

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПАУНДОВ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Е. Е. Осташкина, А. Е. Савкин

ФГУП «РАДОН», Москва

Статья поступила в редакцию 04 августа 2021 г.

Проведены эксперименты по определению радиационной стойкости битумного компаунда, приготовленного на реальном кубовом остатке Калининской АЭС с использованием битумов марок БНД 60/90 и БНД 90/130, полимерных компаундов на основе отработавших ионообменных смол и неорганических сорбентов. Установлено, что при дозе облучения $1 \cdot 10^6$ Гр увеличение объема битумного компаунда составляет менее 10 об.%, что соответствует требованиям НП-019-15. Полимерный компаунд на основе отработавших ионообменных смол, полученный при их переработке методом обезвоживания и пропитки эпоксидным связующим на опытно-промышленной установке кондиционирования смол непосредственно в контейнере для захоронения, отвечает требованиям НП-019-15 не только по радиационной стойкости, но и по всем показателям качества. Полимерный компаунд на основе российских эпоксидных смол может быть перспективным для отверждения отработавших неорганических сорбентов с удельной активностью до 10^{11} Бк/кг.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, битумный компаунд, полимерный компаунд, ионообменная смола, неорганический сорбент, радиационная стойкость.

Введение

В настоящее время в России для отверждения жидких радиоактивных отходов (ЖРО) в различных масштабах используют методы цементирования, битумирования, остекловывания и включения в полимерную матрицу. Применение этих технологий должно обеспечить получение продуктов с показателями качества, установленными НП-019-15 [1] и НП-093-14 [2]. Наиболее важными из них являются водоустойчивость, механическая прочность, морозостойкость, водостойкость, термическая и радиационная стойкость.

В литературе достаточно широко освещены технологии отверждения ЖРО с получением

неорганических компаундов (остекловывание, цементирование) и их свойства [3–6]. Значительное количество публикаций посвящено битумированию ЖРО [7–9]. В последние годы появился ряд работ по включению гетерогенных ЖРО в полимерный компаунд [10, 11]. Однако там, как правило, отсутствует информация по их радиационной стойкости.

Если данный показатель для неорганических компаундов не вызывает особых сомнений в силу их природы, то для органических компаундов на основе битумов и полимерных связующих он в значительной степени определяет безопасность их долговременного

хранения/захоронения. Если органический компаунд не обладает достаточной радиационной стойкостью, то в процессе хранения будет изменяться его структура, что повлечет за собой ухудшение всех показателей качества и может нанести серьезный ущерб окружающей среде.

На ФГУП «РАДОН» разработана методика определения радиационной стойкости битумного компаунда и с ее помощью определена радиационная стойкость для:

- битумно-солевого компаунда (БСК) на основе кубового остатка Калининской АЭС;
- полимерного компаунда на основе отработавших ионообменных смол (ИОС);
- полимерного компаунда на основе отработавших неорганических сорбентов.

Экспериментальная часть

Радиационная стойкость битумно-солевого компаунда

Радиационная стойкость материалов — способность сохранять свои свойства под воздействием излучения. Для битумного компаунда она характеризуется изменением объема образца битумного компаунда (об.%) после облучения дозой $1 \cdot 10^6$ Гр. В соответствии с требованиями НП-019-15 [1], увеличение объема компаунда после облучения указанной дозой должно быть менее 10 об.%. Облучение образцов БСК проводили с использованием установки РХМ-гамма-20 (рис. 1).



Рис. 1. Внешний вид установки РХМ-гамма-20

На момент проведения работ мощность дозы гамма-облучения в рабочей камере данной установки составляла 2 Гр/с.

Определение изменения объема образцов битумного компаунда выполняли весовым методом с использованием объемомера по массе дистиллированной воды, вытесненной этим образцом при полном погружении в нее по ГОСТ 12730.1 [12].

Объемомер представляет собой сосуд цилиндрической формы, объем которого позволяет испытать образцы от 20 до 100 см³. В него вварена трубка внутренним диаметром от 8 до 10 мм с загнутым концом.

На начальной стадии работ проведен выбор формы для приготовления образца БСК. Были опробованы:

- одноразовый медицинский контейнер;
- одноразовый бумажный стакан;
- стеклянный стакан или бюкс.

Образцы БСК после приготовления и остывания легко извлекались из одноразовых медицинских контейнеров и бумажных стаканов, но в процессе облучения меняли форму из-за температуры от плюс 40 до плюс 45 °С. Образцы в бумажных стаканчиках форму не меняли, но бумага после облучения становилась пористой, что вносило большую погрешность в измерение их объема, поэтому в качестве формы для размещения образца БСК выбрали термически и химически стойкий стеклянный стакан или бюкс вместимостью 100 мл.

Пустые стеклянные бюксы подвергли облучению дозой в 10^6 Гр. Изменения их объема не произошло (ΔV меньше 1 об.%). При определении зависимости изменения объема от поглощенной дозы образцы БСК из форм не извлекали.

Для приготовления БСК использовали:

- кубовый остаток Калининской АЭС (получен в 1996 г.) со следующими характеристиками:
 - а) общее солесодержание — 540 г/дм³;
 - б) содержание борат-ионов — 130 г/дм³;
 - в) ХПК — 6140 мг О₂/дм³;
 - г) рН — 11,3;
 - д) объемная активность ¹³⁷Cs — $1,4 \cdot 10^7$ Бк/дм³;
 - е) объемная активность ⁶⁰Co — $3,1 \cdot 10^3$ Бк/дм³;
- битум марок БНД 60/90, БНД 90/130.

Образцы БСК готовили следующим образом: металлическую емкость с битумом помещали на нагревательную лабораторную плиту и доводили до температуры в диапазоне от плюс 105 до плюс 110 °С, под контролем ртутного термометра, перемешивая шпателем. При достижении указанной температуры в расплавленный битум небольшими порциями (по 2—3 мл) добавляли расчетное количество кубового остатка Калининской АЭС

при периодическом перемешивании шпателем. После внесения всего количества кубового остатка горячий БСК разлили в подготовленные стеклянные бюксы. Соленополнение для всех образцов БСК составляло 50 масс. %.

После приготовления образцы БСК охлаждали в вытяжном шкафу в течение двух часов и далее проводили их облучение в дозах $1 \cdot 10^5$ Гр, $5 \cdot 10^5$ Гр, $1 \cdot 10^6$ Гр, $4 \cdot 10^6$ Гр. Каждой дозе облучения подвергались по два параллельных образца БСК для каждой марки битума.

Рабочее место для измерения объема образцов БСК представлено на рис. 2.



Рис. 2. Рабочее место для измерения объема образцов БСК

Вычисление изменения объема образцов БСК после облучения (ΔV , об. %), выраженное в объемных процентах от исходного объема образца, проводилось по формуле 1:

$$\Delta V = \frac{(V_2 - V_1)}{(V_1 - V_0)} \cdot 100, \quad (1)$$

где V_2 — объем бюкса с образцом БСК после облучения, см^3 ; V_1 — объем бюкса с образцом БСК до облучения, см^3 ; V_0 — объем пустого бюкса для образца БСК, см^3 .

Результаты измерений радиационной стойкости образцов БСК, т. е. изменения их объема в зависимости от дозы облучения (ΔV , об. %) представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1. Изменение объема образцов БСК на основе битума марки БНД 60/90

Доза облучения, Гр	Изменение объема образца, об. %
$1,08 \cdot 10^5$	0,2
$5,00 \cdot 10^5$	4,3
$1,00 \cdot 10^6$	8,1
$4,00 \cdot 10^6$	12,3

Таблица 2. Изменение объема образцов БСК на основе битума марки БНД 90/130

Доза облучения, Гр	Изменение объема образца, об. %
$1,08 \cdot 10^5$	0,2
$5,00 \cdot 10^5$	4,4
$1,00 \cdot 10^6$	7,8
$4,00 \cdot 10^6$	11,9

Внешний вид образцов при различных дозах облучения представлен на рис. 3 и 4. Горизонтальные метки на бюксах соответствуют объему БСК до облучения.



Рис. 3. Внешний вид образцов БСК при дозе облучения $1 \cdot 10^6$ Гр



Рис. 4. Внешний вид образцов при дозе облучения $4 \cdot 10^6$ Гр

Выполненными исследованиями установлено, что увеличение объема образцов БСК более чем на 10 об.% для обеих марок битума происходит при дозе гамма-облучения порядка $3 \cdot 10^6$ Гр.

Таким образом, полученный БСК на основе кубового остатка Калининской АЭС и битумов БНД 60/90 и БНД 90/130 соответствует требованиям НП-019-15 [1].

Радиационная стойкость полимерных компаундов на основе ионообменных смол

На ФГУП «РАДОН» разработана и изготовлена опытно-промышленная установка кондиционирования ИОС. В ходе испытаний с ее использованием выполнено обезвоживание и включение в полимерное связующее $7,5 \text{ м}^3$ отработавших ИОС с удельной активностью по ^{137}Cs $2 \cdot 10^6$ Бк/кг с получением упаковок на основе контейнеров типа КМЗ-РАДОН и НЗК-150-1,5П с металлической вставкой.

В качестве компонентов полимерного связующего использовали эпоксидную смолу Этал-247 и отвердитель Этал-45М производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ». После завершения пропитки обезвоженной ИОС в контейнерах были отобраны пробы компаунда для определения показателей качества. Перед этим образцы выдержали для твердения в течение 28 суток.

В соответствии с требованиями НП-019-15 [1], радиационная стойкость полимерных компаундов достигается неизменностью структуры и водостойчивости при значениях дозы 10^4 Гр.

Определение радиационной стойкости отвержденных образцов полимерного компаунда на основе ИОС проводили путем их облучения до величины суммарной поглощенной дозы $1 \cdot 10^4$ и $1 \cdot 10^6$ Гр и оценивали по изменению их прочности при сжатии и водостойчивости в результате облучения.

Среднее значение прочности при сжатии для образцов полимерного компаунда до и после облучения составило 22 МПа. Требования к прочности полимерного компаунда в НП-019-15 отсутствуют. В сравнении с цементным компаундом, требования к которому по прочности составляют 4,9 МПа, данный показатель для полученных образцов полимерного компаунда на основе ИОС существенно выше.

Водостойчивость (скорость выщелачивания) по радионуклиду ^{137}Cs на 28 суток выдержки в воде для образцов полимерного компаунда до облучения составила $4,21 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут). Требования НП-019-15 [1] к этому параметру находятся в пределах от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут).

Для образцов полимерного компаунда после облучения в дозах $1 \cdot 10^4$ и $1 \cdot 10^6$ Гр скорость

выщелачивания в обоих случаях составила от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут).

Испытания образцов полимерного компаунда на термическую стойкость показали, что после выдержки при температуре 100 °С в течение трех суток их структура не меняется. Скорость выщелачивания образцов после температурной обработки на 28 суток выдержки в воде составила $2,21 \cdot 10^{-5}$ г/(см²·сут). Требования НП-019-15 [1] к термической стойкости — отсутствие изменений в структуре и водостойчивости в результате хранения при температурах от 0 до 100 °С.

Таким образом, испытания установки на реальных отработавших ИОС ФГУП «РАДОН» показали, что в результате кондиционирования был получен продукт, соответствующий всем требованиям НП-019-15 [1], включая радиационную стойкость.

Радиационная стойкость полимерного компаунда на основе неорганических сорбентов

Неорганические сорбенты широко используются для селективной очистки различных типов ЖРО от радионуклидов. К ним относятся как природные сорбенты (клиноптилолит, вермикулит), так и синтетические (титанаты, фосфаты и гидроксиды циркония, ферроцианиды и др.). Удельная активность отработавших сорбентов может достигать 10^{10} Бк/кг, а иногда, например, в аварийных ситуациях, и выше. Так, на АЭС Фукусима удельная активность отработавшего клиноптилолита составляет 10^{11} Бк/кг.

Как правило, отработавшие сорбенты размещены в фильтре-контейнере, в котором они после промывки и обезвоживания направляются на захоронение. Такая практика существует на Кольской АЭС, где производят ионоселективную очистку кубового остатка с применением ферроцианидного сорбента. Однако в данном случае все защитные функции возлагаются на материал контейнера, что, с учетом высокой удельной активности сорбента, является небезопасным для окружающей среды, поэтому нами была опробована технология включения отработавшего сорбента в полимерную матрицу.

В качестве сорбента использовали клиноптилолит природный, фракция 1—3 мм. Компаунд получали смешением эпоксидной смолы ЭТАЛ-247 и отвердителя ЭТАЛ-45М с предварительно замоченным, а затем обезвоженным клиноптилолитом, содержание которого в компаунде составляло 60 масс. %.

Предварительные расчеты показывают, что если удельная активность отработавшего сорбента по ^{137}Cs составляет 10^{10} Бк/кг, доза облучения до полного распада составит порядка 10^6 Гр,



Рис. 5. Внешний вид компаунда на основе клиноптилолита после облучения: а) дозой 10^6 Гр, б) дозой $1,3 \cdot 10^7$ Гр

а при значении активности сорбента 10^{11} Бк/кг величина дозы облучения составит 10^7 Гр.

Радиационную стойкость отвержденных образцов полимерного компаунда на основе клиноптилолита определяли путем их облучения до величины суммарной поглощенной дозы 10^6 и $1,3 \cdot 10^7$ Гр и оценивали по изменению их прочности при сжатии в результате облучения.

Среднее значение этого показателя для двух образцов до облучения составило 31 МПа, после облучения дозой 10^6 Гр и $1,3 \cdot 10^7$ Гр — превысило 50 МПа (предельное значение для испытательной машины). Внешний вид образцов при различных дозах облучения представлен на рис. 5. Горизонтальные метки на бюксах соответствуют объему компаунда до облучения.

Как видно из рис. 5, изменения объема в процессе облучения образцов полимерного компаунда на основе клиноптилолита не происходит. Таким образом, российские эпоксидные смолы могут эффективно применяться для отверждения отработавших неорганических сорбентов.

Выводы

1. Проведены эксперименты по определению радиационной стойкости битумного компаунда, приготовленного на реальном кубовом остатке Калининской АЭС с использованием битумов марок БНД 60/90 и БНД 90/130, полимерных компаундов на основе отработавших ионообменных смол и неорганических сорбентов.

2. Установлено, что при дозе облучения $1 \cdot 10^6$ Гр увеличение объема битумного компаунда составляет менее 10 об.%, что соответствует требованиям НП-019-15.

3. Полимерный компаунд на основе отработавших ионообменных смол, полученный при испытаниях опытно-промышленной установки для их кондиционирования непосредственно в контейнере для захоронения методом

обезвоживания и пропитки эпоксидным связующим, отвечает требованиям НП-019-15 не только по радиационной стойкости, но и по всем показателям качества.

4. Полимерный компаунд на основе российских эпоксидных смол может быть перспективным материалом для отверждения отработавших неорганических сорбентов с удельной активностью до 10^{11} Бк/кг.

Литература

1. НП-019-15. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности».
2. НП-093-14. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения».
3. Никифоров А. С., Куличенко В. В., Жихарев М. И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. — М.: Энергоатомиздат, 1985. 184 с.
4. Roux R., Jouan A. Cold crucible melter for vitrification of low to high activity waste / ICEM'99 (Proc. 7th Int. Conf. on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, Nagoya, 1999), American Society of Mechanical Engineers, New York, 1999.
5. Improved cement solidification of low and intermediate level radioactive wastes. Technical Reports Series No. 350. 1993. 110 p.
6. Варлаков А. П. Научное обоснование унифицированной технологии цементирования радиоактивных отходов. Автореферат дисс... докт. техн. наук. — Москва, 2011. 51 с.
7. Sadovnikov J. Bituminization of liquid radioactive wastes at nuclear plants in the USSR / Paper presented at the Summer MTG of the American Institute of Chemical Engineers, Denver, CO. 1988.

8. Давыдов В. И., Костин В. В., Савин Л. Н., Брюханов А. Г., Симонов В. И., Добрыгин П. Г., Куликов В. А. Установки отверждения жидких отходов низкого и среднего уровня активности // Атомная энергия. 1995. Т. 79. № 6. С. 429—433.
9. Bituminization processes to condition radioactive wastes. Technical Reports Series No. 352. 1993. 96 p.
10. Савкин А. Е., Осташкина Е. Е., Павлова Г. Ю., Карлина О. К. Опытная переработка отработавших ионообменных смол // ВАНТ, серия: Материаловедение и новые материалы. 2016. № 3 (86). С. 40—49.
11. Осташкина Е. Е., Савкин А. Е. Научно-технологическое обоснование выбора способа кондиционирования отработавших радиоактивных ионообменных смол // ВАНТ, серия: Материаловедение и новые материалы. 2020. № 3 (104). С. 40—53.
12. ГОСТ 12730.1-78. Бетоны. Метод определения плотности.

Информация об авторах

Осташкина Елизавета Евгеньевна, руководитель проекта, ФГУП «РАДОН» (119121, Москва, 7-й Ростовский пер., д. 2/14), e-mail: EEOstashkina@radon.ru.

Савкин Александр Евгеньевич, кандидат технических наук, эксперт, ФГУП «РАДОН» (119121, Москва, 7-й Ростовский пер., д. 2/14), e-mail: AESavkin@radon.ru.

Библиографическое описание статьи

Осташкина Е. Е., Савкин А. Е. Радиационная стойкость органических компаундов для отверждения жидких радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. 2021. № 3(16). С. 44—50. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-3-44-50.

RADIATION RESISTANCE OF ORGANIC COMPOUNDS FOR LRW SOLIDIFICATION

Ostashkina E. E., Savkin A. E.

FSUE "RADON", Moscow, Russia

Article received on August 04, 2021

Experiments were carried out to determine the radiation resistance of a bitumen compound produced based on genuine cubic residue from the Kalinin NPP using bitumen grades BND 60/90 and BND 90/130, polymer compounds based on spent ion exchange resins and spent inorganic sorbents. It was found that at an irradiation dose of $1 \cdot 10^6$ Gy, the volume of the bitumen compound increases to no more than 10 vol. %, which complies with the NP-019-15 requirements. The polymer compound based on spent ion-exchange resins from the testing of a pilot plant for resin conditioning directly in a disposal container by dewatering and impregnation with an epoxy binder, meets the

requirements of NP-019-15 not only as regards the radiation resistance, but also according to all quality indicators. The polymer compound based on Russian epoxy resins can be considered promising for the solidification of spent inorganic sorbents with a specific activity of up to 10^{11} Bq/kg.

Keywords: radioactive waste, bitumen compound, polymer compound, ion-exchange resin, inorganic sorbent, radiation resistance.

References

1. NP-019-15. *Federal'nyye normy i pravila v oblasti ispol'zovaniya atomnoy energii «Sbor, pererabotka, khraneniye i konditsionirovaniye zhidkikh radioaktivnykh otkhodov. Trebovaniya bezopasnosti»* [Federal Norms and Rules in the Field of Atomic Energy Use Regarding the Collection, Processing, Storage and Conditioning of Liquid Radioactive Waste. Safety Requirements].
2. NP-093-14. *Federal'nyye normy i pravila v oblasti ispol'zovaniya atomnoy energii «Kriterii priyemlosti radioaktivnykh otkhodov dlya zakhoroneniya»* [Federal Norms and Rules in the Field of Atomic Energy Use Regarding the Radioactive Waste Acceptance Criteria for Disposal].
3. Nikiforov A. S., Kulichenko V. V., Zhikharev M. I. *Obezvrezhivaniye zhidkikh radioaktivnykh otkhodov* [Liquid Radioactive Waste Treatment]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1985.
4. Roux R., Jouan A. Cold crucible melter for vitrification of low to high activity waste / ICEM'99 (Proc. 7th Int. Conf. on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, Nagoya, 1999), American Society of Mechanical Engineers, New York, 1999.
5. Improved cement solidification of low and intermediate level radioactive wastes. Technical Reports Series No. 350. 1993. 110 p.
6. Varlakov A. P. Nauchnoye obosnovaniye unifikirovannoy tekhnologii tsementirovaniya radioaktivnykh otkhodov [Feasibility Study of a Unified Technology for Radioactive Waste Cementation]. Dr. techn. sci. diss. Abstr. Moscow, 2011. 51 p.
7. Sadovnikov J. Bituminization of liquid radioactive wastes at nuclear plants in the USSR / Paper presented at the Summer MTG of the American Institute of Chemical Engineers, Denver, CO. 1988.
8. Davydov V. I., Kostin V. V., Savin L. N., Bryukhanov A. G., Simonov V. I., Dobrygin P. G., Kulikov V. A. Ustanovki otverzheniya zhidkikh otkhodov nizkogo i srednego urovnya aktivnosti [Installations for the solidification of liquid low- and intermediate-level waste]. *Atomnaya Energiya — Atomic energy*, 1995, vol. 79, no. 6, pp. 429–433.
9. Bituminization processes to condition radioactive wastes. Technical Reports Series No. 352. 1993. 96 p.
10. Savkin A. E., Ostashkina E. E., Pavlova G. Yu., Karlina O. K. Opytnaya pererabotka otrabotavshikh ionoobmennyykh smol [Experimental processing of spent ion-exchange resins]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Series: Materialovedeniye i novyye materialy — Issues of nuclear science and technology. Materials science and new materials*, 2016, no. 3 (86), pp. 40–49.
11. Ostashkina E. E., Savkin A. E. Nauchno-tekhnologicheskoye obosnovaniye vybora sposoba konditsionirovaniya otrabotavshikh radioaktivnykh ionoobmennyykh smol [Feasibility study for a decision-making on a conditioning method for spent radioactive ion-exchange resins]. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Series: Materialovedeniye i novyye materialy — Issues of nuclear science and technology. Materials science and new materials*, 2020, no. 3 (104), pp. 40–53.
12. GOST 12730.1-78. *Betony. Metod opredeleniya plotnosti* [Concrete. Density Determination Method].

Information about the authors

Ostashkina Elizaveta Evgenyevna, project chief, FSUE “RADON” (2/14, 7-th Rostov lane, Moscow, 119121, Russia), e-mail: EEOstashkina@radon.ru.

Savkin Alexander Evgenevich, Ph. D., expert, FSUE “RADON” (2/14, 7-th Rostov lane, Moscow, 119121, Russia), e-mail: AESavkin@radon.ru.

Bibliographic description

Ostashkina E. E., Savkin A. E. Radiation resistance of organic compounds for LRW solidification. *Radioactive Waste*, 2021, no. 3 (16), pp. 44–50. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-3-44-50. (In Russian).