неизменности структуры ПК. Для подтверждения соответствия кондиционированной ОИОС нормативным требованиям из контейнеров с помощью фрезы были отобраны пробы для определения основных показателей качества ПК. Результаты отбора проб представлены на рисунке 4.5.



а)



б)

Рисунок 4.5 – Внешний вид образцов полимерного компаунда из контейнера

после двух лет хранения

а – отобранные образцы;

б – поверхность компаунда в контейнере после отбора образцов

Внешний вид поверхности ПК и отобранных образцов не выявил изменений после двух лет приповерхностного хранения.

Водоустойчивость ПК и его радиационная стойкость после облучения дозой 10 кГр по показателю скорости выщелачивания представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Водоустойчивость и радиационная стойкость полимерного компаунда после двух лет приповерхностного хранения по показателю скорости выщелачивания Cs^{137} (г/(см²·сут))

Продолжительность выщелачивания, сутки	Скорость выщелачивания Cs^{137} (г/(см ² ·сут))	
	без предварительного воздействия	после облучения дозой 10 кГр
1	1,8E-03	1,3E-02
4	5,2E-04	7,0E-04
7	5,1E-04	3,9E-04
14	2,0E-04	2,1E-04
25	1,2E-04	1,7E-04
35	6,1E-05	6,7E-05

Значения скорости выщелачивания ПК, представленные в таблице 4.4, уже на 4 сутки испытаний и далее соответствуют требованиям НП-019-15 [1]. Это говорит о сохранении свойств ПК в условиях ППЗРО в течение двух лет.

Для испытаний также были отобраны следующие образцы ПК после хранения в лабораторных условиях:

- с включенными ОИОС СВО ФГУП «РАДОН» - после пяти лет хранения (отобраны из контейнеров после кондиционирования в 2019 г.);
- с включенными ОИОС СмаЭС – после восьми лет хранения (изготовлены в 2016 г).

Испытывалась механическая прочность указанных образцов, а также их радиационная и термическая стойкость по показателю механической прочности. Результаты испытаний приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Определение механической прочности, термической и радиационной стойкости полимерного компаунда после хранения в течение 5-8 лет, МПа [106]

Включенные ОИОС	Длительность хранения, лет	Механическая прочность, МПа		
		Без предварительного воздействия	После термического воздействия	После облучения дозой 10 кГр
СВО ФГУП «РАДОН»	5	24,6	18,8	29,5
СмаЭС	8	18,6	13,2	19,7

По результатам испытаний образцы ПК после пяти и восьми лет хранения сохранили соответствие требованиям НП-019-15 [1] для цементного компаунда по механической прочности, а также соответствие требованиям НП-019-15 [1] для полимерного компаунда по радиационной и термической стойкости, определяемой по механической прочности.

4.5. Исследование газовыделения полимерного компаунда на основе обезвоженных ОИОС

По данным РБ-155 [104], к газообразованию в РАО могут приводить такие деструктивные процессы, как:

- химическое взаимодействие между компонентами РАО и материалом контейнера, коррозия, реакции с водой;
- радиолиз воды и выделение газообразных продуктов радиоактивного распада;
- радиационные изменения полимерных материалов.

Исследовали газовыделение из образцов ПК на основе модифицированной ЭС ЭТАЛ-247SL и ОТ ЭТАЛ-45М путем выдержки свежеприготовленных проб в герметичном эксикаторе до полного твердения с контролем объема газовой фазы с помощью мерного цилиндра с использованием установки, описанной в разделе 2.3.2.5.

Результаты исследования представлены в таблицах 4.6, 4.7.

Таблица 4.6 – Определение количества выделившихся газов при твердении и хранении проб полимерного компаунда с включенными ОИОС СВО

Время от начала испытаний, мин	16	18	25	70	210
Общий объем выделившегося газа, мл	17	18	18,5	18,5	18,5
Удельный объем выделившегося газа, мл/г ПК	0,071	0,075	0,077	0,077	0,077
Скорость выделения газа, мл/мин	1,06	0,5	0,07	0	0

Таблица 4.7 – Определение количества выделившихся газов при твердении и хранении проб полимерного компаунда с включенными ОИОС КлнАЭС

Время от начала испытаний, мин	10	11	12	13	14	15	17	19	27	39	80
Общий объем выделившегося газа, мл	30	40	47	54	61	68	69	70	70,5	71	71
Удельный объем выделившегося газа, мл/г ПК	0,11	0,15	0,17	0,2	0,23	0,25	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
Скорость выделения газа, мл/мин	3,0	10,0	7,0	7,0	5,0	7,0	0,5	0,5	0	0	0

Из таблиц 4.6, 4.7 видно, что только первые 15-20 минут твердения образца характеризуются небольшими величинами прироста объема газовой фазы. Из технических характеристик применяемого для испытаний ПС известно, что его первоначальное твердение сопровождается небольшим экзотермическим эффектом (до 40 °С). Наблюдаемая динамика увеличения объема газовой фазы скорее всего связана с температурным расширением воздуха внутри лабораторной установки. При дальнейшем наблюдении за газообразованием в процессе твердения образцов ПК объем газовой фазы оставался постоянным, т.е. газовыделение отсутствовало.

Результаты анализа состава газовой фазы, полученные с использованием газоанализатора «Полар-2Ех» путем измерения содержания вредных веществ в воздушной среде, представлены в таблице 4.8. В таблице также представлены значения ПДК обнаруженных газов в воздухе рабочей зоны в соответствии с СанПин 1.2.3685 [113].

Таблица 4.8 – Содержание газов в пробе воздуха над образцом полимерного компаунда с включенными ОИОС СВО при твердении, мг/м³

Наименование параметра	СО	NO ₂	NO _x	SO ₂	H ₂ S	NH ₃	CH ₄ *
Среднее значение	12,6	0,86	0,86	1,14	0,62	1,1	0,048
ПДК	20	2,0	5,0	10	10	20	7000
Превышение ПДК (да/нет)	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет

*Данные измерения представлены в об. %

По результатам анализа состава газовой фазы, представленным в таблице 4.8, можно говорить об отсутствии в ней веществ, содержание которых в воздухе рабочей зоны превышает ПДК в соответствии с СанПин 1.2.3685 [113].

4.6. Исследование изменения объема при облучении полимерного компаунда с обезвоженными ОИОС 3 класса

Радиационная стойкость образцов ПК с ОИОС СВО ФГУП «РАДОН» и КурАЭС, определенная по изменению объема в результате облучения дозами 10 кГр и 1 МГр в соответствии с методикой, описанной в разделе 2.3.2.4, показана в таблице 4.9 [106].

Таблица 4.9 – Радиационная стойкость образцов полимерного компаунда с обезвоженными ОИОС, определенная по изменению объема (ΔV , %) в результате облучения различными дозами, количество образцов $n = 11 - 25$ шт

Тип ОИОС, включенных в ПК	Доза, Гр	n	Изменение объема, %		
			мин.	макс.	средн.
ОИОС КурАЭС	$1 \cdot 10^4$	25	-5,0	4,6	-0,1
ОИОС СВО	$1 \cdot 10^4$	18	-4,8	2,3	-0,4
ОИОС СВО	$1 \cdot 10^6$	11	-11,6	-1,8	-5,3

Как видно из данных таблицы 4.9, диапазон изменения объема в результате облучения величиной дозы 10 кГр для образцов с ИОС КурАЭС варьировался от уменьшения на 5,0 об. % до увеличения на 4,6 об. %, для образцов с ИОС СВО – от уменьшения на 4,8 до увеличения на 2,3 об. %, т. е. находился в пределах 5 об. %, что не превышает соответствующее нормативное требование для битумного компаунда, составляющее 10 об. % и взятое в качестве ориентира. В результате облучения дозой 1 МГр объем всех образцов с ИОС СВО уменьшался, величина уменьшения объема составляла от 1,8 до 11,6 об. % [112].

4.7. Выводы по главе 4

По результатам испытаний изменения свойств ПК при температурных и дозовых нагрузках выявлено, что механическая прочность образцов ПК при облучении дозой 10 кГр увеличилась в среднем на 11,8 %, дозой 1 МГр – на 3,5 %,

а при температурном воздействии в диапазоне от 0 до 100 °С – увеличилась в среднем на 4,3 %. Водоустойчивость ПК, определяемая по показателю скорости выщелачивания Cs^{137} и H^3 , улучшалась при радиационном и термическом воздействии. Данные обстоятельства объясняются процессами доотверждения (сшивки) эпоксидной основы ПК.

После хранения в условиях ППЗРО в течение двух лет и в лабораторных условиях - в течение 5-8 лет механическая прочность и водоустойчивость ПК с обезвоженными ОИОС остались в пределах нормативных значений.

Показано отсутствие газообразования при твердении и хранении ПК с включенными обезвоженными ОИОС с остаточной влажностью 50 – 53 масс. %. Изменение объема образцов ПК с обезвоженными ОИОС при радиационном воздействии не превышало 5 об. %, а при облучении дозой 1 МГр объем уменьшался на величину от 1,8 до 11,6 об. %.

ГЛАВА 5.ОБОСНОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ПРИМЕНЕНИЯ ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ РЕАЛЬНЫХ ОИОС АТОМНЫХ СТАНЦИЙ

5.1.Особенности фракционного состава ОИОС Калининской АЭС

Системы очистки атомных станций ОИОС представляют собой загрузки ионообменных фильтров, состоящие из нескольких ступеней, заполненных катионитом и анионитом. Одной из функций первой ступени очистки является механическая очистка ЖРО, т.е. задержка мелкодисперсных примесей, зачастую имеющих коррозионное происхождение. Последующие ступени представляют собой регенерируемые фильтры и функционируют только в режиме ионного обмена.

Для переработки на опытно-промышленной установке [38, 114] во ФГУП «РАДОН» были доставлены реальные ОИОС КЛНАЭС, которые использовались в системе очистки указанной выше конфигурации, и их гранулометрический состав отличался присутствием мелких фракций.

По результатам визуального осмотра ОИОС КЛНАЭС выявили, что по механическому составу их можно условно разделить на три части: катионит с явными мелкодисперсными механическими примесями; катионит с более крупными частицами ОИОС без видимых механических примесей; смесь катионита и анионита без видимых механических примесей [115].

Внешний вид ОИОС с характерным содержимым представлен на рисунке 5.1.

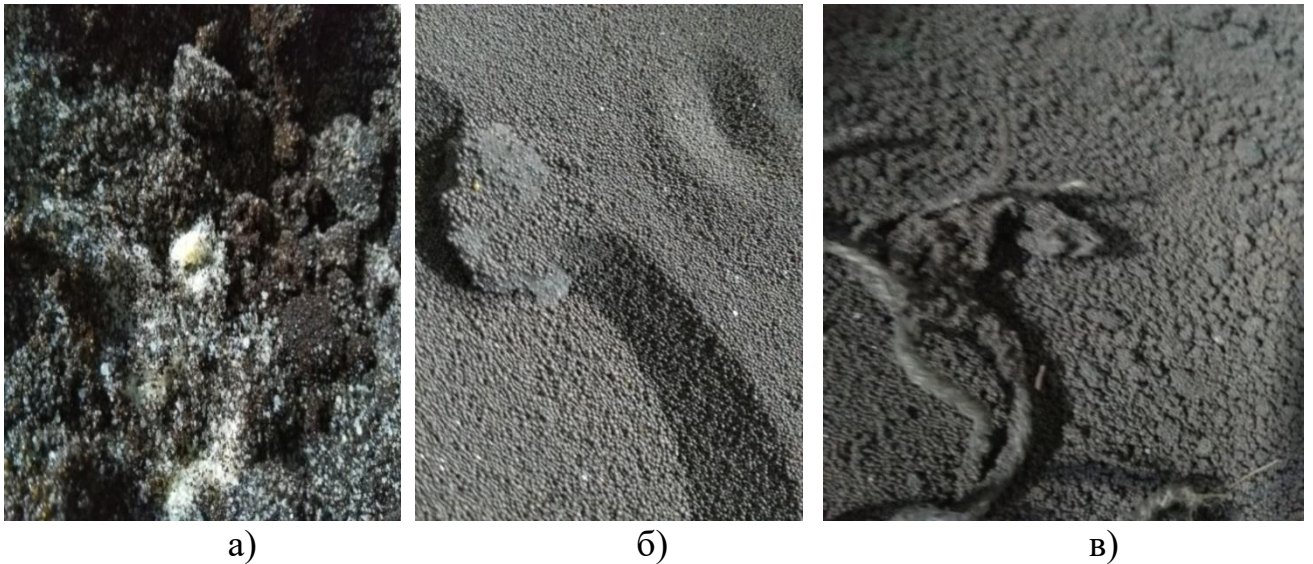


Рисунок 5.1 – Внешний вид ОИОС в бочках с Калининской АЭС

а – смесь катионита и анионита, б – катионит без видимых примесей,
в – катионит с примесями

С помощью оптического микроскопа марки «Биолам» с 1,5-кратным увеличением провели оценку гранулометрического состава ОИОС КЛНАЭС (фотография представлена на рисунке 5.2). Как видно, частицы ОИОС имеют как правильную шарообразную форму, так и неправильную. Размер большинства частиц составляет от 0,3 до 0,9 мм.



Рисунок 5.2 – Частицы ОИОС, х 1,5

Гранулометрический состав наиболее характерных типов ОИОС КЛНАЭС уточнили методом гидросепарации с помощью набора сит. Полученные данные в сравнении с ОИОС СВО ФГУП «РАДОН», не имеющих примеси мелких фракций, представлены в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Гранулометрический состав ОИОС с разных по назначению объектов

Тип и происхождение ОИОС		Размер фракции частиц, мм							
		Более 1,25	От 0,9 до 1,25	От 0,63 до 0,9	От 0,315 до 0,63	От 0,16 до 0,315	От 0,08 до 0,16	Менее 0,08	Менее 0,315
Катионит с механическими примесями (КлнАЭС)	Объем фракции, мл	2	9	90	250	30	25	15	–
	Содержание фракции, %	0,5	2,1	21,4	59,4	7,1	5,9	3,6	16,6
Катионит без механических примесей (КлнАЭС)	Объем фракции, мл	1	69	350	100	5	1	15	-
	Содержание фракции, %	0,2	12,8	64,7	18,5	0,9	0,2	2,8	3,9
Смесь катионита и анионита (КлнАЭС)	Объем фракции, мл	20	67	385	205	20	4	10	–
	Содержание фракции, %	2,8	9,4	54,1	28,8	2,8	0,6	1,4	4,8
ОИОС СВО ФГУП «РАДОН»	Объем фракции, мл	2	55	315	62	1	0	0	-
	Содержание фракции, %	0,5	12,6	72,4	14,3	0,23	0	0	0,23

Как видно из таблицы 5.1, катионит КлнАЭС с механическими примесями содержит до 16,6 % масс. мелкодисперсных частиц размером менее 0,315 мм. Гранулометрический состав катионита без примесей и смеси катионита с анионитом незначительно отличается от гранулометрического состава ОИОС ФГУП «РАДОН».

Химический состав мелких фракций ОИОС КлнАЭС проанализировали методом атомной адсорбции с использованием прибора «Квант», а также с помощью фотоколориметра КФК-3М и получили следующие результаты, масс. %:

Fe_2O_3 – 77; Cr_2O_3 – 0,79; NiO - 2,5; SiO_2 – 13,3.

Результаты исследования подтвердили коррозионное происхождение мелких фракций.

5.2. Процесс кондиционирования ОИОС КЛНАЭС методом пропитки полимерным связующим с использованием опытно-промышленной установки

Важными технологическими параметрами процесса пропитки ОИОС ПС при использовании опытно-промышленной установки являются давление при пропитке и продолжительность пропитки. Давление при пропитке обусловлено техническими характеристиками установки и контейнеров для кондиционирования, которые используются для проведения процесса, и не должно превышать 0,15 МПа.

Процесс отверждения ПС характеризуется промежуточным этапом желатинизации, или перехода в гелеобразное состояние с повышением вязкости. Продолжительность пропитки не должна превышать время желатинизации используемого при этом ПС.

На величину давления и продолжительность процесса пропитки большое влияние оказывает такая характеристика ОИОС, как гранулометрический состав, при исследовании которого необходимо обращать внимание на содержание мелкодисперсных частиц размером менее 0,315 мм. Присутствие мелких примесей ухудшает проницаемость перфорированных перегородок контейнера опытно-промышленной установки, что затрудняет обезвоживание ОИОС и их пропитку ПС.

ОИОС КЛНАЭС была доставлена со станции в 200-л бочках. Перед кондиционированием для обеспечения текучести ОИОС в бочках была с избытком залита водой и выдержана в течение нескольких часов, а затем транспортирована в установку с помощью вакуума, создаваемого в монжусе.

5.2.1. Обезвоживание и пропитка пульпы ОИОС КЛНАЭС без видимых примесей мелкой фракции

Технологический процесс был осуществлен в соответствии со штатной схемой, которая заключается в заполнении дозатора А1, сгущении пульпы [38] и заполнении контейнера А2 (НЗК-150-1,5П со вставкой), вакуумном обезвоживании ОИОС и их пропитке ПС (рисунок 1.8). Продолжительность обезвоживания составила 8 минут, пропитка заняла 16 минут.

Расход ЭС в первые 10 минут пропитки составлял 1,2 м³/час, затем снижался до 0,9 м³/час, а в конце пропитки составлял 0,65 м³/час. Расход ОТ также постепенно снижался от 0,8 до 0,6 м³/час, а на заключительном этапе - до 0,42 м³/час. Максимальное давление в контейнере достигало 0,11 МПа, а в начале и в конце пропитки составляло 0,03 – 0,07 МПа.

Массовое соотношение ОТ/ЭС при пропитке составляло 0,6.

Массовая доля включения ОИОС в ПК составила 58,4 масс. %.

5.2.2. Пропитка пульпы ОИОС КЛНАЭС с примесями мелкой фракции в лабораторных условиях

Поскольку наличие мелких фракций может вызвать затруднения при пропитке ОИОС ПС, были проведены эксперименты по реализации данного процесса в лабораторных условиях. Результаты пропитки представлены в таблице 5.2.

Таблица 5.2 - Показатели процесса пропитки ОИОС КЛНАЭС с примесью мелкой фракции полимерным связующим

Время, мин:сек	3:00	10:00	13:00	23:00	35:00*	61:00	73:00**
Расход ПС, мл/час	250	51	20	15	10	7	7
Р, МПа	0,03	0,14	0,15	0,15	0,14	0,15	0,15
* Появление воды из верхнего слоя ИОС.							
** Появление ПС.							

Как видно из данных таблицы 5.2, процесс пропитки ОИОС КЛНАЭС с примесью мелкой фракции занял 73 минуты. При этом давление пропитки не превышало 0,15 МПа. Продолжительность пропитки при допустимом давлении не

превысила значения времени желатинизации ПС на основе эпоксидной смолы ЭТАЛ-247SL, которое составляет 4,5 часа. Следует отметить, что для реализации процесса расход ПС пришлось многократно снижать.

Полученные данные говорят о технической реализуемости процесса пропитки ОИОС реального происхождения с примесью мелкой фракции с использованием ПС с пониженной вязкостью и длительным временем желатинизации.

5.2.3. Проведение технологического процесса кондиционирования катионита КлнАЭС с видимыми механическими примесями с использованием установки

Технологический процесс был осуществлен методом пропитки в контейнере НЗК-150-1,5П со вставкой НЗК-ИОС-РАДОН.

Заполнение контейнера данной ОИОС было аналогично заполнению контейнера ОИОС без видимых примесей. В ходе процесса было отмечено увеличение времени обезвоживания ОИОС в контейнере по сравнению с ОИОС без механических примесей с 8 минут до 1 часа. Очевидной причиной этого могло быть снижение проницаемости сетки контейнера из-за забивания мелкими частицами.

С целью восстановления проницаемости и удаления мелких фракций, а также снижения давления при пропитке была проведена промывка смолы внутри контейнера технической водой снизу вверх. Воду подавали в контейнер А2 по трубопроводу подачи воды для промывки смеси в контейнере от мелких частиц через заглубленный патрубок отвода остаточной жидкости под нижнюю сетку контейнера А2. В ходе промывки вода проходила через пульпу ОИОС внутри контейнера, вымывала из пульпы мелкие частицы и вместе с ними выходила из А2 по трубопроводу подачи промывной воды.

Результаты промывки показаны на рисунке 5.3.

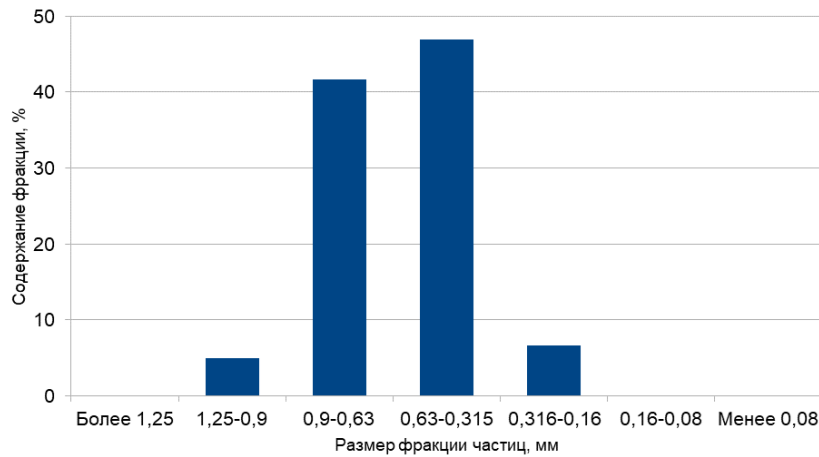


Рисунок 5.3 - Гранулометрический состав катионита КЛНАЭС с механическими примесями после промывки

По данным рисунка 5.3 видно, что основная часть катионита КЛНАЭС после промывки представляет собой частицы размером более 0,315 мм. В результате промывки содержание в ОИОС КЛНАЭС частиц с размером менее 0,315 мм снизилось до 6,6 %. Это говорит об эффективности предварительной обработки ОИОС, содержащих мелкие примеси, способом промывки.

После промывки ОИОС произведена их пропитка ПС, которая заняла 15 мин и прошла в стабильном режиме при постоянном расходе ПС и давлении, не превышающем 0,03 МПа на начальном и конечном этапе, а на промежуточном этапе пропитки - находящемся в диапазоне от 0,05 до 0,08 МПа. Расход ЭС составлял 0,9 м³/час, расход ОТ - 0,6 м³/час.

Полученный ПК характеризовался массовым соотношением ОТ/ЭС порядка 0,6 и долей включаемых ОИОС до 71 масс. %. Температура стенки металлического контейнера не превышала 40 °С.

После завершения пропитки отобраны пробы ПК для определения показателей качества.

Осадок из промывной воды после сгущения, проведенного в 200-литровой бочке, был включен в ЦК непосредственно в бочке. Перемешивание компаунда с добавленным цементом проведено с помощью строительного миксера. Объем сгущенного осадка составил около 110 л, а объем полученного ЦК - порядка 180 л.

Хронометраж осуществления технологического процесса кондиционирования ОИОС ФГУП «РАДОН» на примере контейнера НЗК-150-1,5П со вставкой НЗК-ИОС-РАДОН в минутах с разбивкой по операциям представлен на рисунке 5.4. Суммарный объем обезвоженной ОИОС при кондиционировании составлял $1,2 \text{ м}^3$, а общее время выполнения операций составило 67 мин.

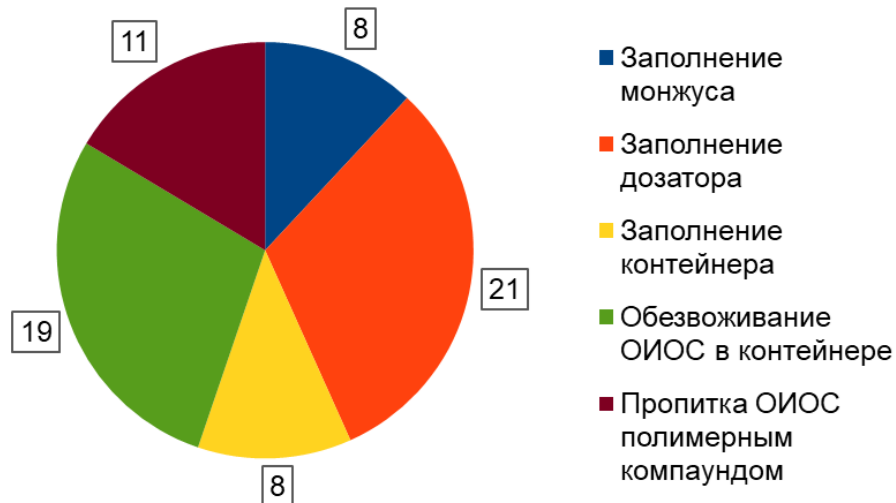


Рисунок 5.4 - Продолжительность основных технологических операций при кондиционировании ОИОС методом обезвоживания и пропитки, мин

При общем объеме обезвоженных ОИОС $1,2 \text{ м}^3$ производительность по обезвоживанию и пропитке составила $1,1 \text{ м}^3/\text{ч}$, что с учетом вспомогательных операций позволяет в течение календарного года выполнить переработку накопленных ОИОС в объеме $200 - 400 \text{ м}^3$ [115].

5.3. Добавление в технологическую цепочку опытно-промышленной установки узлов переработки мелких фракций

Для переработки реальных ОИОС АЭС, в которых присутствуют примеси мелкой фракции (шламы, перлит и т.д.), в технологическую схему опытно-промышленной установки кондиционирования ОИОС [38, 114] была включена операция отделения мелких фракций, схема реализации которой представлена на рисунке 5.5.

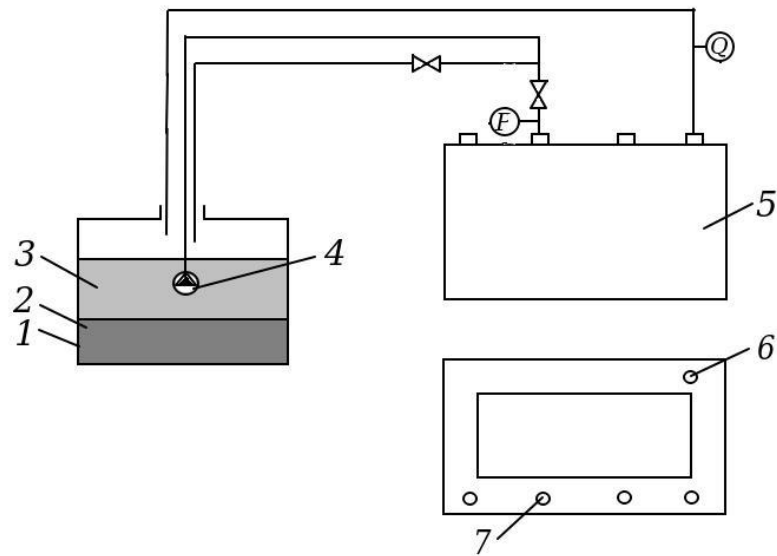


Рисунок 5.5 – Схема технологической стадии «Извлечение ОИОС из емкости хранения в контейнер» с отделением мелких фракций

1 – емкость с ИОС; 2 – ИОС; 3 – вода; 4 – насос; 5 – контейнер;
6 – вход пульпы; 7 - выход пульпы

При реализации данной технологической схемы пульпу ОИОС с помощью погружного насоса транспортируют из емкости хранения в контейнер для кондиционирования ОИОС, постепенно погружая насос до дна емкости. В контейнере происходит сгущение пульпы ИОС за счет разницы в плотностях ИОС и воды. Контейнер постепенно заполняется ИОС, а транспортная вода возвращается в емкость хранения. При наличии мелких включений основная их часть возвращается с потоком транспортной воды из контейнера в емкость хранения [38]. При появлении ИОС на выходе из контейнера, которое контролируется визуально при помощи фланца со смотровым окном, подачу пульпы прекращают [116].

По окончании заполнения контейнера ОИОС производят ее обезвоживание с помощью вакуума или сжатого воздуха. Контейнер с ОИОС во ФГУП «РАДОН» приводят к критериям приемлемости для захоронения с использованием

остальных узлов установки кондиционирования ИОС непосредственно в контейнере для захоронения.

Операция извлечения ОИОС в контейнер для захоронения с отделением мелких фракций была апробирована на природном сорбенте клиноптилолите. Он имел полидисперсный состав с содержанием мелких фракций с размером частиц менее 0,315 мм, имитирующих примеси перлита и шламов (до 25 об. %), и крупных фракций с размером частиц до 3 мм, имитирующих ОИОС [117].

Схема стенда для испытаний указанной операции показана на рисунке 5.6.

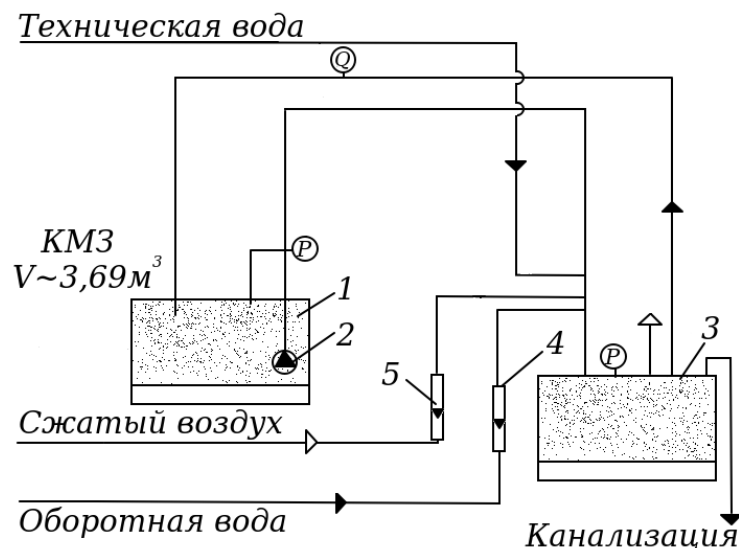


Рисунок 5.6 – Схема стенда для испытаний процесса извлечения ОИОС в контейнер для захоронения

1 – контейнер типа КМЗ; 2 – погружной насос; 3 – вставка в контейнер НЗК-ИОС-РАДОН; 4, 5 – ротаметры для воздуха и воды

Стенд состоит из следующих основных узлов:

- контейнер типа КМЗ (1), являющийся прототипом емкости для хранения ОИОС;
- дренажный насос (2) с высотой подъема 22 м, допустимым диаметром твердых частиц в перекачиваемой жидкости до 10 мм и максимальной производительностью до 279 л/мин;

- вставка НЗК-ИОС-РАДОН к контейнеру НЗК-150-1,5П, в которой происходит кондиционирование (3).

Пульпа клиноптилолита из контейнера (1) с помощью погружного насоса (2) подавалась во вставку (3), в которой происходило осаждение твердой фазы сорбента за счет его большей плотности по сравнению с водой. Транспортная вода возвращалась в контейнер вместе с мелкими частицами пульпы. Появление крупных частиц в переливном трубопроводе вставки, свидетельствующее о заполнении контейнера крупными фракциями, фиксировалось визуально при помощи фланца со смотровым стеклом (рисунок 5.7). После этого насос выключался.



а)



б)

Рисунок 5.7 – Фланец со смотровым стеклом

а – после заполнения контейнера и остановки насоса,

б – при подаче пульпы в заполненный контейнер

В ходе испытаний процесса извлечения ОИОС насос перемещали внутри контейнера (1) по его сечению и высоте, ориентируясь на наличие клиноптилолита в напорном трубопроводе. Давление в трубопроводе составляло от 0,04 до 0,06 МПа при расходе 28 м³/ч, а давление во вставке не превышало 0,02 МПа. После начала проскока крупных частиц в смотровом окне трубопровода расход пульпы снизили до 6 м³/ч, а при возобновлении проскока процесс был прекращен. Вставку объемом 1,3 м³ удалось заполнить клиноптилолитом

примерно на 95 % за 1,5 часа, что говорит о производительности процесса 0,9 м³/час [115].

Обезвоживание сорбента в контейнере проведено путем вакуумирования и продувки сжатым воздухом.

Технологические параметры процесса обезвоживания клиноптилолита во вставке с расходом сжатого воздуха при продувке 50 м³/ч представлены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 — Параметры процесса продувки сжатым воздухом контейнера с клиноптилолитом

Время, мин	30	60	90	120
Давление во вставке, МПа	0,01	0,01	0,01	0,01
Объем воды, вытесненной из вставки, л	40	49	57	63

Проведенные испытания на примере клиноптилолита показали возможность извлечения из емкостей хранения ОИОС, хранящихся в смеси с перлитом и шламами, при содержании мелких фракций в ОИОС до 25 об. %, а также обезвоживания ОИОС после извлечения (при наличии инженерных сетей) [117].

Следующая технологическая стадия заключается в сгущении пульпы мелких фракций, оставшейся в емкости хранения после извлечения крупных фракций ОИОС, в соответствии со схемой, представленной на рисунке 5.8 [116].

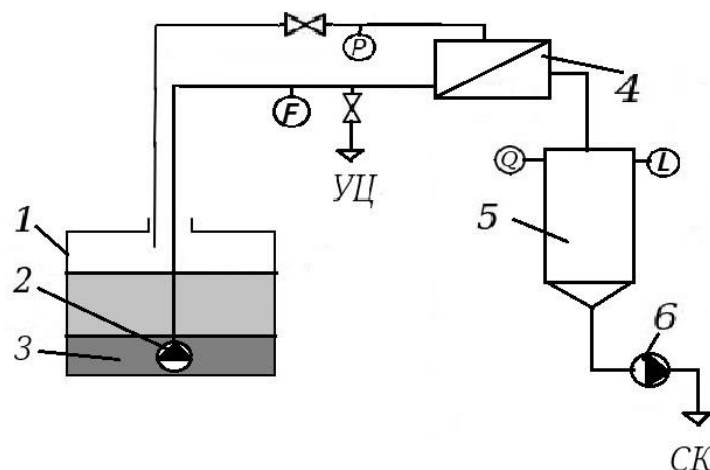


Рисунок 5.8 - Схема технологической стадии
«Сгущение пульпы мелких включений»

1 – емкость с ИОС; 2 – насос; 3 – пульпа; 4 – фильтр; 5 – контрольная емкость;
6 – насос; УЦ – установка цементирования; СК - спецканализация

Сгущение пульпы осуществляют путем ее пропускания через микрофильтры различных конструкций с помощью насоса. Фильтрат поступает в контрольную емкость, откуда по результатам анализа направляется в спецканализацию. Концентрат возвращают в емкость хранения ИОС. Сгущение осуществляют при периодическом пробоотборе до максимальной концентрации, при которой возможно цементирование с получением компаунда, соответствующего регламентируемым требованиям. Сгущенную пульпу направляют на установку цементирования.

Сгущение пульпы может быть реализовано более простым способом, если емкость хранения использовать как отстойник. После отстоя пульпы осветленную часть с помощью насоса удаляют в спецканализацию через контрольную емкость, а сгущенную пульпу направляют на цементирование.

Заключительная технологическая стадия представляет собой цементирование сгущенной пульпы мелких включений. Схема стадии представлена на рисунке 5.9.

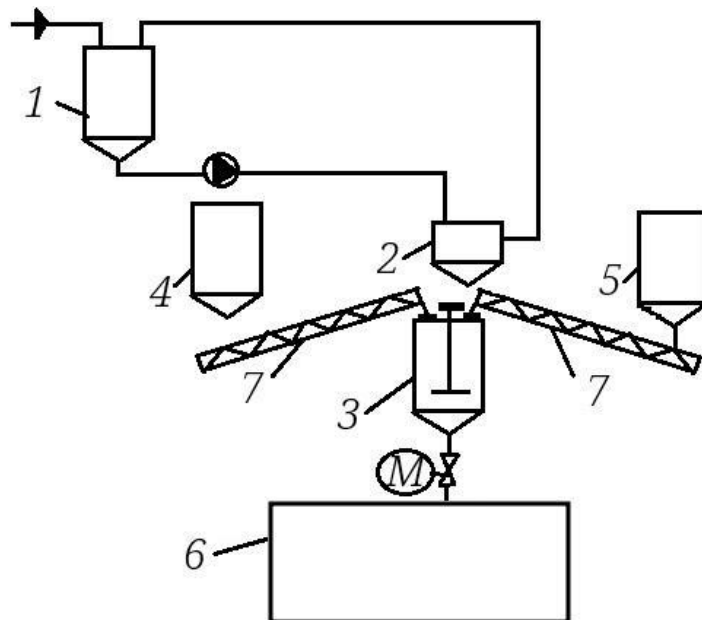


Рисунок 5.9 - Схема технологической операции «Цементирование пульпы мелких включений»

1 – приемная емкость; 2 – дозатор пульпы; 3 – смеситель; 4, 5 – бункер цемента;
6 – контейнер КМЗ; 7 – питатель; 8 - насос

При реализации данной технологической операции гущенную пульпу закачивают в приемную емкость установки цементирования. Из нее через дозатор направляют в смеситель. Дозируют в смеситель по весу бентонит и цемент, перемешивают. Полученным компаундом заполняют контейнер, который после выдержки для схватывания транспортируют в место временного хранения.

5.4. Исследование соответствия нормативным требованиям кондиционированного продукта в виде полимерного компаунда с включенными ОИОС реального происхождения

Для контроля качества полученного продукта из контейнеров, полученных по 5.2, были отобраны пробы ПК с ОИОС КлнАЭС для контроля показателей качества и критериев приемлемости. Отбор проб произведен из каждого контейнера с помощью специального пробоотборника через отверстие в контейнере с трех уровней внутри контейнера (дно, середина, верх) [115].

По окончании твердения отобранных проб ПК проведены их испытания в соответствии с параметрами контроля, приведенными в 2.2.1.

Результаты определения механической прочности, термической и радиационной стойкости ПК представлены в таблице 5.4.

Таблица 5.4 – Определение механической прочности, термической и радиационной стойкости полимерного компаунда с ОИОС КлнАЭС, МПа

Тип воздействия	Среднее значение прочности, МПа	Изменение прочности, %
Контейнер НЗК-150-1,5П со вставкой (ОИОС без видимых примесей)		
Без воздействия	9,7	-
Облучение	11,5	+18,6
Температура	18,0	+85,8
Контейнер НЗК-150-1,5П со вставкой (ОИОС с мелкими примесями)		
Отсутствует	6,1	-
Облучение	6,6	+8,0
Температура	20,3	+233,1

Значения механической прочности ПК превышали 6 МПа; при воздействии температуры и облучения прочность возрастала для всех образцов.

Радиационную стойкость ПК контролировали по изменению его объема после облучения (таблица 5.5).

Таблица 5.5 – Радиационная стойкость образцов полимерного компаунда с ОИОС КЛНАЭС, определенная по изменению объема (ΔV , %) в результате облучения дозой 10 кГр, количество образцов $n = 3$ шт

Тип контейнера	Изменение объема, %		
	мин.	макс.	средн.
НЗК-150-1,5П со вставкой	-3,7	2,1	-1,6
КМЗ-ИОС-РАДОН	-4,4	-2,8	-3,7

После облучения объем большинства образцов ПК уменьшался, а увеличение объема, наблюдаемое для некоторых из них, не превышало 5 об. %.

Результаты определения водоустойчивости, термической и радиационной стойкости ПК по показателю скорости выщелачивания представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Водоустойчивость, радиационная и термическая стойкость полимерного компаунда с ОИОС КЛНАЭС по показателю скорости выщелачивания Cs^{137} (г/(см²·сут))

Продолжительность выщелачивания, сутки	Скорость выщелачивания Cs^{137} (г/(см ² ·сут))		
	Без предварительного воздействия	Температура	Облучение
1	2,40E-04	7,59E-04	2,29E-04
2	1,31E-04	6,26E-04	4,30E-04
7	3,96E-04	1,61E-04	1,10E-04
10	2,76E-05	1,76E-04	1,64E-04
28	9,91E-05	5,25E-05	3,12E-05
57	1,35E-05	2,62E-05	1,53E-05

Скорость выщелачивания Cs^{137} из образцов с включенными ОИОС КЛНАЭС достигла нормативного значения уже в первые сутки испытаний.

С использованием газоанализатора определен состав газовой фазы при твердении ПК (таблица 5.7).

Таблица 5.7 – Содержание газов в пробе воздуха над образцом полимерного компаунда с включенными ОИОС КлнАЭС при твердении, мг/м³

Наименование параметра	СО	NO ₂	NO _x	SO ₂	H ₂ S	NH ₃	CH ₄ *
Среднее значение	11,0	1,3	1,3	1,92	0,66	2,0	0,158
ПДК	20	2,0	5,0	10	10	20	7000
Превышение ПДК (да/нет)	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет

*Данные измерения представлены в об. %

По данным таблицы 5.7, в газовой фазе отсутствуют вещества, концентрации которых превышают ПДК для воздуха рабочей зоны.

Испытания свойств пожаробезопасности ПК на основе обезвоженных ОИОС осуществлено по ГОСТ 12.1.044 [108] в аккредитованной лаборатории. Результаты определения содержания легковоспламеняющихся и самовозгорающихся веществ, а также способности к самовозгоранию представлены в таблицах 5.8, 5.9.

Таблица 5.8 - Результаты экспериментального определения группы трудногорючих и горючих твердых веществ и материалов полимерного компаунда

Индекс образца	Максимальная температура газообразных продуктов горения, °С	Время достижения максимальной температуры, с	Масса образца, г		Потеря массы образца, %
			до испытания	после испытания	
1	427	180	224,8	203,8	8
2	383	192	227,5	197,3	13
3	386	195	230,8	200,1	13

Таблица 5.9 - Результаты экспериментального определения температуры воспламенения полимерного компаунда

Температура, °С	Время индукции, сек	Вывод
385	102	Воспламенение
335	1200	Отсутствует
350	1200	Отсутствует
360	353	Воспламенение
360	338	Воспламенение
360	346	Воспламенение
350	1200	Отсутствует
350	1200	Отсутствует

Из данных таблиц 5.8, 5.9 следует, что ПК имеет следующие характеристики пожароопасности:

- время достижения максимального перегрева - 189 с, т.е. более 0,5 мин;
- температура воспламенения - 355 °С;
- относятся к горючим материалам средней воспламеняемости.

Результаты экспериментального определения температуры самовоспламенения ПК представлены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 - Результаты экспериментального определения температуры самовоспламенения полимерного компаунда

Температура, °С	Время индукции, сек	Вывод
480	1200	Отсутствует
530	118	Воспламенение
510	1200	Отсутствует
520	92	Воспламенение
520	107	Воспламенение
520	111	Воспламенение
510	1200	Отсутствует
510	1200	Отсутствует

По данным таблицы 5.10, температура самовоспламенения ПК составляет 515 °С.

Из бочки с ЦК после кондиционирования мелкой фракции отобрана проба для определения показателей качества. Прочность при сжатии цементного компаунда, отобранного из бочки, на 28 сутки твердения составила 7,6 МПа, что соответствует требованиям НП-019-15 [1].

После отверждения ПК из контейнеров были отобраны керны для подтверждения равномерного распределения ПС по объему контейнера (рисунок 5.10).

Внешний вид отобранных кернов подтверждает равномерность пропитки ИОС по объему контейнера.



а)



б)

Рисунок 5.10 – Отбор кернов для подтверждения равномерного распределения ПС по объему контейнера

а) процесс отбора керна из контейнера; б) внешний вид отобранного керна

5.5. Выводы по главе 5

В результате переработки реальных ОИОС КЛНАЭС с примесями шламов коррозионного происхождения с использованием опытно-промышленной установки с включением в технологический процесс операции отделения мелких фракций, а в состав установки – узла отделения мелких фракций получен кондиционированный продукт в виде ПК с включенными ОИОС после промывки и ЦК, включающего мелкую фракцию.

По результатам испытаний образцы ПК с включенными ОИОС имели механическую прочность более 6 МПа, возрастающую при воздействии температуры и облучения. После облучения объем большинства образцов ПК уменьшался, а увеличение объема, наблюдаемое для некоторых из них, не превышало 5 об. %. Скорость выщелачивания Cs^{137} достигла нормативного значения уже в первые сутки испытаний.

В газовой фазе при твердении ПК отсутствовали вещества, концентрации которых превышают ПДК для воздуха рабочей зоны. По результатам испытания характеристик пожароопасности температура воспламенения ПК составила 355°C, а температура самовоспламенения - 515°C.

Прочность ЦК с включенными мелкими фракциями составила 7,6 МПа.

ГЛАВА 6. НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ОИОС МЕТОДОМ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ И ВКЛЮЧЕНИЯ В ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ

С целью решения проблемы обращения с ОИОС, накопленными на предприятиях отечественной атомной отрасли, необходимо промышленное внедрение технологии их переработки. Оптимальным способом кондиционирования, обеспечивающим надежную фиксацию данного вида РАО, является иммобилизация в ПС на основе ЭС. Во ФГУП «РАДОН» разработана и изготовлена опытно-промышленная установка, реализующая данную технологию. Для промышленного внедрения кондиционирования ОИОС методом включения в ПС необходимо выполнить его научно-технологическое обоснование, которое заключается в обосновании безопасности получаемого ПК с включенными ОИОС в условиях ППЗРО, а также возможности применения установки для переработки реальных РАО атомных станций.

На первом этапе работы проведено обоснование метода предварительной обработки ОИОС перед включением в ПК путем сравнительных испытаний сушки и обезвоживания. Результаты исследований представлены в таблице 6.1. Таблица 6.1 – Обобщенные результаты лабораторных исследований предварительной обработки пробы ОИОС массой 200 г методами сушки и обезвоживания перед захоронением или включением в полимерный компаунд

Показатель	Результаты для методов предварительной обработки		Результаты выбора оптимального метода по данному параметру
	Сушка (С)	Обезвоживание (О)	
Производительность процесса, кг/час ОИОС	0,04 и менее	0,4	О
Энергозатраты, кВт·ч	4,5-24	0,04	О
Увеличение объема ОИОС при увлажнении, об. %	>48	Отсутствует	О
Увеличение объема ПК с ОИОС при выдержке в воде, об. %	6,9 — 40,3 (при количестве ОИОС >40 масс. % ПК разрушается)	Увеличения объема и разрушения нет	О

По результатам исследований, представленным в таблице 6.1, производительность сушки ОИОС значительно ниже, чем производительность обезвоживания. Энергозатраты процесса сушки, напротив, существенно превышают данный показатель для процесса обезвоживания. Это говорит о преимуществе метода обезвоживания.

Показано существенное увеличение объема высушенных ОИОС при увлажнении, что может привести к разрушению упаковки с высушенными ОИОС при попадании влаги и выходе радиоактивности за ее пределы [11, 28].

Увеличение объема обезвоженных ОИОС при увлажнении отсутствует. Водостойкость, термическая и радиационная стойкость обезвоженных ОИОС, определяемая по скорости выщелачивания, соответствует требованиям НП-019-15 [1].

ПК с включенными высушенными ОИОС увеличивается в объеме при выдержке в воде, а при включении в количестве 40-60 масс. % разрушается. При колебаниях влажности в условиях ППЗРО это может привести к нарушению целостности контейнера, в котором размещен ПК, и выходу радиоактивности за пределы упаковки.

Изменение объема обезвоженных ОИОС и ПК с обезвоженными ОИОС при колебаниях влажности отсутствует. ПК с включенными обезвоженными ОИОС в количестве 60 % не имеет признаков разрушения при выдержке в воде в течение 90 суток. Это говорит о безопасности размещения обезвоженных ОИОС 4 класса в условиях ППЗРО.

На основании приведенных выше результатов исследований выполнено обоснование безопасности при размещении ПК с обезвоженными ОИОС в условиях ППЗРО, в качестве метода предварительной обработки ОИОС перед включением в ПК выбрано обезвоживание.

Для дальнейших исследований изменений свойств ПК при размещении в условиях приповерхностного хранения использовался состав с включенными обезвоженными ОИОС в количестве 55-60 масс. % на основе ЭС марки ЭТАЛ-247

SL, ОТ марки ЭТАЛ-45М/ЭТАЛ 247SL с массовым соотношением ОТ/ЭС – 0,6-0,8.

Механическая прочность образцов ПК с обезвоженными ОИОС, а также их водоустойчивость, определяемая по скорости выщелачивания радионуклидов Cs¹³⁷ и H³, соответствуют нормативным требованиям НП-019-15 [1] и улучшаются при дозовых и температурных нагрузках, прогнозируемых в условиях приповерхностного хранения. Определение показателей качества ПК на основе обезвоженных ОИОС после 2 лет хранения в условиях ППЗРО и 5-8 лет в лабораторных условиях показало его соответствие нормативным требованиям. Результаты исследований представлены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 — Усредненные результаты исследования изменения механической прочности и водоустойчивости полимерного компаунда с обезвоженными ОИОС при размещении в условиях приповерхностного захоронения

Показатель	Результаты для образцов ПК до хранения	Результаты для образцов ПК после хранения	Вывод о соответствии образцов ПК нормативным требованиям
Механическая прочность, МПа	20,3	>5* (18,6- 24,6)**	Соответствует
Термическая стойкость по механической прочности, МПа	21,2	13,2-18,8**	Соответствует
Радиационная стойкость по механической прочности, МПа	22,7	19,7-29,5**	Соответствует
Водоустойчивость по скорости выщелачивания ¹³⁷ Cs, (г/(см ² ·сут))	(7,0-1,1)·10 ⁻⁵	5,2·10 ⁻⁴ -6,1·10 ⁻⁵ ***, *	Соответствует
Термическая стойкость по скорости выщелачивания ¹³⁷ Cs, (г/(см ² ·сут))	(7,2-0,3)·10 ⁻⁵	Не измеряли	Соответствует
Радиационная стойкость по скорости выщелачивания ¹³⁷ Cs, (г/(см ² ·сут))	(4,8-0,5)·10 ⁻⁵	7,0·10 ⁻⁴ -6,7·10 ⁻⁵ ***, *	Соответствует
* - после 2 лет приповерхностного хранения; ** - после 5-8 лет лабораторного хранения. *** - на 4 сутки испытаний;			

Увеличение прочности ПК с обезвоженными ОИОС при термическом и радиационном воздействии говорит об обеспечении сохранения его структурной стабильности при дозовых и температурных нагрузках в условиях ППЗРО. Полученная величина скорости выщелачивания ПК с обезвоженными ОИОС и ее

снижение при радиационном и термическом воздействии говорит о безопасной величине выхода радиоактивности за пределы упаковки при поступлении из окружающей среды воды или ее паров, в том числе при радиационных и термических нагрузках, ожидаемых в прогнозируемом режиме захоронения в условиях ППЗРО [112].

Исследование газовыделения при твердении ПК с обезвоженными ОИОС показало отсутствие прироста объема газовой фазы, за исключением первых 15 минут твердения. Удельный объем газовой фазы не превышает 0,27 мл/г ПК, а концентрация присутствующих в ней газов не превышает ПДК для воздуха рабочей зоны. Диапазон изменения объема образцов с обезвоженными ОИОС при облучении величиной дозы 10 кГр находится в пределах 5 об. %, а при дозе 1 МГр – объем уменьшается на величину от 1,8 до 11,6 об. %. Отсутствие газообразования и изменения объема ПК в процессе твердения и хранения свидетельствует о том, что в полимерной матрице не происходят процессы химической и радиационной деструкции, а неизменность объема ПК в результате облучения говорит об исключении процессов радиационных изменений ПК в условиях дозовых нагрузок ППЗРО.

Проведенные исследования позволяют выполнить обоснование безопасности ПК с обезвоженными ОИОС при размещении на захоронение при колебаниях влажности, термических и радиационных нагрузках в условиях ППЗРО.

Технологические особенности переработки реальных ОИОС атомных станций, например, КЛНАЭС, связаны с присутствием в них до 17 % примесей мелких фракций, в основном в виде шламов коррозионного происхождения, которые могут вызвать такие затруднения при проведении операций обезвоживания и пропитки ПС, как повышение давления в оборудовании установки и увеличение продолжительности пропитки. Избежать затруднений при кондиционировании ОИОС КЛНАЭС позволило добавление в технологическую цепочку операции отделения мелких фракций, а в состав установки – узла отделения мелких фракций [116, 117].

Отделение мелких фракций из ОИОС может производиться в месте хранения на стадии извлечения ОИОС из емкости хранения в контейнер, в котором происходит сгущение пульпы ИОС за счет разницы в плотностях ИОС и воды, а мелкие включения (шламы, перлит и др.) возвращаются с потоком транспортной воды из контейнера в емкость хранения [38]. По окончании заполнения производят обезвоживание ОИОС в контейнере, который затем транспортируют во ФГУП «РАДОН» для приведения к критериям приемлемости для захоронения с использованием необходимых для этого узлов установки кондиционирования. Мелкая фракция сгущается и направляется на цементирование [116].

Операция отделения мелких фракций и последующего кондиционирования была опробована на реальных ОИОС КЛНАЭС с применением опытно-промышленной установки. Примеси мелкой фракции были удалены методом промывки в контейнере водой по направлению снизу вверх, что позволило снизить их содержание до 6,6 % и провести дальнейший процесс кондиционирования [118].

Операция извлечения ОИОС в контейнер для захоронения с отделением мелких фракций была апробирована и показала работоспособность на природном сорбенте клиноптилолите, имеющем полидисперсный состав с содержанием частиц с размером менее 0,315 мм, имитирующих примеси перлита и шламов (до 25 об.%), и крупных фракций с размером частиц до 3 мм, имитирующих ОИОС [117].

Сравнительные результаты проведения технологического процесса кондиционирования ОИОС с присутствием мелких фракций показаны в таблице 6.3.

Таблица 6.3 – Параметры технологического процесса кондиционирования ОИОС с присутствием мелких фракций с использованием различного оборудования

Наименование технологического процесса	Параметры технологического процесса				
	Время заполнения контейнера, мин	Время обезвоживания, мин	Время пропитки, мин	Давление в установке, МПа	Производительность, м ³ /час
Кондиционирование ОИОС без отделения мелкой фракции на лабораторной установке	-	-	73	0,14-0,15	-
Кондиционирование ОИОС КЛНАЭС в контейнере НЗК-150-1,5П со вставкой с отделением мелкой фракции промывкой	8	19	11-16	0,03 - 0,11	1,1
Кондиционирование на примере клиноптилолита с отделением мелкой фракции с помощью узла отделения	90	120	-	0,04 - 0,06	0,9*

* по продолжительности заполнения контейнера

Приведенная в таблице 6.3 продолжительность стадий технологического процесса кондиционирования ОИОС с отделением мелких фракций с учетом вспомогательных операций позволяет в течение календарного года выполнить переработку накопленных ОИОС в объеме 200 - 400 м³.

Таким образом, на основании полученных результатов и на примере ОИОС КЛНАЭС выполнено обоснование возможности применения технологической схемы опытно-промышленной установки, которая включает узел отделения мелких фракций, узел предварительной обработки ОИОС методом обезвоживания, узел кондиционирования обезвоженных ОИОС в полимерный компаунд, узел кондиционирования мелкой фракции методом цементирования, для эффективного осуществления кондиционирования реальных ОИОС с примесями шламов коррозионного происхождения.

Результаты исследования характеристик ПК с включенными ОИОС КЛНАЭС реального происхождения показаны в таблице 6.4 [118].

Таблица 6.4 – Характеристики полимерного компаунда с включенными ОИОС КЛНАЭС и их изменение при дозовых и температурных нагрузках

Условия испытания	Механическая прочность, МПа	Изменение механической прочности, %	Изменение объема, об. %	Скорость выщелачивания Cs137, (г/(см ² ·сут))	Вывод о соответствии образцов ПК нормативным требованиям
Без воздействия	6,1-9,7	-	-	$2,4 \cdot 10^{-4}$ - $1,4 \cdot 10^{-5}$	Соответствует
После температурного воздействия	18,0-20,3	+(85,8-233,1)	-	$7,6 \cdot 10^{-4}$ - $2,6 \cdot 10^{-5}$	Соответствует
После облучения	6,6-11,5	+(8,0-18,6)	-(1,6-3,7)	$2,3 \cdot 10^{-4}$ - $1,5 \cdot 10^{-5}$	Соответствует

По результатам, представленным в таблице 6.4, механическая прочность образцов ПК с включенными реальными ОИОС КЛНАЭС соответствует нормативным требованиям и возрастает при воздействии температуры и облучения. После облучения объем образцов ПК уменьшается. Скорость выщелачивания Cs¹³⁷ достигла нормативного значения уже в первые сутки испытаний. Эти обстоятельства помогут избежать разрушения контейнеров с ПК и исключить выход радионуклидов из упаковки при радиационных и термических нагрузках, ожидаемых в прогнозируемом режиме захоронения в условиях ППЗРО.

ПК соответствует нормативным требованиям по результатам анализа состава газовой фазы, что наряду с показанным в таблице 6.4 отсутствием увеличения объема говорит об исключении химических и радиационных процессов деструкции в ПК с включенными ОИОС КЛНАЭС [115].

Полученные значения температуры воспламенения ПК – 55 °С и температуры самовоспламенения – 515 °С исключают возможность самостоятельного возгорания ПК при взаимодействии с воздухом в течение 5 мин. Не зафиксировано также самонагревания образца в воздушной среде в условиях отсутствия внешнего поступления энергии. Из этих обстоятельств следует, что самопроизвольное возгорание ПК при колебаниях температур в условиях ППЗРО невозможно. ПК с включенными обезвоженными ОИОС

соответствует требованиям НП-093-14 [2] по содержанию легковоспламеняющихся и самовозгорающихся веществ.

Результаты проведенных исследований позволяют выполнить обоснование:

- применения обезвоживания в качестве метода предварительной обработки ОИОС перед кондиционированием;
- безопасности полимерного компаунда с включенными обезвоженными ОИОС в условиях приповерхностного захоронения;
- возможности применения опытно-промышленной установки для переработки реальных ОИОС с примесями мелкой фракции с получением кондиционированного продукта.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрена актуальная проблема обращения с ОИОС, накопленных на предприятиях атомной отрасли России, промышленные методы переработки которых на данный момент не применяются. Оптимальным способом обращения с ОИОС является их включение в полимерную матрицу с применением разработанной во ФГУП «РАДОН» технологии и установки, но для промышленного применения данного метода кондиционирования необходимо выполнить его научно-технологическое обоснование.

В связи с этим, в данном исследовании было выполнено обоснование предварительной обработки ОИОС перед включением в полимерный компаунд методом обезвоживания, в ходе которого выявлено, что полимерный компаунд на основе обезвоженных ОИОС с остаточной влажностью 50 – 53 масс. % безопасен при хранении в условиях приповерхностного размещения.

Проведено исследование изменений свойств полимерного компаунда с включенными обезвоженными ОИОС, которое показало, что увеличение механической прочности и химической водостойчивости полимерного компаунда при радиационных и термических нагрузках, характерных для размещения в условиях ППЗРО, происходит за счет доотверждения и сшивки его эпоксидной основы.

Установлено отсутствие процессов газообразования при хранении полимерного компаунда с включенными обезвоженными ОИОС, а также неизменность его объема при радиационном воздействии, что говорит об исключении химических и радиационных процессов деструкции в структуре компаунда.

Для переработки ОИОС атомных станций, характеризующихся присутствием мелких фракций, предложено применение технологической схемы опытно-промышленной установки кондиционирования, дооснащенной узлом отделения мелких фракций и узлом кондиционирования мелкой фракции методом

цементирования. Показано, что применение данной технологической схемы позволяет выполнить переработку реальных ОИОС атомных станций с получением кондиционированного продукта, соответствующего нормативным требованиям.

ВЫВОДЫ

На основании проделанной работы могут быть сделаны следующие выводы:

1. Выполнено обоснование способа предварительной обработки ОИОС. При сравнении методов сушки и обезвоживания установлено:

При использовании метода сушки:

- процесс занимает от 4,5 до 24 ч и требует от 2 до 10 м³ нагретого воздуха на полный цикл сушки 200 - 600 г ОИОС, что говорит о его длительности и энергозатратности;

- в условиях ППЗРО при увлажнении увеличение объема высушенных ОИОС превышает 48 %, а для ПК составляет от 6,9 до 40,3 об. %. ПК с включением 40-60 масс. % высушенных ОИОС при выдержке в воде разрушается. Это может привести к разрушению упаковки при колебаниях влажности.

При использовании метода обезвоживания:

- процесс реализуется вакуумированием с малыми энергозатратами и сокращением времени до 30 мин;

- увлажнение не приводит к увеличению объема обезвоженных ОИОС и ПК при колебаниях влажности в условиях ППЗРО;

- скорость выщелачивания радионуклида Cs¹³⁷ из обезвоженных ОИОС соответствует требованиям НП-019-15, составляет от $3,4 \cdot 10^{-5}$ до $2,0 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут), снижается во времени, а также при радиационном и термическом воздействии.

2. Показано изменение свойств ПК с включенными ОИОС, обезвоженными до влажности 50 - 53 % масс. с активностью $10^7 - 10^8$ Бк/кг, получаемого методом пропитки на основе ОТ марки ЭТАЛ-45М/ЭТАЛ-247SL и ЭС марки ЭТАЛ-247SL в соотношении 0,6-0,8 в условиях ППЗРО:

- увеличение механической прочности после облучения дозой - 10 кГр на 11,8 %, 1 МГр на 3,5 %, а при термическом воздействии в диапазоне от 0 до 100 °С - на 4,3 %, что говорит о сохранении структурной стабильности при дозовых и температурных нагрузках в условиях ППЗРО;

- снижение скорости выщелачивания после термического воздействия:

для Cs^{137} до $(7,2-0,3) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут),

для H^3 до $(3,8-0,2) \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут),

- снижение скорости выщелачивания после облучения:

для Cs^{137} до $(4,8-0,5) \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут),

для H^3 до $(4,8-0,7) \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут),

что соответствует требованиям НП-019-15 и говорит об отсутствии возможности выхода радиоактивности за пределы упаковки при поступлении из окружающей среды воды или ее паров;

- механическая прочность образцов после хранения 5-8 лет в лабораторных условиях - составляет 18,6-24,6 МПа, при термическом воздействии 13,2-18,8 МПа, при облучении дозой 10 кГр 19,8-29,5 МПа,

- скорость выщелачивания Cs^{137} на 4 сутки составляет $(5,2-7,0) \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут), что говорит о сохранении соответствия требованиям НП-019-15.

3. Показано, что при хранении в условиях приповерхностного размещения ПК с включенными обезвоженными ОИОС с остаточной влажностью 50-53 %:

- отсутствует газовыделение;

- при облучении дозой 10 кГр изменение объема ПК не превышает 5 об. %, при дозе 1 МГр объем уменьшается на 1,8-11,6 об. %, что говорит об исключении химических и радиационных процессов деструкции.

4. На примере КЛНАЭС установлена возможность переработки реальных ОИОС, включающих до 17 % масс. мелкодисперсных коррозионных примесей с размером частиц менее 0,315 мм, затрудняющих иммобилизацию ОИОС в ПК методом пропитки, с применением опытно-промышленной установки кондиционирования.

Установка включает узлы отделения мелких фракций, предварительной обработки ОИОС обезвоживанием, кондиционирования обезвоженных ОИОС в ПК, кондиционирования мелкой фракции цементированием.

Определены характеристики получаемого ПК на основе ОИОС КЛНАЭС после отделения мелких фракций промывкой:

- механическая прочность составляет более 6 МПа, при облучении дозой 10 кГр увеличивается на 8-18 %, а при термическом воздействии - на 86-230 %;
- уменьшение объема после облучения дозой - 10 кГр от 1,6 до 3,7 %;
- скорость выщелачивания после термического воздействия для Cs^{137} $7,6 \cdot 10^{-4} - 2,6 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут), после облучения – $2,3 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут);
- температура воспламенения 355 °С, самовоспламенения - 515 °С, исключая самопроизвольное возгорание в условиях ППЗРО, что говорит о соответствии ПК с включенными ОИОС после отделения мелких фракций требованиям НП-019-15 и НП-093-14.

Для включения мелкой фракции в виде перлита и продуктов коррозии использован наиболее совместимый с ними цементный компаунд, прочность которого на 28 сутки твердения составила 7,6 МПа, что соответствует требованиям НП-019-15.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АО	-	акционерное общество
АО «ВНИИАЭС»	-	акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по эксплуатации атомных станций»
АО «ЭНПЦ «ЭПИТАЛ»	-	акционерное общество «ЭНПЦ ЭПИТАЛ»
АЭС	-	атомная электростанция
ВВЭР	-	водо-водяной энергетический реактор
ГОСТ	-	государственный стандарт
ЖРО	-	жидкие радиоактивные отходы
КМЗ	-	контейнер металлический защитный
НЗК	-	невозвратный защитный контейнер
НИР	-	научно-исследовательская работа
НИОКР	-	научно-исследовательская и опытно-конструкторская работа
НПК	-	научно-производственный комплекс
НПО	-	научно-производственное объединение
ОИАЭ	-	объект использования атомной энергии
ОИОС	-	отработавшие радиоактивные ионообменные смолы
ОТ	-	отвердитель
ОЯТ	-	отработавшее ядерное топливо
ПДК	-	предельно допустимая концентрация
ПК	-	полимерный компаунд
ПС	-	полимерное связующее
ППЗРО	-	пункт приповерхностного захоронения радиоактивных отходов
СанПин	-	санитарные правила и нормы
РАО	-	радиоактивные отходы
СВО	-	спецводоочистка
СИЗ	-	средства индивидуальной защиты
СКВО	-	сверхкритическое водное окисление
ТУ	-	технические условия
ТРО	-	твердые радиоактивные отходы
ФГБУ ВНИИПО МЧС России	-	Федеральное государственное бюджетное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий»

ФГУП «НИТИ им. Александра»	-	Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александра»
ФГУП ПО «Маяк»	-	Федеральное государственное унитарное предприятие «Производственное объединение «Маяк»
ФГУП «РАДОН»	-	Федеральное государственное унитарное предприятие «РАДОН»
ХПК	-	химическое потребление кислорода
ЦК	-	цементный компаунд
ЭС	-	эпоксидная смола
ЯЭУ	-	ядерные энергетические установки

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности: (НП-019-15): официальное издание: утверждены Федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25.06.2015: введены в действие 10.08.2015. - Москва: НТЦ ЯРБ, 2015. - 23 с.

2. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения: (НП-093-14): официальное издание: утверждены Федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15.12.2014: введены в действие 12.04.2015. - Москва: НТЦ ЯРБ, 2015. - 24 с.

3. Анализ и обобщение опыта методов переработки отработавших ионообменных смол / Е. В. Андреева, М. А. Костов, Г. И. Наземцева, С. А. Чупрынин // Энергетические установки и технологии. – 2015. – Т. 1, № 1. – С. 71-77.

4. Techniques and Practices for Pretreatment of Low and Intermediate Level Solid and Liquid Radioactive Waste // Technical Report IAEA, Vienna. 1987. Series № 272.

5. Place B. G. Treatment technology for transuranic waste streams: Cementation, vitrification, and incineration testing for the treatment of spent ion exchange media. – Westinghouse Hanford Co., Richland, WA (United States), 1992.

6. Муштаев, В. И. Сушка дисперсных материалов / В. И. Муштаев, В. М. Ульянов. – Москва: Издательство Химия, 1988. – 352 с. – ISBN 5-7245-0074-4.

7. Патент № 2459296 С1 Российская Федерация, МПК G21F 9/00. Способ переработки радиоактивных смол: № 2011115445/07: заявл. 19.04.2011: опубл. 20.08.2012 / В. П. Ремез, Г. А. Сычев, Д. А. Кукиев ; заявитель Общество с

ограниченной ответственностью Научно-производственное предприятие "Эксорб".

8. Научные основы техники сушки термолабильных материалов / А. И. Леонтьева [и др.]. – Москва: Акад. естествознания, 2011. – 99 с. – ISBN 978-5-91327-139-6.

9. Matsumura K. et al. Co-incineration of nuclear plant spent resin with combustible solid waste // *Low and intermediate level radioactive waste management*. – 1989. – P. 61-68.

10. Holst L., Hesboel R. Pyrolysis of ion exchange resins for volume reduction and inertisation. – American Society of Mechanical Engineers, New York, NY (United States), 1995. – №. CONF-950917.

11. Ostashkina E.E., Savkin A.E., Slastennikov Yu.T. «Feasibility Study for Industrial Conditioning of Spent Ion-Exchange Resins by Impregnation with a Polymer Binder» // *Atomic Energy*. 2024. 136. P. 78-83. DOI: 10.1007/S10512024011343

12. Патент № 2685697 С1 Российская Федерация, МПК G21F 9/28. Способ обработки отработанных ионообменных смол для захоронения и устройство для его осуществления: № 2018125716: заявл. 12.07.2018: опубл. 23.04.2019 / М. А. Солдатов, М. А. Неупокоев; заявитель Акционерное общество "Российский концерн по производству электрической и тепловой энергии на атомных станциях" (АО "Концерн Росэнергоатом").

13. Экспериментальная проверка использования метода кальцинации отработанного ионообменного сорбента с целью увеличения степени включения его в цементную матрицу / В. А. Кашеев, Н. Д. Мусатов, А. И. Тучкова, В. Л. Виданов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. – 2018. – № 3(94). – С. 44-56.

14. Yim S.P., Kim J., Park H.H., Suh I.S. The effect of quick freeze pretreatment on grinding of spent organic ion-exchange resins // *Waste Management '91*, Vol. 2 (Proc. Int. Conf. Tucson, AZ, 1991), Arizona Board of Regents, Phoenix, AZ. 1991. P. 295–298.

15. Дезактивация отработанных ионообменных смол, загрязнённых радионуклидами цезия и кобальта / М. С. Паламарчук, Э. А. Токарь, М. В. Тутов, А. М. Егорин // Экология и промышленность России. – 2019. – Т. 23, № 4. – С. 20-24. – DOI 10.18412/1816-0395-2019-4-20-24.

16. Патент № 2224310 С2 Российская Федерация, МПК G21F 9/12, G21F 9/28. Способ дезактивации отработанной ионообменной смолы из емкости хранилища радиоактивных отходов атомной электростанции: № 2001131929/06: заявл. 27.11.2001: опубл. 20.02.2004 / Ю. П. Корчагин, Б. К. Кудрявцев, А. А. Резник [и др.]; заявитель Открытое акционерное общество "Всероссийский научно-исследовательский институт по эксплуатации АЭС".

17. Патент № 2183871 С1 Российская Федерация, МПК G21F 9/12, G21F 9/28. способ дезактивации отработанного катионита установок обработки радиоактивных сред атомной электростанции: № 2000128318/06: заявл. 14.11.2000: опубл. 20.06.2002 / Ю. П. Корчагин, Л. П. Хамьянов; заявитель Государственное предприятие "Всероссийский научно-исследовательский институт по эксплуатации атомных электростанций".

18. Корчагин, Ю. П. Совершенствование технологии обращения с отработавшими радиоактивными ионообменными смолами АЭС / Ю. П. Корчагин, Е. К. Арефьев, Е. Ю. Корчагин // Теплоэнергетика. – 2010. – № 7. – С. 42-45.

19. Патент № 2531304 С2 Российская Федерация, МПК B01J 49/00, C07C 51/42, C07C 67/48. Способ обработки ионообменной смолы: № 2011143366/05: заявл. 25.03.2010: опубл. 20.10.2014 / Т. Х. Моррис; заявитель ЛУСАЙТ ИНТЕРНЭШНЛ ЮКей ЛИМИТЕД. – EDN FSLCAW.

20. Quantum chemistry and experimental studies of hydrothermal destruction of Co-EDTA complexes / M. Palamarchuk, A. Voit, E. Papynov [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2019. – Vol. 363. – P. 233-241. – DOI 10.1016/j.jhazmat.2018.08.080.

21. Thegerström C., Bergström B. PILO - a Swedish concept for the central treatment of spent ion-exchange resins // Conditioning of Radioactive Wastes for

Storage and Disposal (Proc. Int. Symp. Utrecht, 1982). IAEA, Vienna. 1983. P. 89–100.

22. Chang F., et al. Processing nuclear waste for isotope production // Waste Management '91, Vol. 1 (Proc. Int. Conf. Tucson, AZ, 1991), Arizona Board of Regents, Phoenix, AZ. 1991. P. 781–787.

23. Park S. C. et al. A study on adsorption and desorption behaviors of ^{14}C from a mixed bed resin // Nuclear Engineering and Technology. – 2014. – Т. 46. – №. 6. – P. 847-856.

24. Патент № 2412495 С1 Российская Федерация, МПК G21F 9/08. Способ переработки радиоактивных ионообменных смол: № 2009146928/07: заявл. 16.12.2009: опубл. 20.02.2011 / А. К. Андрианов; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова".

25. Chun U. K. et al. Waste minimization pretreatment via pyrolysis and oxidative pyrolysis of organic ion exchange resin // Waste Management. – 1998. – Т. 18. – №. 3. – P. 183-196.

26. Matsuda M. Funabashi K., Nishi T., Yusa H. Decomposition of ion exchange resins by pyrolysis // Nucl. Technol., 1986. Т 75. № 2. - P. 187–192.

27. Kidoguchi A., Kanda, N., Nagahara, S. Bench-scale continuous pyrolysis test of spent ion exchange resin // Radioactive Waste Management and Environmental Remediation (ASME'99). Proc. Int. Conf. Nagoya, 1999, American Society of Mechanical Engineers, New York, 1999.

28. 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.

29. Mason J.B., Oliver T.W., Carson M.P., Hill C.G. Studsvik processing facility update // Waste Management '01 (Proc. Symp. Tucson, 2001), Arizona Board of Regents, Phoenix, AZ, 2001.

30. Long S. W. The incineration of low-level radioactive waste: a report for the Advisory Committee on Nuclear Waste. – Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC (USA). Advisory Committee on Nuclear Waste, 1990. – № NUREG-1393.
31. Johnson A. J., Fong L. Q. Waste incineration and immobilization for nuclear facilities, April--September 1977. – Atomics International Div., Golden, CO (USA). Rocky Flats Plant, 1978. – № RFP-2783.
32. Ziegler D. L. et al. Status report: waste incineration and fixation for Waste Management, Production, and Reprocessing Division of the Department of Energy (July--December 1976). – Atomics International Div., Golden, Colo.(USA). Rocky Flats Plant, 1977. – №. RFP-2655.
33. Waters R. D. et al. Performance evaluation of the technical capabilities of DOE sites for disposal of mixed low-level waste. – DOE/ID-10521/2, SAND96-0721, 1996. – Т. 2.
34. Valkiainen M., Nykyri M. Incineration of ion-exchange resins in a fluidized bed //Nuclear Technology. – 1982. – Т. 58. – №. 2. – P. 248-255.
35. Yahata T. et al. The effect of the controlled oxygen on the incineration of radio contaminated organic compounds. – Japan Atomic Energy Research Inst., Tokyo, 1982. – №. JAERI-M-9974.
36. Neubauer J. Incineration of ion exchange resins: Operational experience // Incineration and Thermal Treatment Technologies (Proc. Int. Conf. Irvine, CA, 1996), University of California, Irvine, CA, 1996 – P. 6-10.
37. Fukasawa T. et al. Incineration of ion exchange resins using concentric burners //Nuclear technology. – 1985. – Т. 68. – №. 1. – P. 66-72.
38. Савкин, А.Е. Переработка радиоактивных отходов с селективным извлечением радионуклидов и кондиционирование отработавших сорбентов: специальность 2.6.8 «Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов»: диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук/ Савкин Александр Евгеньевич; ФГУП «РАДОН». - М., 2023. - 309 с.

39. Yahata T. et al. Volume reduction of ion exchange resins by catalytic incineration, 3. – Japan Atomic Energy Research Inst., Tokyo (Japan), 1990. – №. JAERI-M-90-075.

40. Antonini G. et al. Mobile incineration unit for liquid waste thermal treatment //Safe Management and disposal of nuclear waste. Volume 2. – 1993. – P. 71-75.

41. Antonini G. et al. Pyrolysis-Gasification of solid waste-Part 1: State of the art of existing processes. Feasibility of waste treatment by Pyrolysis or Gasification. Ademe/Procedis study, Version V. 0. June 2004. – 2004.

42. Szukala M., Muentzel W., Grundke E., Majunke J. Treatment of spent ion exchange resins in the nuclear power plant Philippsburg, Germany. – Electric Power Research Inst.(EPRI), Palo Alto, CA (United States); Williams (Paul) and Associates, Medina, OH (United States), 1996. – №. EPRI-TR-106929; CONF-960783.

43. Jantzen C. M., Peeler D. K., Cicero C. A. Vitrification of ion-exchange (IEX) resins: Advantages and technical challenges. – Savannah River Site (SRS), Aiken, SC (United States), 1995. – №. WSRC-MS-95-0518; CONF-9504124-2.

44. Cicero-Herman C. A. et al. Commercial ion exchange resin vitrification in borosilicate glass. – Savannah River Site (SRS), Aiken, SC (United States), 1998. – №. WSRC-MS-98-00392; CONF-980521.

45. Hoffelner W., Haefeli V. Treatment of different types of radioactive waste with thermal plasma--Recent results. – American Society of Mechanical Engineers, New York, NY (United States), 1995. – №. CONF-950917.

46. Hoffelner W. et al. New incineration and melting facility for treatment of low level radioactive wastes in Switzerland //Thermal Plasmas for Hazardous Waste Treatment. – 1996. – P. 126-145.

47. Патент № 2755362 С1 Российская Федерация, МПК G21F 9/04. Способ переработки отработанных резорцинформальдегидных ионообменных смол, применяемых для очистки ЖРО от радионуклидов цезия: № 2021106558: заявл. 15.03.2021: опубл. 15.09.2021 / М. С. Паламарчук, А. М. Егорин, С. Ю. Братская ; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук. – EDN XSKOZR.

48. Патент № 2624631 С1 Российская Федерация, МПК G21F 9/28. Способ переработки радиоактивных ионообменных смол: № 2016129921: заявл. 20.07.2016: опубл. 05.07.2017 / Е. В. Поляков, И. В. Волков, Н. А. Хлебников; заявитель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки "Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской Академии наук".

49. Kobayashi Y. et al. Acid digestion of radioactive combustible wastes: use of hydrogen peroxide for acid digestion of ion exchange resins //Journal of Nuclear Science and Technology. – 1980. – Т. 17. – №. 11. – P. 865-868.

50. Lerch R. E., Divine J. R. Waste volume reduction by acid digestion. – Hanford Engineering Development Lab., Richland, WA (United States), 1975. – №. HEDL-SA-963; CONF-750902-8.

51. Hawkings N., Horton K. D., Snelling K. W. The dissolution of organic ion exchange resins using iron-catalysed hydrogen peroxide. – UKAEA Atomic Energy Establishment, Winfrith, 1980. – №. AEEW-R-1390.

52. Гидротермальная технология переработки кубовых остатков выпарных аппаратов спецводоочистки АЭС / В. Г. Добржанский, А. В. Голуб, В. А. Авраменко [и др.] // Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук. – 2009. – № 2(144). – С. 3-8.

53. Options for the Treatment and Solidification of Organic Radioactive Wastes // Technical Reports IAEA, Vienna, 1989. Series № 294.

54. Wilks J. P., Holt N. S. Wet oxidation of mixed organic and inorganic radioactive sludge wastes from a water reactor //Waste Management. – 1990. – Т. 10. – №. 3. – P. 197-203.

55. Wu T. et al. A study on the wet chemical oxidation and solidification of radioactive spent ion exchange resins //Radioactive waste management practices and issues in developing countries. – 1995. – P. 249.

56. Патент № 2465665 С1 Российская Федерация, МПК G21F 9/04. Способ переработки отработавших ионообменных смол: № 2011133508/07: заявл. 10.08.2011: опубл. 27.10.2012 / С. Б. Хубецов, А. А. Ведерников, А. А. Свитцов [и

др.]; заявитель Закрытое акционерное общество "РАОТЕХ" (ЗАО "РАОТЕХ"). – EDN WCLRUY.

57. Yang S., Guangwei W., Yuanjian X. New Design of Supercritical Water Oxidation Reactor for Sewage Sludge Treatment // *Advanced Materials Research Vols. 774-776.* – 2013. – P. 212-215.

58. Федосов, М. В. Сущность метода сверхкритического водного окисления хлорорганических пестицидов / М. В. Федосов, А. Я. Пономарев // *Модели, системы, сети в экономике, технике, природе и обществе.* – 2014. – № 4(12). – С. 242-247.

59. Федяева, О. Н. Утилизация токсичных органических веществ в сверхкритических водных флюидах / О. Н. Федяева, А. А. Востриков // *Тезисы докладов IX Всероссийской школы-конференции молодых учёных "Сверхкритические флюидные технологии в решении экологических проблем"* : В рамках II-го Международного биотехнологического симпозиума "Bio-Asia - 2018", Барнаул, 24–28 сентября 2018 года. – Барнаул: КТ "Буки-Веди", 2018. – С. 10-12.

60. Application of Ion Exchange Processes for the Treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers // *Technical Reports, IAEA, Vienna.* 2002. Series № 408.

61. Crosley S. M. et al. Treatment of Waste by the Molten Salt Oxidation Process at the Oak Ridge National Laboratory. – 1993. – №. CONF-930906-3.

62. Alvarez-Pugliese C. E. et al. Perspectives on electrochemical valorization of organic waste // *Current Opinion in Electrochemistry.* – 2024. – Т. 46. – P. 101508.

63. Steele D. F. Electrochemical destruction of toxic organic industrial waste // *Platinum Metals Review.* – 1990. – Т. 34. – №. 1. – P. 10-14.

64. Патент № 2435240 С1 Российская Федерация, МПК G21F 9/00. способ переработки радиоактивных отходов: № 2010131856/07: заявл. 30.07.2010: опубл. 27.11.2011 / О. Л. Масанов, А. С. Хорошев, Н. О. Гомонов [и др.]; заявитель Закрытое акционерное общество "РАОТЕХ" (ЗАО "РАОТЕХ").

65. Thermochemical processing using powder metal fuels of radioactive and hazardous waste / M. I. Ojovan, W. E. Lee, I. A. Sobolev [et al.] // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part E: Journal of Process Mechanical Engineering. – 2004. – Vol. 218, No. 4. – P. 261-269. – DOI 10.1243/0954408042466954.

66. Жданова, Г. В. Биодegradация ионообменных смол систем водоочистки атомных электростанций shape * MERGEFORMAT / Г. В. Жданова, Ю. Л. Ковальчук, В. С. Заниздра // Национальная Ассоциация Ученых. – 2015. – № 1-2(6). – С. 66-69.

67. Патент № 2392675 С1 Российская Федерация, МПК G21F 9/16. индукционный плавитель с холодным тиглем: № 2008148556/06: заявл. 10.12.2008: опубл. 20.06.2010 / С. А. Дмитриев, О. А. Князев, С. В. Стефановский, М. С. Зеньковская ; заявитель Государственное унитарное предприятие города Москвы - объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды (ГУП МосНПО "Радон").

68. Improved Cement Solidification of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes // Technical Reports, IAEA, Vienna. 1993. Series № 350.

69. Immobilization of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes with Polymers // Technical Reports, IAEA, Vienna. 1988. Series № 289.

70. Bituminization Processes to Condition Radioactive Wastes // Technical Reports, IAEA, Vienna. 1993. Series № 352.

71. Treatment and Conditioning of Radioactive Solid Wastes // IAEA-TECDOC-655, Vienna, 1992.

72. Veazey G. W. et al. Cement waste-form development for ion-exchange resins at the Rocky Flats Plant. – Los Alamos National Lab., NM (United States), 1997. – №. LA-13226-MS.

73. Conditioning of Low- and Intermediate-level Radioactive Wastes // Technical Reports, IAEA, Vienna. 1983. Series № 222.

74. Патент № 2011174873 Япония. Treating device and method of radioactive waste: № 20100040524 20100225; приоритет: JP20100040524 20100225; опубликовано JP5525857 (B2).

75. Патент № 2301468 С1 Российская Федерация, МПК G21F 9/36. Устройство для цементирования пропиткой мелкодисперсных радиоактивных и токсичных отходов: № 2005141019/06: заявл. 28.12.2005: опубл. 20.06.2007 / С. А. Дмитриев, А. П. Варлаков, Ю. В. Невров [и др.]; заявитель Государственное унитарное предприятие города Москвы - объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды (ГУП МосНПО "Радон").

76. Патент № 2253162 С2 Российская Федерация, МПК G21F 9/16, G21F 9/20. Способ локализации отработанных ионообменных смол: № 2003112130/06: заявл. 24.04.2003: опубл. 27.05.2005 / О. М. Слюнчев; заявитель ФГУП "Производственное объединение "Маяк".

77. Патент № 2278429 С2 Российская Федерация, МПК G21F 9/16, G21F 9/30. Способ локализации отработанных ионообменных смол: № 2004120218/06: заявл. 01.07.2004: опубл. 20.06.2006 / О. М. Слюнчев; заявитель ФГУП "Производственное объединение "Маяк".

78. Donato A. Incorporation of radioactive wastes in polymer impregnated cement //Management of radioactive wastes from the nuclear fuel cycle. – 1976. – P. 2.

79. Neilson Jr R. M., Colombo P. Waste-form development. – Brookhaven National Lab., Upton, NY (USA), 1982. – №. BNL-31591; CONF-821110-1.

80. Neilson Jr R. M. et al. Solidification of ion exchange resin wastes in hydraulic cement. – Brookhaven National Lab., Upton, NY (USA), 1982. – №. BNL-31592.

81. Marcaillou J. Processing techniques of low and medium level solid radioactive wastes at the CEN Cadarache //Meeting on radioactive wastes. – 1981. – P. 75-95.

82. Neilson Jr R. M., Colombo P. Waste-form development. – Brookhaven National Lab., Upton, NY (USA), 1982. – №. BNL-31591; CONF-821110-1.

83. Neilson Jr R. M. et al. Solidification of ion exchange resin wastes in hydraulic cement. – Brookhaven National Lab., Upton, NY (USA), 1982. – №. BNL-31592.
84. Speranzini R. A. et al. A summary of methods for conditioning and immobilizing ion-exchange resins. – Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River, Ontario. Chalk River Nuclear Labs, 1983. – №. AECL-7976.
85. Микробиологические аспекты хранения радиоактивных отходов / А. В. Сафонов, О. А. Горбунова, К. Э. Герман [и др.] // Радиационная биология. Радиозэкология. – 2015. – Т. 55, № 3. – С. 293. – DOI 10.7868/S0869803115020125.
86. Eskander S. B. et al. Immobilization of low and intermediate level of organic radioactive wastes in cement matrices //Journal of hazardous materials. – 2011. – Т. 190. – №. 1-3. – P. 969-979.
87. Zakharova K. P., Masanov O. L. Bituminization of liquid radioactive wastes. Safety assessment and operating experience //Atomic Energy. – 2000. – Т. 89. – №. 2. – P. 646-649.
88. Millot L. et al. Radiolysis of bituminized radioactive waste: a comprehensive review //EPJ N-Nuclear Sciences & Technologies. – 2024. – Т. 10. – №. 4. – P. 17.
89. Баринов, А. С. Свойства битумных компаундов и требования к их захоронению / А. С. Баринов, Н. И. Дробышевский // Радиоактивные отходы. – 2019. – № 1(6). – С. 37-45.
90. Spinosa M., Dos Santos L. J. Conditioning and Immobilization of Inactive Ion Exchange Resins in Thermoplastic Polymers //Radioactive Waste Management: Solutions for a Sustainable Future. Proceedings of an International Conference. Supplementary Files. – 2023. – P. 10-10.
91. Патент № H01207699 (A) Япония. Solidification treatment of radioactive ion exchange resin: заявл. 16.02.1988; опубликовано 16.02.1988.
92. Kim K. H., Kim H. Y., Park H. H. Solidification of spent ion-exchange resins in polymers //Proceedings of the 1991 Joint International Waste Management Conference. – 1991. – P. 463-467.
93. Патент № 2340968 C1 Российская Федерация, МПК G21F 9/28. способ иммобилизации долгоживущих радионуклидов: № 2007105656/06: заявл.

14.02.2007: опубл. 10.12.2008 / М. К. Абдулахатов, С. А. Бартенев, М. Я. Гойхман [и др.]; заявитель Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова РАН.

94. Авторское свидетельство № 1752115 А1 СССР, МПК G21F 9/16. Способ иммобилизации радиоактивных отходов, образованных отработанными ионообменными смолами: № 4912207/25: заявл. 19.02.1991: опубл. 15.07.1994 / А. А. Бочков, В. И. Скрябин, П. Е. Юликов.

95. Мошинский Л.Я. Эпоксидные смолы и отвердители/ Аркадия пресс Лтд: Тель-Авив, 1995. - 370 [1] с.: Библиогр.: с. 369-370.

96. Эпоксидные компаунды для иммобилизации радиоактивных отходов / Я. И. Штромбах, П. А. Платонов, Н. С. Лобанов [и др.] // Атомная энергия. – 2005. – Т. 98, № 5. – С. 348-351.

97. Патент № 2239643 С2 Российская Федерация, МПК C08L 63/00, C08G 59/40, C08K 3/04. полимерная композиция: № 2001122623/04: заявл. 13.08.2001: опубл. 10.11.2004 / Т. В. Лапицкая, В. А. Лапицкий, В. П. Александров, С. Ю. Булкин.

98. Осташкина Е.Е., Павлова Г.Ю., Савкин А.Е. Оптимальные составы полимерных компаундов для включения отработавших ионообменных смол // Первая научно-практическая конференция «Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров», 24 – 25 апреля 2019 г., Сергиев Посад: сб. тезисов докладов. М.: ФГУП «РАДОН», 2019. С. 49-55.

99. Оценка влияния вида отвердителя на атмосферостойкость низковязких эпоксидных композитов / Т. А. Низина, А. Н. Чернов, Д. Р. Низин, А. И. Попова // Новости материаловедения. Наука и техника. – 2016. – № 6(24). – С. 4.

100. Green T. A., Sheeline R. D. Inert-carrier radwaste volume reduction and solidification system //Trans. Am. Nucl. Soc.:(United States). – 1979. – Т. 32. – №. CONF-790602-(Summ.).

101. Treatment of Spent Ion-exchange Resins for Storage and Disposal // IAEA, Vienna, Technical Reports. 1984. Series № 254.

102. Mobile processing systems for radioactive waste management // Nuclear energy, IAEA, Vienna. 2014. Series № NW-T-1.8.

103. ГОСТ 5180-2015. Грунты. Методы лабораторного определения физических характеристик: издание официальное: утвержден и введен в действие приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 3 ноября 2015 г. № 1694-ст: введен взамен ГОСТ 5180-84: дата введения 01.04.2016 / разработан ОАО «ПНИИС» - Москва: Стандартинформ, 2016; 20 с.

104. 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»: утверждено и введено в действие приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 30 июня 2020 г. № 253: введено взамен РБ-023-02 / разработано АО «НТЦ ЯРБ» // Ядерная и радиационная безопасность. 2021. № 1 (99). С. 83-123.

105. ГОСТ 25.602-80. Межгосударственный стандарт. Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на сжатие при нормальной, повышенной и пониженной температурах: издание официальное: утвержден и введен в действие постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 27 августа 1980 г. № 4449: введен впервые: дата введения 01.07.1981.; 13 с.

106. Методическое сопровождение контроля соответствия показателям качества полимерного компаунда на основе радиоактивной отработавшей ионообменной смолы / Е. Е. Осташкина, А. Е. Савкин, Т. С. Камаева, Н. М. Кузнецова // Радиоактивные отходы. – 2022. – № 4(21). – С. 6-12. – DOI 10.25283/2587-9707-2022-4-6-12.

107. ГОСТ Р 52126-2003. Национальный стандарт РФ. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания - Москва: Стандартинформ, 2005. 6 с.

108. ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. - Москва: Стандартиформ, 2006; 100 с.

109. ГОСТ 12730.1-2020. Межгосударственный стандарт. Бетоны. Методы определения плотности - Москва: Стандартиформ, 2021; 8 с.

110. Князев В.К. Эпоксидные конструкционные материалы в машиностроении/ В.К. Князев. - Москва: Машиностроение, 1977. - 183 с.: ил.; 21 см. - Текст: непосредственный.

111. Исследование влияния нейтронного облучения на физико-механические свойства материалов / Н. К. Корнеева, Л. Н. Пичугова, Е. В. Глушкова [и др.] // Энергетические установки и технологии. – 2022. – Т. 8, № 1. – С. 138-141.

112. Исследование радиационной стойкости полимерного компаунда с включенными отработавшими ионообменными смолами / Е. Е. Осташкина, А. Е. Савкин, Е. А. Ванина // Физика и химия обработки материалов. – 2024. – № 2. – С. 47-54. – DOI 10.30791/0015-3214-2024-2-47-54.

113. Санитарные правила и нормы СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания: официальное издание: утверждены постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 28 января 2021 г. № 2: введены в действие 1 марта 2021 г. - 1180 с.

114. Патент № 2637380 С1 Российская Федерация, МПК G21F 9/00. Устройство для кондиционирования радиоактивных ионообменных смол: №2016139169: заявл. 06.10.2016: опубл. 05.12.2017 / О.К. Карлина, Е.Е. Осташкина, Г.Ю. Павлова [и др.]; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (ФГУП «РАДОН»).

115. Осташкина, Е. Е. Опыт ФГУП «РАДОН» по кондиционированию

радиоактивных отработавших ионообменных смол Калининской АЭС / Е. Е. Осташкина, А. Е. Савкин, Ю. Т. Слостенников // Радиоактивные отходы. – 2023. – № 3(24). – С. 6-13. – DOI 10.25283/2587-9707-2023-3-6-13.

116. Патент № 2813736 С1 Российская Федерация, МПК G21F 9/30. Устройство для кондиционирования смеси радиоактивных ионообменных смол и шламов: № 2023121449: заявл. 16.08.2023: опубл. 16.02.2024 / Е.Е. Осташкина, А.Е. Савкин, Ю.Т. Слостенников; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды».

117. Ostashkina E.E., Savkin A.E., Slastennikov Yu.T. «Development and Testing of Methods for Extracting and Conditioning Accident Elimination Sorbents in the Basements of the Fukushima Daiichi NPP» // Atomic Energy. 2024. 136. P. 188-193. DOI: 10.1007/S10512024011503 (Scopus, Web of Science).

118. Осташкина Е.Е., Савкин А.Е., Слостенников Ю.Т. Кондиционирование радиоактивных отработавших ионообменных смол Калининской АЭС // Пятая научно-практическая конференция «Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров», 20 – 21 сентября 2023 г., Сергиев Посад: сб. тезисов докладов. М.: ФГУП «РАДОН». 2023. С. 30-31.

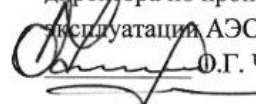
1

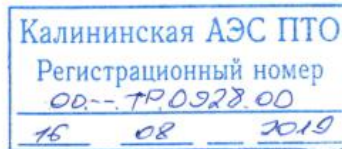


Акционерное общество
«Российский концерн по производству электрической
и тепловой энергии на атомных станциях»

(АО «Концерн Росэнергоатом»)

УТВЕРЖДАЮ
И.о. заместителя
Генерального директора –
директора по производству и
эксплуатации АЭС


О.Г. Черников
«06» 08 2019г.



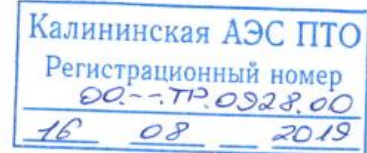
РЕШЕНИЕ № Р 1.2.2.06.001.0526-2019 от 06.08.2019
О переработке отработанных радиоактивных ионообменных смол на
Калининской АЭС

Краткое обоснование необходимости выполнения работ:

На Калининской АЭС накоплено 185 м³ (по состоянию на 31.12.2018) отработанных ионообменных радиоактивных смол (ИОС), которые в соответствии с п. 27, 32 НП-019-15 требуют кондиционирования с целью передачи на захоронение Национальному оператору. Из них 166 м³ находятся в Федеральной собственности.

Вопрос создания установки переработки отработанных ИОС включен в УДП на эксплуатацию энергоблока № 2 (п. 6.8).

В ФГУП «РАДОН» создана опытная установка кондиционирования ИОС в контейнерах НЗК-150-1,5П путем включения в полимерную матрицу, которая прошла испытания на реальных смолах. В настоящий момент разработана документация на передвижной вариант опытно-промышленной установки. Срок создания передвижной установки в ФГУП «РАДОН» – 2019 год. Производительность установки составляет не менее 6 контейнеров в неделю (7,8 м³ смолы). Полученный отвержденный продукт соответствует требованиям НП-019-15 «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» и НП-093-14 «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения». Вся смола может быть переработана приблизительно за 6 месяцев. Оценочная стоимость переработки ИОС на оборудовании ФГУП «РАДОН» (с учетом стоимости всех материалов и захоронения для РАО 3 класса) составляет 1620 тыс. руб./м³ или 299680 тыс. руб. за весь накопленный объем ИОС.



2

Габаритные размеры оборудования установки позволяют разместить его в свободных помещениях расширяемой части спецкорпуса 1 очереди (РС-109, РС-311).

На Калининской АЭС отсутствует возможность долговременного хранения контейнеров НЗК на промышленной площадке.

ФГУП «РАДОН» имеет возможность доставить свою передвижную установку на Калининскую АЭС, переработать накопленные ИОС и забрать заполненные контейнеры НЗК на собственную площадку с последующей передачей их Национальному оператору.

Силами ФГУП «РАДОН» были выполнены следующие работы:

- Проведена предпроектная проработка по размещению установки в расширяемой части спецкорпуса первой очереди Калининской АЭС;
- Разработана принципиальная технологическая схема кондиционирования ИОС с привязкой к существующему оборудованию спецкорпуса первой очереди Калининской АЭС;
- Проработана транспортно-технологическая схема обращения с пустыми и заполненными кондиционированной ИОС контейнерами, включая площадку временного хранения контейнеров на Калининской АЭС.

Заключение договора с ФГУП «РАДОН» на переработку накопленных ИОС с использованием передвижной установки позволит исключить затраты на разработку и монтаж собственной установки, а так же на создание хранилища для долговременного хранения заполненных контейнеров НЗК.

Класс оборудования (элемента) по классификации, установленной в проекте АС: 3.

Группа оборудования (элемента) по классификации, установленной в проекте АС: С.

Результаты предварительной оценки влияния планируемых мероприятий на безопасность (ядерную, радиационную, пожарную, техническую, промышленную, экологическую, труда): не снижает.

Необходимость изменения УДЛ: требуется.

Результаты проведенного анализа опыта эксплуатации: решений (технических решений), имеющих положительный опыт эксплуатации, в ИС СПАНД не выявлено.

Ожидаемый эффект от реализации мероприятия: выполнение УДЛ на эксплуатацию энергоблока № 2, снижение количества накопленных ЖРО, решение проблемы переработки отработанных ИОС.

Риски при отказе (или частичном отказе) от выполнения мероприятия: невыполнение п. 6.8 условий действия лицензии на эксплуатацию энергоблока № 2, невыполнение требований п. 27, 32 НП-019-15.

Дополнительная информация с учетом специфики принятия решения: расширение спецкорпуса 1 очереди, хранилище ЖРО 1 очереди, система ZX, относится к элементам нормальной эксплуатации, важным для безопасности.

РЕШИЛИ:

Применить передвижную установку ФГУП «РАДОН» для переработки отработанных радиоактивных ионообменных смол 1, 2 очередей Калининской АЭС, для чего:

1. Включить работы по модернизации инженерных систем расширения спецкорпуса 1 очереди, ХЖО 1, 2 очередей для возможности подключения установки ФГУП «РАДОН» в План мероприятий по модернизации энергоблоков № 1, 2, 3, 4 и общестанционных объектов Калининской АЭС на 2020 год в рамках утвержденных лимитов раздела 1.Б.5.1 ОБУРДЭ.

Отв. КЛнАЭС (ХЦ, ОМиПР), срок – 30.09.2019

2. Организовать и провести закупочную процедуру, заключить договор на разработку рабочей документации по модернизации оборудования расширения спецкорпуса 1 очереди, ХЖО 1, 2 очередей с целью привязки передвижной установки переработки отработанных радиоактивных ИОС, разработанной ФГУП «РАДОН».

Отв. КЛнАЭС (ХЦ, УКС, УЗ).

Срок – в соответствии с ГПЗ-2020

3. Разработать рабочую документацию на модернизацию оборудования расширения спецкорпуса 1 очереди, ХЖО 1, 2 очередей с целью привязки передвижной установки переработки отработанных радиоактивных ИОС, разработанной ФГУП «РАДОН». При разработке проектной документации предусмотреть сооружение площадки для временного хранения контейнеров НЗК-150-1,5П в количестве 12 шт. и поставку вилочного автопогрузчика грузоподъемностью не менее 12 т.

Отв. КЛнАЭС (УКС, ХЦ, предполагаемый подрядчик)

Срок – 4 кв. 2020

4. Передать в ОЯБиН материалы для оформления извещения в ОУОБ энергоблоков № 1, 2, ТОБ АС энергоблока № 3, ООБ энергоблока № 4 Калининской АЭС.

Отв. КЛнАЭС (ХЦ), ИК «АСЭ»

Срок – 31.03.2021

5. Оформить извещения об изменении ОУОБ энергоблоков № 1, 2, ТОБ АС энергоблока № 3, ООБ энергоблока № 4 Калининской АЭС и передать в ОЛ.

Отв. КЛнАЭС (ОЯБиН, ХЦ), ФРКП, ИК «АСЭ»

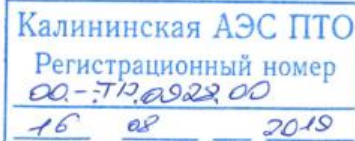
Срок – 30.06.2021

6. Сформировать комплект (извещение об изменении ОУОБ, ТОБ АС, ООБ, настоящее решение и т.п.) обосновывающей документации и направить в Управление лицензирования для передачи в Ростехнадзор с заявлением на внесение изменения в УДЛ на эксплуатацию энергоблоков № 1, 2, 3, 4 КЛнАЭС.

Отв. КЛнАЭС (ОЛ, ОЯБиН, ХЦ)

Срок – 31.07.2021

7. Организовать и провести закупочную процедуру, заключить договор на выполнение строительно-монтажных работ по реализации



- АЭС. Транспортно-технологическая схема обращения с пустыми и заполненными ИОС контейнерами НЗК-150-1,5Н» на 2 л.
4. Расчет стоимости работ по переработке накопленных ИОС на Калининской АЭС на 1 л.
 5. Лист согласования должностными лицами АО «Концерн Росэнергоатом»
 6. Лист согласования должностными лицами АО ИК «АСЭ».
 7. Лист согласования должностными лицами ФГУП «РАДОН».
 8. Лист согласования должностными лицами филиала АО «Концерн Росэнергоатом» «Калининская атомная станция».

Главный инженер Калининской АЭС

 А.Е. Дорофеев

Исполнитель:
А.Д. Турковский, главный технолог ХЦ (ЗНХЦ)
+7(48255) 6-80-20

Список рассылки

№ п/п	Наименование структурных подразделений КРЭА, внешних организаций, АЭС
1	АО «Концерн Росэнергоатом» (ДИП, ДППМиПСЭ, УЛ)
2	Филиал «Калининская атомная станция» (ХЦ, УКС, ОМиПР, ОЯБиН, ОЛ)
3	АО ИК «АСЭ»
4	ФГУП «РАДОН»

Калининская АЭС ПТО
Регистрационный номер
00-7-ТР.0328.00
16 08 2019