

УДК 574: 539.16.047 + 621.039.6

© 2012

СУШКА ОТРАБОТАВШИХ РАДИОАКТИВНЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ ПОД ВАКУУМОМ

В.П. Ремез, Г.А. Сычёв

Россия, г. Екатеринбург, ООО НПП «ЭКСОРБ»

Д.А. Кукиев

Россия, г. Екатеринбург, ОАО «СвердНИИхиммаш»

В.Г. Лисовских, А.В. Трапезников

Россия, г. Екатеринбург, Институт экологии растений и животных УрО РАН

Рассмотрены различные способы сокращения объема жидких радиоактивных отходов. Предложен оптимальный вариант перевода их в устойчивую форму, исключающую загрязнение окружающей среды при долговременном хранении. Определены максимально возможная температура сушки, исключающую деструкцию ИОС. Исследована эффективность сушки на различных устройствах при различных температурах и различной глубине вакуума. Определены оптимальные параметры температуры и вакуума с точки зрения динамики сушки и сохранения структуры смолы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ИОНООБМЕННАЯ СМОЛА, РАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ, ОТРАБОТАВШАЯ ИОНООБМЕННАЯ СМОЛА, ЖИДКИЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ, ПЕРМАНГАНАТНАЯ ОКИСЛЯЕМОСТЬ

Актуальной проблемой на предприятиях атомной промышленности становится возрастающий объем накопленных отработавших радиоактивных ионообменных смол (ОРИОС). В настоящее время ОРИОС не перерабатываются. Они в виде пульпы собираются на хранение в металлические ёмкости-хранилища жидких радиоактивных отходов (РАО). Суммарный объем пульпы ОРИОС (вместе с перлитом), накопленных на российских АЭС, составляет около 30 тыс. м³. Средняя удельная активность ОИОС – 10⁷–10⁹ Бк/м³.

Согласно требованиям федеральных норм и правил (ФНП) в области использования атомной энергии, ОРИОС должны быть переработаны и кондиционированы, а кондиционированные ОРИОС должны безопасно храниться и захораниваться [1].

Цель переработки пульпы ОРИОС – сокращение объема РАО, а также перевод их в устойчивую форму, исключающую переход радионуклидов в окружающую среду в условиях долговременного хранения.

СПОСОБЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАВШИХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ

В качестве основного метода переработки пульпы ОРИОС в реализуемых в настоящее время проектах переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) предлагается цементирование, то есть включение ЖРО в неорганическую матрицу. Цементирование позволяет получить отверженный продукт с низкой выщелачиваемостью радионуклидов и меньшей мощностью дозы излучения за счет самопоглощения в матрице [2–3]. Основным недостатком данного способа является увеличение объема отходов, так как масса ОРИОС в конечном цементном компаунде составляет менее 25 %.

Максимальное снижение объема отходов достигается при сжигании (пиролизе) ОРИОС [4–6] с последующим цементированием зольного остатка. К недостаткам этого способа утилизации следует отнести повышенную сложность системы газоочистки и снижение

уровня безопасности из-за использования высоких температур.

Промежуточным, с точки зрения сокращения объёма отходов, но более экономичным и безопасным, является вариант утилизации ОРИОС, предложенный ОАО «Головной институт «ВНИПИЭТ» [7]. Метод заключается в обезвоживании смолы и ее упаковку для хранения и захоронения в невозвратные защитные железобетонные контейнеры НЗК-150-1,5П [8]. Проведенные авторами расчеты показали возможность и безопасность использования контейнеров для этой цели. Для обезвоживания ОРИОС предлагается использовать центрифугирование. В лабораторных условиях на промышленной осадительно-шнековой центрифуге с фактором разделения 3500 остаточная влажность ионитов составляла 40–60 %, при товарной влажности 40–50 %.

Обезвоживание ОРИОС можно осуществить и другими методами. В работе [9] рассмотрена вакуумно-диэлектрическая сушка, заключающаяся в помещении высушиваемого материала в поле токов высокой частоты с пониженным давлением окружающей среды, приведены конструкции камер (для сушки древесины) принципиально позволяющие удалять свободную влагу из материалов, имеющих диэлектрические потери в высокочастотном поле, интенсивно нагревающихся по всему сечению. Сушильные камеры объемом 6–40 м³ могут работать при рабочем давлении 5–8 кПа (вакуум до -0,5 атм.) при температуре ниже температуры деструкции смол. Недостатками метода являются сложность конструкций камер, сложная контрольно-измерительная система поддержания оптимальных параметров сушки, ресурсы высокочастотных генераторов.

В работе [10] рассматривается удаление влаги из материалов под влиянием интенсивных акустических колебаний в ультразвуковом диапазоне. В капиллярно-пористых материалах с высокой влажностью (к которым можно отнести влагонасыщенные ИОС) при ультразвуковом воздействии происходит механическое удаление влаги, вытряхивание из капилляров и пор. Эффективность влагоудаления значительно снижается по мере уменьшения влажности капиллярно-пористых материалов. При сушке с

применением ультразвука наиболее эффективны сушилки с «кипящим» слоем, туннельные, распылительные и барабанные с дополнительным введением тепла для удаления «вытряхнутой» влаги.

Американская компания DTS предлагает систему DrumDryer [11] предназначенную для эффективной и экономичной сушки загрязненных влажных твердых материалов (шламов, смол, фильтрующих элементов). Обезвоживание осуществляется в 55-гallonных барабанах посредством наложения нагревательных элементов к их боковым частям и торцевой нижней части. Высушенные материалы могут перегружаться или храниться и транспортироваться в этих же барабанах.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЙ

По литературным данным [12] термическая деструкция ионообменных смол начинается в диапазоне температур 80–120 °С. Для выбора технологии сушки необходимо решить следующие задачи:

- Определить максимально возможную температуру сушки, исключающую деструкцию ИОС.
- Исследовать эффективность сушки на различных устройствах при различных температурах и различной глубине вакуума.
- Определить оптимальные параметры температуры и вакуума с точки зрения динамики сушки и сохранения структуры смолы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Определение содержания влаги и коэффициента набухания

Содержание влаги в набухших ОРИОС определялось для расчета количества конденсата образующегося при проведении сушки с целью выбора оптимального объема сборника конденсата и системы его охлаждения. Оно рассчитывалось как процентное отношение массы поглощённой воды, к массе предельно набухшей ИОС. Масса поглощённой воды экспериментально определялась как убыль массы при сушке до постоянного веса образца набухшей смолы. Для исключения процесса деструкции

Таблица 1

Исходные характеристики исследованных смол

Марка ИОС	Содержание влаги, %	Коэффициент набухания	Насыпная масса ИОС, г/см ³	
			набухшей	сухой
А (катионит КУ-2)	61,6	2,52	0,98	0,92
Б (анионит АВ-17)	53,4	2,07	1,15	1,02

ИОС сушка проводилась при 80 °C и давлении 0,4 атм. в вакуумном шкафу.

Коэффициент набухания, представляющий собой отношение объёма набухшей смолы к объёму обезвоженной (высушенной до постоянного веса) смолы, показывает максимально достижимое сокращение объёма ОИОС при сушке.

Экспериментально определённые характеристики исследованных в работе смол: (А) – катионита КУ-2 и (Б) – анионита АВ-17 приведены в табл. 1.

В экспериментах использовались отработанные смолы систем водоочистки.

2. Исследование динамики сушки ионообменных смол в тонком слое

2.1. Динамика сушки в сушильном полочном шкафу

Исследования проводились на смоле А (катионит КУ-2). Смола насыпалась тонким слоем (высотой не более 1 см) в поддон и помещалась на полку сушильного шкафа. Сушка производилась при атмосферном давлении.

Динамику сушки при разных температурах определяли по временной зависимости убыли веса ИОС, выраженной в % от исходного веса, принимая, что в пределах погрешности эксперимента, убыль веса ИОС является весом удаленной влаги (воды). Результаты исследования приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 видно, что зависимости убыли веса смолы от времени при всех проверенных температурах носят линейный характер. Скорость сушки также линейно возрастает с повышением температуры нагрева.

Исследование конденсата на наличие продуктов деструкции смолы проводили по показателю перманганатная окисляемость (ПО).

Таблица 2

Динамика сушки ионообменной смолы КУ-2 в сушильном полочном шкафу при атмосферном давлении

Длительность сушки, мин	Убыль веса ИОС, %		
	при 60 °C	при 80 °C	при 105 °C
20	3	9	11
40	5	16	31
60	8	28	43
80	12	40	56
100	15	48	59
120	18	53	61
140	21	59	65
160	25	63	65
180	28	66	нет убыли
200	31	67	
220	34	нет убыли	
240	36		
430	53		
530	59		
580	61		

ПО является обобщённым показателем органического загрязнения и показывает количество кислорода, необходимое для окисления органических примесей в растворе. В качестве контрольной точки использовалось наличие продуктов деструкции в водной вытяжке из ИОС при температуре 20 °C. На рис. 1 представлена зависимость деструкции смол, определяемая по показателю ПО в конденсате, от температуры нагрева.

Резкое увеличение количества продуктов деструкции ИОС в конденсате при температуре нагрева около 100 °C хорошо согласуется с литературными данными. Как видно из табл. 2

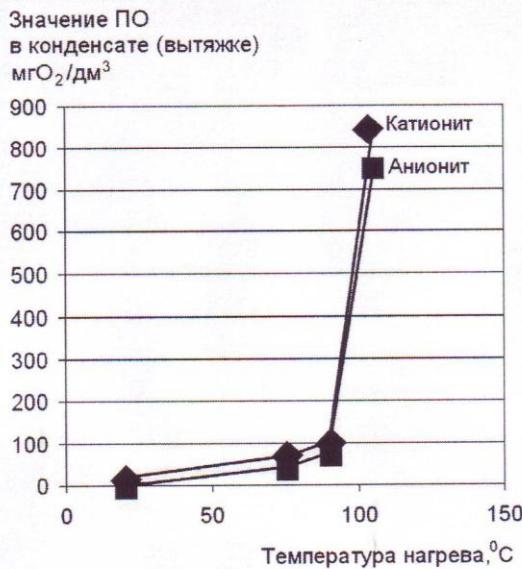


Рис. 1. Зависимость деструкции смолы от температуры нагрева

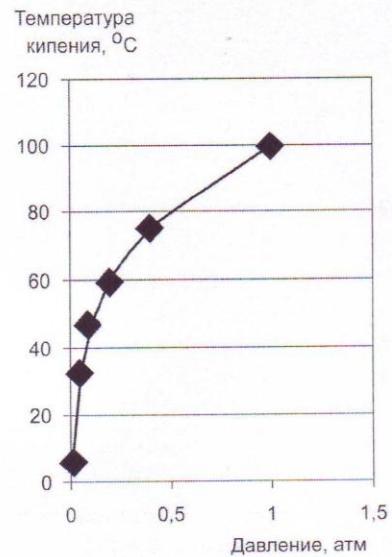


Рис. 2. Зависимость температуры кипения воды от давления

при температуре 105°C убыль веса ИОС превышает количество поглощённой смолой влаги, определённое ранее (61,5%). Следовательно, температуру сушки следует уменьшить, но при этом эффективность сушки существенно снижается.

Для улучшения динамики и эффективности сушки при снижении температуры нагрева используется вакуумизация. Зависимость температуры кипения воды от давления [13] приведена на рис. 2.

Снижение давления до 0,3 атм. понижает температуру кипения воды до $62\text{--}63^{\circ}\text{C}$, следовательно, при этой температуре сушка должна быть эффективна.

2.2. Динамика сушки в сушильном вакуумном шкафу

Исследование динамики сушки с вакуумированием проводили при тех же температурах и с той же толщиной слоя смолы. Результаты исследований приведены на рис. 3.

Оказалось, что при снижении давления

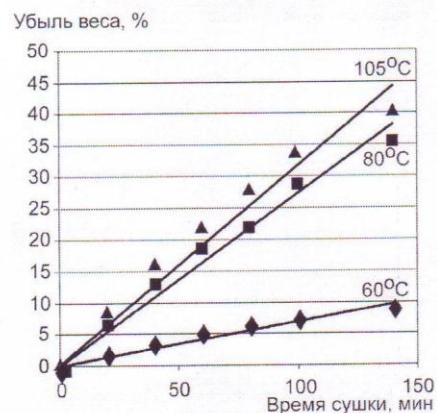


Рис. 3. Динамика сушки ионообменной смолы КУ-2 в вакуумном сушильном шкафу по времени при давлении 0,3 атм.

(вакуумировании) убыль веса ИОС от времени нагрева значительно хуже описывается линейной функцией, а зависимость скорости сушки от температуры не линейна (рис. 4). Улучшения динамики сушки достичь не удалось.

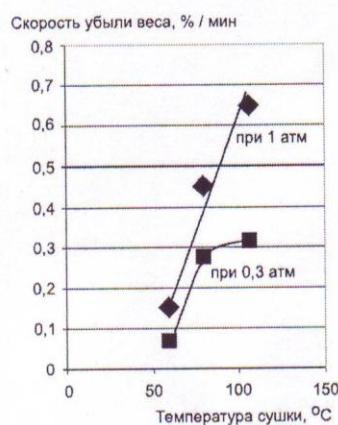


Рис. 4. Зависимость скорости сушки от температуры. Сушка при атмосферном давлении - в полочном сушильном шкафу, при 0,3 атм – в вакуумном

Таблица 3

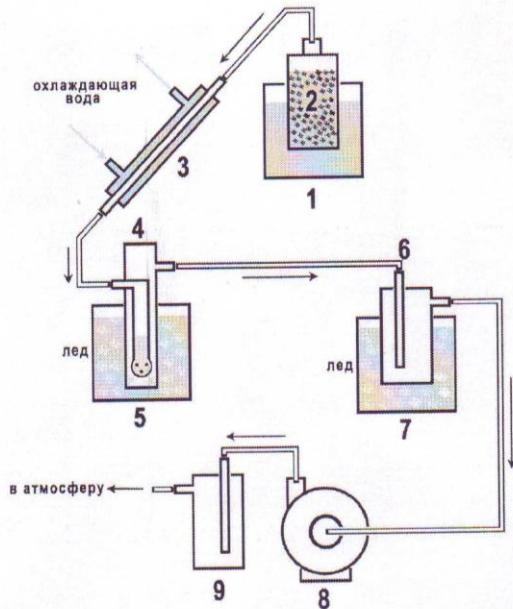
Динамика сушки ионообменной смолы КУ-2 в вакуумном сушильном шкафу при температурах 60 и 80 °C и давлении 0,1 атм.

Длительность сушки, мин	Убыль веса ИОС, %	
	при 60 °C	при 80 °C
20	4	5
80	11	14
100	14	25
140	19	35
200	26	40
240	33	44
300	43	48
370	51	56
420	58	61
480	58	61

При снижении давления до 0,1 атм. (табл. 3) также динамика сушки существенно не улучшилась.

2.3. Исследование вакуумной сушки в контейнере

Принципиальная схема вакуумно-термической сушки ИОС представлена на рис. 5. В контейнер 2 помещается исследуемая ИОС. Термостат 1 предназначен для поддержания заданной температуры погруженного в него контейнера со смолой. Для охлаждения паров выходящих из контейнера предназначен проточный холодильник 3. Сборник конденсата (дрексель) 4, при температуре таяния льда 5, дополнительно охлаждает пары из контейнера и, так как дрексель позволяет барботировать не сконденсированные пары в прямом холодильнике через первые порции охлажденного конденсата, это позволяет значительно увеличить полноту сбора конденсата. Окончательная осушка от конденсата производится в ресивере 6 с охлаждением 7. Вакуумный насос с вакуумметром 8 служит для создания вакуума в контейнере и в последующей цепочке элементов установки. Ресивер 9 задерживает брызги масла из вакуумного насоса.



1 – термостат; 2 – контейнер для смолы; 3 – холодильник; 4 – дрексель (сборник конденсата); 5 – емкость охлаждения дрекселя; 6 – ресивер; 7 – емкость охлаждения ресивера; 8 – вакуумный насос; 9 – ресивер

Рис. 5. Установка для проведения сушки смол

Для исследования динамики сушки контейнер загружался исследуемой смолой, взвешивался и подсоединялся к вакуумной системе. Затем он помещался в термостат прогретый до заданной температуры. После подключения вакуума в сборнике появлялся конденсат из паров, образующихся при комнатной температуре. После прогрева контейнера и смолы начинается активное выделение пара, который при неполной конденсации в прямом холодильнике, путём барботажа в дрекселе охлажденного конденсата, полностью переходит в жидкую фазу.

О динамике процесса сушки можно судить по активности барботажа парогазовой фазы (пробулькования) в дрекселе.

Через некоторое время интенсивность барботажа снижалась, хотя объём конденсата ещё не достигал расчетного значения, так как из-за испарения жидкой фазы из смолы в пристеночном пространстве и увеличения пористости массы смолы снижалась внутренняя теплопроводность. После подключения контейнера к вибратору на 2–3 сек происходило внутреннее перемещение частиц, уплотнение, распределение жидкой фазы в объеме смолы, что увеличивало внутреннюю теплопроводность и вновь интенсифицировало процесс парообразования.

Длительность процесса сушки в каждом опыте определялась достижением постоянного веса и прекращением выделения пузырьков пара в конденсате (в дрекселе).

Результаты исследований сушки смол КУ-2 и АВ-17 при варьировании температуры и давления приведены на рис. 6–8. Обеспечение перемешивания, массопереноса внутри аппарата от центра к периферии, к теплопередающим поверхностям значительно улучшает динамику сушки.

ВЫВОДЫ

1. Максимальная температура сушки, исключающая деструкцию ОИОС, составляет 90 °C.

2. Эффективность и динамика сушки в сушильных шкафах полочного типа ниже, чем в сушильной вакуумной камере с устройством массопереноса (перемешивания) и с полным заполнением рабочего объёма.



Рис. 6. Динамика сушки смолы КУ-2 при 75 °C и давлении 0,3 атм., с виброуплотнением и без уплотнения

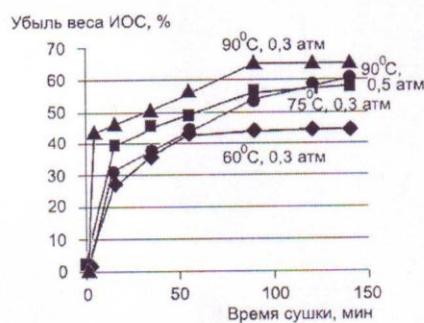


Рис. 7. Динамика сушки смолы КУ-2 при разных температурах и давлениях

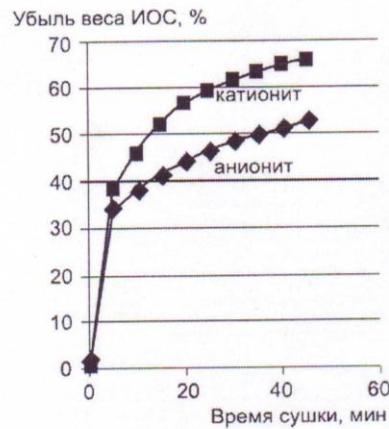


Рис. 8. Динамика сушки смол КУ-2 и АВ-17 при 75 °C и давлении 0,3 атм.

3. Оптимальные значения давления и температуры сушки составляют: при давлении 0,3 атм. – 75–80 °C, а при давлении 0,5 атм. – 90 °C.

4. Максимальное сокращение объёма ОИОС при сушке составляет 2–2,5 раза.

5. При исследовании процесса сушки эффекта адгезивного налипания смолы на стенки контейнера и нагревательные поверхности (полки) сушильных шкафов не наблюдалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. НП-019–2000. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. – М., НТЦ Госатомнадзора России, 2000. – 29 с.
2. ГОСТ 51883–2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. – М., 2002. – 8 с.
3. Цементирование и исследование проб радиоактивных отходов Курской АЭС: Отчёт по НИР / МосНПО «Радон». – М., 2000. – 209 с.
4. Пат. 2160300 РФ. Способ переработки твердых органических отходов, установка и деструктор для его осуществления / Островский Ю.В., Заборцев Г.М., Шпак А.А., Матюха В.А.; Новосибирский гос. проектно-изыскательский ин-т "ВНИПИЭТ"; приоритет от 15.09.1998.
5. Пат. 2153718 РФ. Способ и установка для термической переработки радиоактивных ИОС путем сжигания / Соболев И.А., Дмитриев С.А., Петров Г.А., Тимофеев Е.М., Ожован М.И., Ефимов К.М.; МосНПО «Радон»; приоритет от 16.02.1999.
6. Пат. 2114471 РФ. Способ сжигания радиоактивных ионообменных смол / Соболев И.А., Дмитриев С.А., Тимофеев Е.М., Ожован М.И., Петров Г.А., Семенов К.Н., Кропочев В.В., Васендина Т.И.; Мос. НПО «Радон»; приоритет от 18.06.1997.
7. Сорокин В.Т., Демин А.В., Прохоров Н.А., Великина С.А. Хранение отработавших ионообменных смол низкого и среднего уровня удельной активности в контейнерах типа НЗК без включения в матрицу // Ядерная и радиационная безопасность. – 2009. – № 4. – С. 19–22.
8. Гатауллин Р.М., Шарафутдинов Р.Б., Меделяев И.А. Использование перспективных технологий для решения проблем безопасного обращения с радиоактивными отходами // Ядерная и радиационная безопасность. – 2008. – № 4. – С. 68–75.
9. Горяев А.А. Вакуумно-диэлектрические сушильные камеры. – М.: Лесная пром-ть, 1985. – 104 с.
10. Хмелев В.Н., Шалунов А.Н., Лебедев А.Н., Хмелев М.В. Ультразвуковая сушка // Технологии и оборудование химической, биологической и пищевой промышленности: доклады конференции. Бийск, 15 мая 2008 г. – Бийск: БТИ АлГТУ, 2008. – С. 6–13.
11. DrumDryer™ System. <http://www.dts9000.com/drumdryer.pdf>.
12. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская И.Л. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1971. – 208 с.
13. Технология вакуумной сушки: современное состояние и новые тенденции развития: сборник информационных материалов / Эрнесто Паньоцци, фирма Wood Engineering, г. Терни, Италия // <http://rwt.ru/tech.asp?show=t0015>.