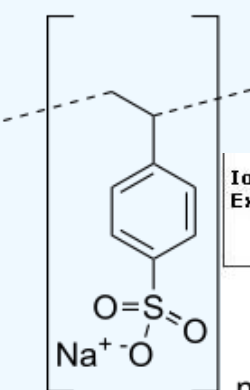


# Отработанные ионообменные смолы: проблемы и переработка – презентация международных тенденций и перспектив

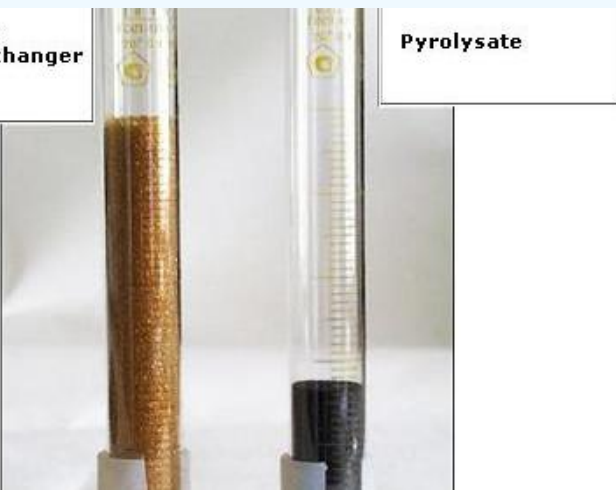
Возможности и опыт NUKEM в области переработки ОИОС, отработавших растворителей, альфа-содержащих отходов, битумированных отходов

Д-р Георг Брэлер, главный технолог компании NUKEM Technologies





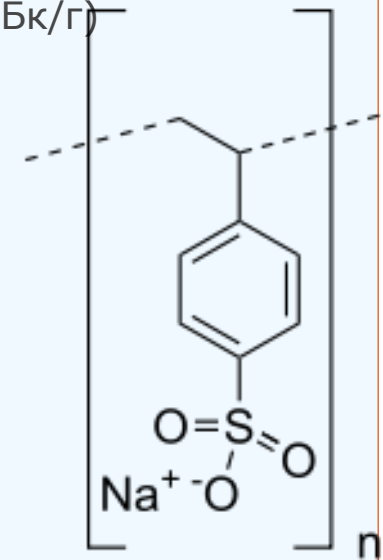
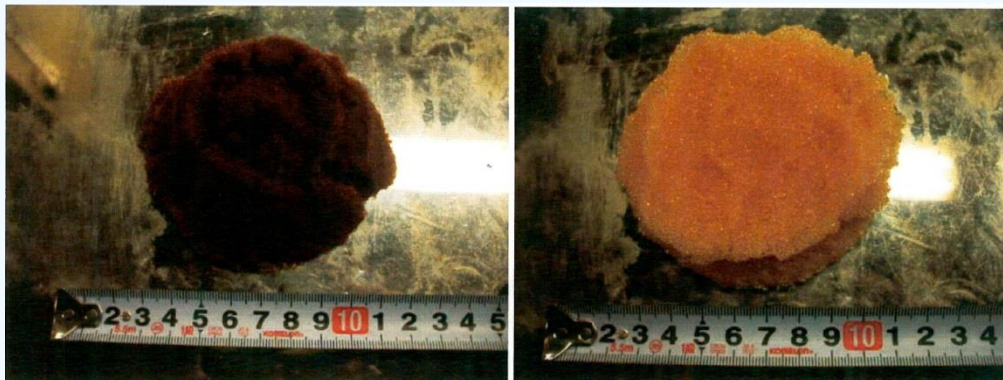
Chemical structure of an ion exchanger resin:  $\left[ \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{SO}_3\text{Na}) \right]_n$



[http://www.extrapackaging.com/radioactive/images/radioactivewaste\\_polybag.jpg](http://www.extrapackaging.com/radioactive/images/radioactivewaste_polybag.jpg)

## Проблема утилизации

- Ионообменные смолы используются для очистки теплоносителя первого контура от радионуклидов
- Катионо- и анионообменные смолы
- В зависимости от водного режима на энергоблоке с мощностью 1300 МВт в год образуется от 3 до 10 м<sup>3</sup> отработанных ИОС
- Основные источники радиоактивности – Cs-134/137, Co-60, Sr-90
- Уровень удельной активности может быть различным (от E5 до E7 Бк/г)



## Способы переработки

- Сушка
  - отсутствие сокращения объема по сухому веществу
- Цементирование
  - увеличение объема
  - отсутствие разрушения органических веществ
  - низкая огнестойкость
- Включение в матрицу (битум, смола)
  - увеличение объема и доли органических веществ
  - проблемы с возгораемостью и радиолизом
- Сжигание
  - технически трудно для реализации вследствие низкой горючести
  - трудности с техобслуживанием при высоких уровнях активности (радиоактивное загрязнение кирпичной футеровки)
  - унос радионуклидов Cs с дымовыми газами
- Горячее прессование
  - существенное сокращение объема
  - эффективная увязка с существующим оборудованием (суперпрессом, установкой заливки цементным раствором)
  - отсутствие разрушения органических веществ

**NUKEM обладает опытом применения всех указанных способов переработки и может поставлять соответствующее оборудование**

## Перспективы

- Применение ИОС
  - В реакторах будущего количество жидких отходов будет сокращено до минимума
  - Реактор AP 1000 UK: отсутствие переработки бора, отсутствие выпарного аппарата
  - Только ИОС, с более высокой удельной активностью (Е7 Бк/г)
  - Все жидкие отходы выводятся из-под регулирующего контроля
- Утилизация отработанных ИОС
  - Четко обозначившаяся тенденция в проектах захоронения во всем мире: отсутствие органики
  - Радиоллиз, химические реакции, огнестойкость, ...
  - Без органики проще выполнить обоснование безопасности
- Требование: найти технологию, которая может обеспечить:
  - сокращение объема
  - инертный/минерализованный конечный продукт
  - рабочую температуру не выше прим. 650°C
  - отсутствие потребности в сложном оборудовании

## Основные положения Пирогидролиз (тж. Гидропиролиз)

**Органические вещества / C + H<sub>2</sub>O → CO + CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> + C<sub>n</sub>H<sub>m</sub> (легкие)**

- С 1850 г. городской газ (CO+H<sub>2</sub> из угля + H<sub>2</sub>O)
- Применяется в энергетике и химической промышленности (паровой реформинг)



## Пирогидролиз Характеристики

- Температура в реакторе 400 – 900°C
- Отсутствие вторичных отходов от углеродных и водородных составляющих
- Азотистые (амино-, нитро-, ..), кислородные (кето-, карбоксил-,...), серные (сульфонил-, ..) составляющие, галогены (F, Cl) газифицируются в неограниченных концентрациях
- Компоненты, которые не могут быть газифицированы (напр., полимерные наполнители на основе кремния, титана, гипса) и пр., остаются в пиролизате (золе)
- Ускорение реакции возможно за счет добавления низкого (субстехиометрического) количества кислорода
- Пирогидролиз как оптимальный способ деструкции органических РАО:
  - Высокий коэффициент сокращения объема (в зависимости от количества неорганических составляющих: до 100)
  - Высокая степень безопасности (немедленная остановка реакции после прекращения подачи электроэнергии и пара)
  - Низкая температура (отсутствие улетучивания Cs, материал конструкций - металл)

## NUKEM Пиро(гидро)лиз ионообменных смол (ИОС)

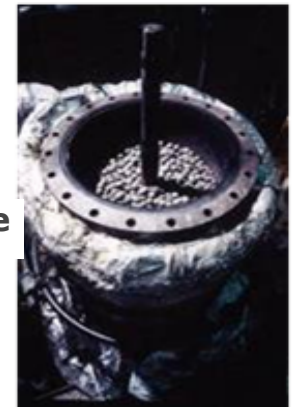
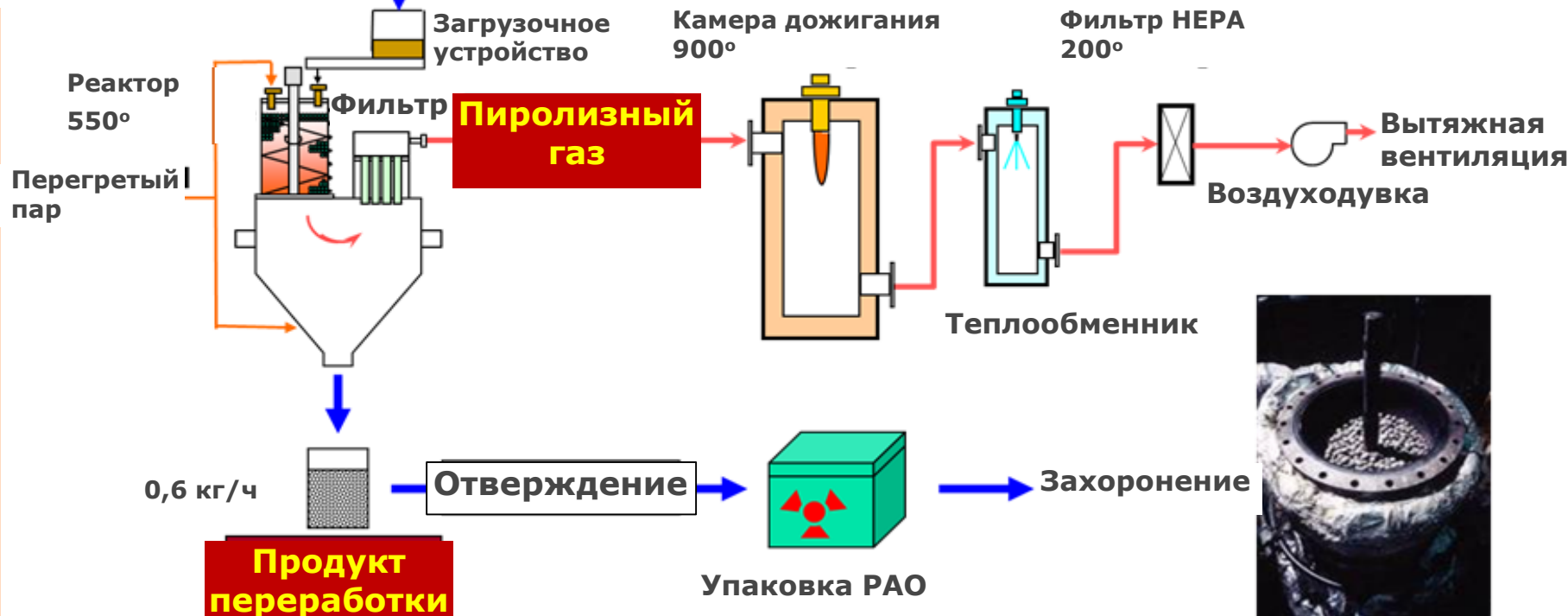
- Ионообменная смола представляет собой органический материал. Для разложения применяются процессы пиролиза и пирогидролита (= пиролиз с подачей в процесс водяного пара).
- Преимущества в сравнении с сжиганием:
  - Низкая рабочая температура, полная локализация летучих радионуклидов (напр., цезия) в твердом остатке;
  - Эндотермическая реакция, перегревание и неуправляемый нагрев исключены.
- Процесс пиро(гидро)лиза в реакторе с непрерывно перемешиваемой гранулированной засыпкой:
  - Подача мокрых ИОС вместе с паром в реактор при температуре 500-550°C
  - Разложение при прохождении через слой непрерывнодвигающихся шариков
  - Получаемый остаток (пиролизат) отделяется от пиролизного газа посредством горячей фильтрации
  - Пиролизный газ направляется на сжигание и затем в систему очистки дымового газа
- Проведены многочисленные испытания на ИОС
- Тесное сотрудничество с японской компанией NGK



# Технологическая схема процесса

**Ионообменные  
СМОЛЫ**

30 кг/ч (мокрых)



Внутри реактора



## Пиро(гидро)лиз отработанных ИОС

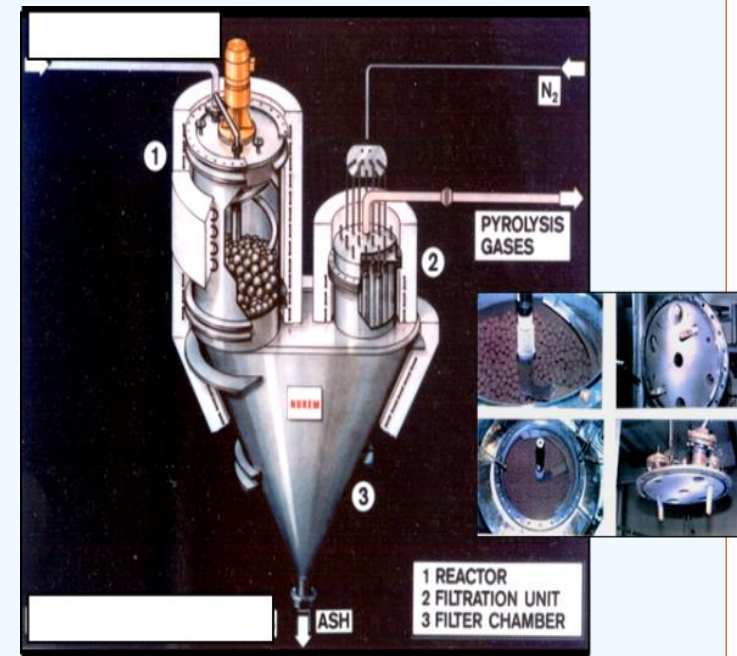
### Общие сведения

- Коэффициент сокращения массы прим. 97-98 %
- Легирующий материал Zn, Cs, Li остается в конечном продукте
- В скрубберном растворе Cs отсутствует (летучий радионуклид, источник радиоактивности).
- В конечном продукте не остается органических веществ
- Сера и литий остаются в конечном продукте в качестве  $\text{Li}_2\text{SO}_4$



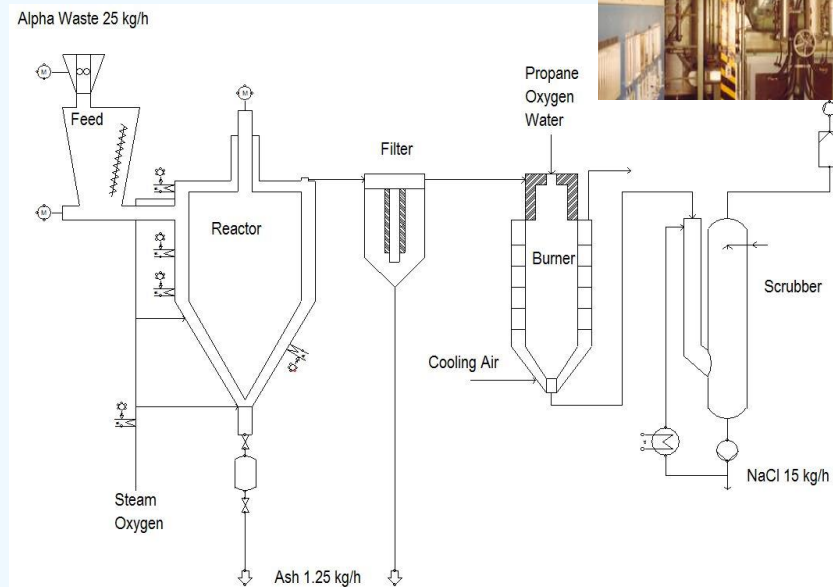
## Отработанный растворитель ТБФ Переработка в постоянно перемешиваемом гранулированном слое

- ТБФ от переработки ОЯТ
- Термохимическое разложение, добавление  $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Подача в перемешиваемый слой шариков подогреваемого ( $550^\circ\text{C}$ ) реактора
- Конечный продукт содержит Са-фосфат, пиролизный газ фильтруется и сжигается
- Стандартная производительность 20 кг/ч
- Переработка основного объема ТБФ в мире:
  - AREVA La Hague (Франция)
  - JNFL Rokkashomura (Япония)
  - BELGOPROCESS Dessel (Бельгия)
  - CNNC завод 821 (Китай)



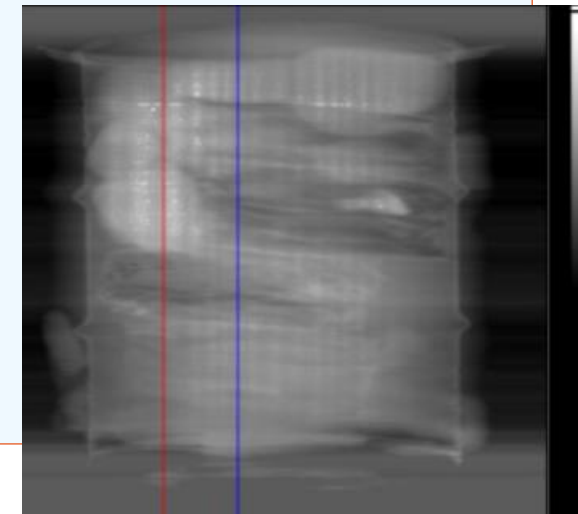
## Альфа-содержащие отходы

- При переработке плутония (повторная переработка, производство MOX-топлива) образуются винилсодержащие отходы (ПВХ)
- Сооружена демонстрационная пирогадролизная установка
  - 25 кг/ч
  - отходы 40 – 120 г Pu/м<sup>3</sup>
  - макс. Т – 850°C (растворимый PuO<sub>2</sub>)
  - безопасная геометрия
  - металлическая конструкция
- 2000 часов успешной эксплуатации на уране
- Остановлена после отказа от проекта окончательного захоронения в Горлебене



## Битум Матричный материал

- Широко используется в качестве матричного материала для кондиционирования различных видов низко- и среднеактивных отходов
  - Гомогенное кондиционирование кубовых остатков и шламов
  - Гомогенное включение в матрицу ОИОС
  - Гетерогенное включение в матрицу эксплуатационных (металлических) отходов
  - Гетерогенное включение в матрицу смешанных отходов (прессованных бочек, текстиля, резины, пластмасс)
- Недостатки и трудности
  - Некоторая степень деградации
  - Радиолизные газы
  - Несоответствие критериям подземного захоронения: возгораемость, отсутствие долговременной стабильности
- Необходимость дополнительной обработки



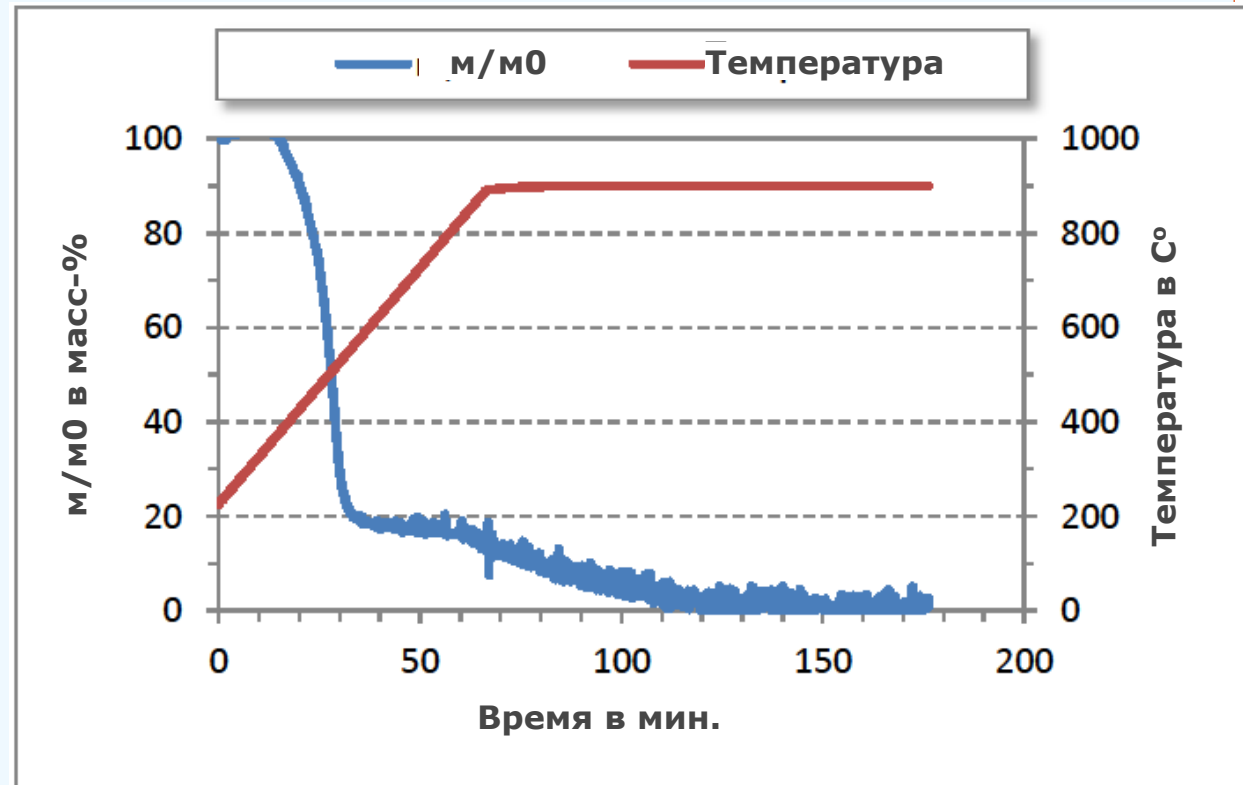
## Битум Дополнительная обработка

- Вторичная упаковка
  - Увеличение объема
  - Основные проблемы остаются нерешенными
- Расплав, удаление битума, сжигание
  - Обращение с клейкими материалами
  - Вопросы безопасности
- Растворение в органической жидкости, отделение, сжигание
  - Воспламеняемость
  - Сложность оборудования



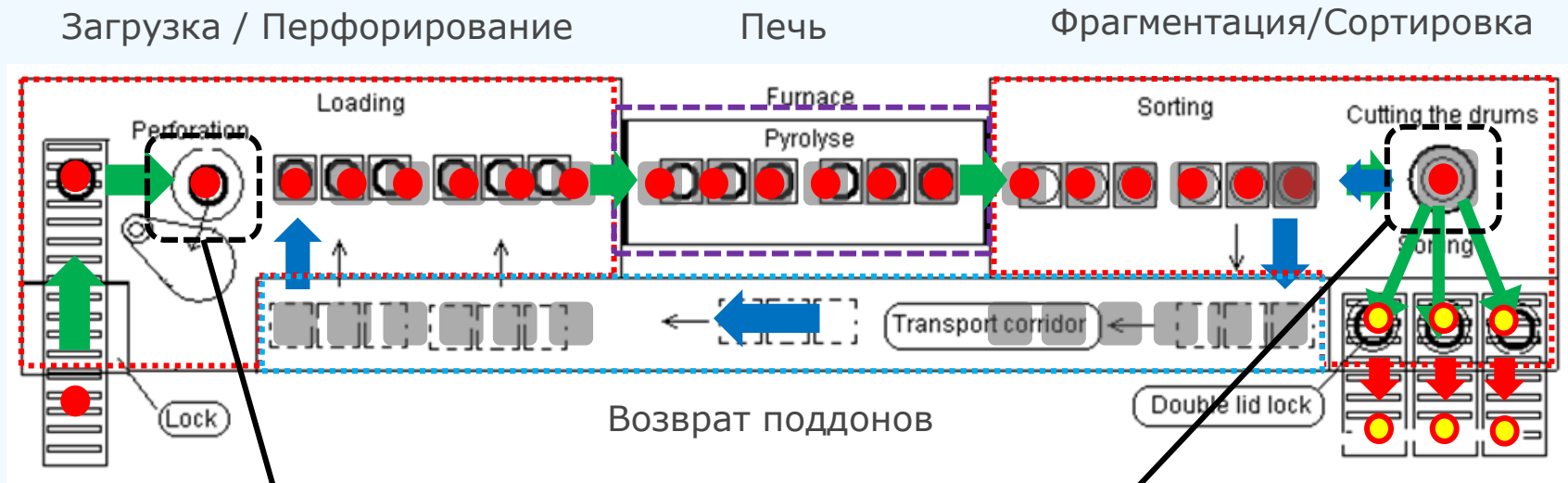
## Битум Основные изыскания

- Пиролиз при низких T
- Дальнейшая потеря массы при температуре выше 750°C
- Достижение полной газификации при 800 – 900°C



# Битум

## Схема установки для заполненных бочек

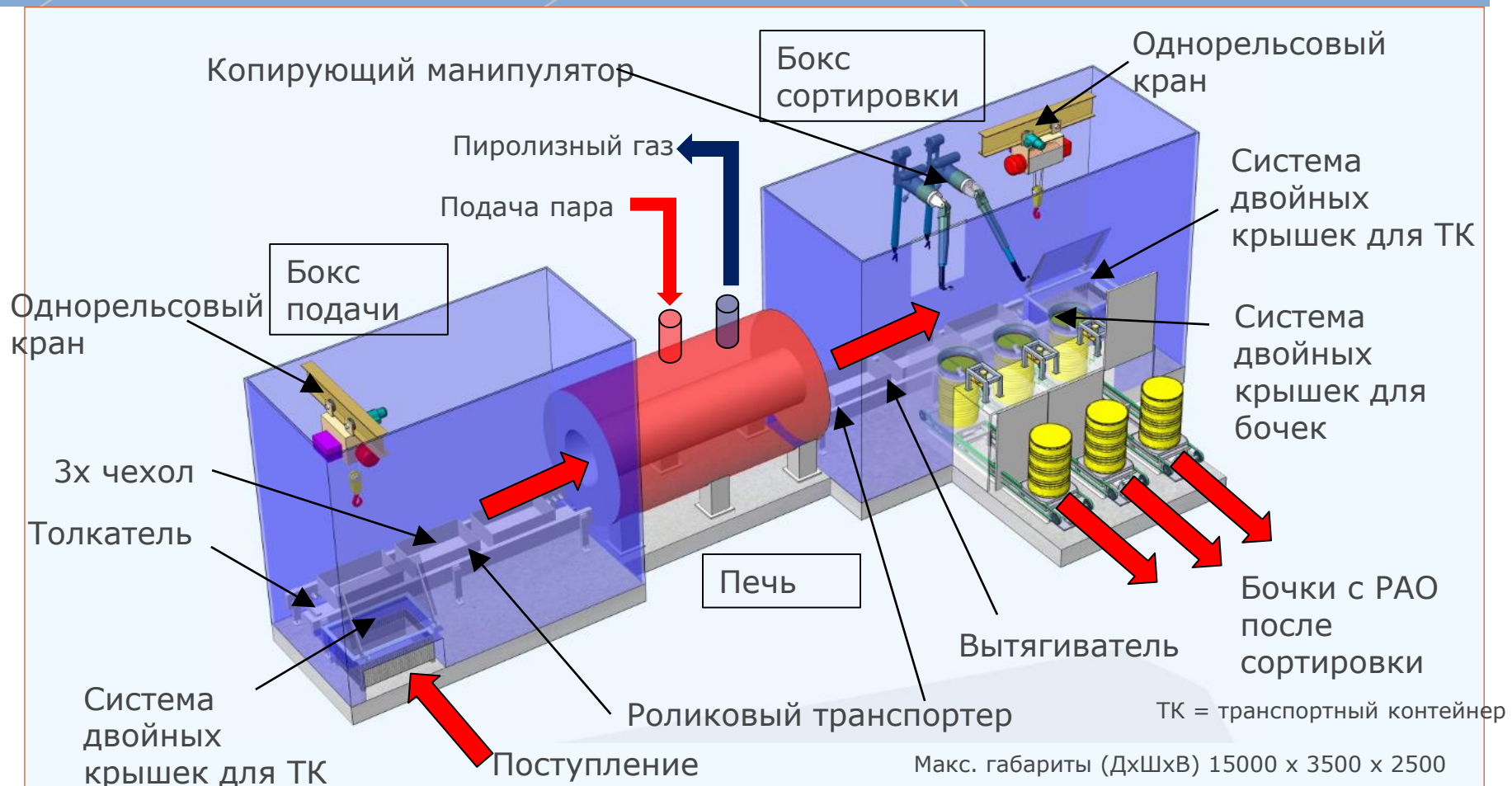


Узел  
перфорирования  
и снятия крышек

Фрагментация и  
сортировка

# Битум

## Схема установки для частично опорожненных бочек





## Заключение

- Термические процессы обеспечивают полную деструкцию органических веществ в радиоактивных отходах.
- По сравнению с высокотемпературными технологическими процессами, такими как сжигание или плазменное разложение, пиролиз обладает рядом существенных преимуществ:
- **Благодаря низким температурам не происходит уноса летучих радионуклидов, напр. Cs-134/7, в дымовой газ**
- **Металлические материалы конструкции предотвращают накопление радиоактивности в кирпичной футеровке**
- **Эндотермический процесс уникален по уровню внутренней безопасности**
- **Разнообразие применяемых реакторов (муфельные, шахтные, с кипящим слоем, перемешиваемой шариковой засыпкой, вращающаяся печь и др.) дает возможность выбрать оптимальный тип оборудования для любого вида отходов**
- **Продукт пиролиза (пиролизат) фактически не содержит органических составляющих, пригоден для промежуточного и окончательного захоронения, а также, благодаря тому, что он не спекается и не расплавляется, может быть подвергнут дальнейшей переработке, напр., выщелачиванию ценных материалов**

## Contact

- NUKEM Technologies is the German subsidiary of ASE
- 63755 Alzenau, Industriestrasse 13
- Dr. Georg Braehler
- Chief Technology Officer
- [Georg.braehler@nukemtechnologies.de](mailto:Georg.braehler@nukemtechnologies.de)