

Zpracování kapalných a semi-kapalných radioaktivních odpadů odpařováním a solidifikací

V. Galek¹, J. Hadrava¹, J. Hrbek²

¹ Centrum výzkumu Řež s.r.o., Řež
Hlavní 130, Husinec-Řež

² Katedra elektroenergetiky a ekologie, FEL ZČU v Plzni,
Univerzitní 26, Plzeň

E-mail : vojtech.galek@cvrez.cz, jan.hadrava@cvrez.cz, hrbek@kee.zcu.cz

Anotace:

Nebezpečné odpady vznikají, jak při využívání jaderné energie a ionizujícího záření, tak při zavádění a využívání nových technologií v průmyslové výrobě, zdravotnictví a zemědělství. Podle současných požadavků EUR (European Utility Requirements) musí být systémy elektráren vyprojektovány tak, aby při jejich chodu vznikalo co nejmenší množství nebezpečných odpadů. Pro snižování objemů výsledných odpadů existuje několik metod. Tato práce se zabývá využitím nových metod solidifikace nebezpečných odpadů do vhodných materiálů, především geopolymerů a polysiloxanu. Tyto metody budou zkoumány v technologické lince ETL, která bude realizována v Centrum výzkumu Řež. Výzkum bude zaměřen na snížení objemu kapalných a semi-kapalných odpadů.

Anotation:

The dangerous wastes are forming mainly during processes in nuclear power plants and via new implementation in industrial production, healthcare and in agriculture. According to present requirement of EUR (European Utility Requirements) every systems in nuclear power plant must secure the minimum amount of dangerous wastes during their working operations. There are several methods for lowering the volume of final waste. The aim of this work is to use new methods for solidification of dangerous wastes in suitable materials, as geopolymers and polysiloxan. These methods will be used in technological line ETL. This technological line will be managed in Research Centre Řež. The research will be aimed for lowering the volume of liquid and semi-liquid waste.

ÚVOD

Nebezpečné odpady vznikají jak při využívání jaderné energie a ionizujícího záření, tak při zavádění a využívání nových technologií v průmyslové výrobě, zdravotnictví a zemědělství. S odpady, které obsahují radionuklidy překračující limity povolené Státním úřadem pro jadernou bezpečnost, se musí zacházet podle tzv. Atomového zákona [1]. V legislativě jsou zohledněny současné požadavky EUR (European Utility Requirements), podle kterých musí být systémy elektráren vyprojektovány tak, aby mohly být provozovány s minimální produkcí kapalných, semi-kapalných a pevných radioaktivních odpadů (RAO). Důležitou součástí těchto systémů jsou technologie pro koncentraci odpadu a redukci objemu. Za rok běžného provozu elektrárny by neměl být objem pevných radioaktivních odpadů (zpevněné kapalné, pevné slisované a nestlačitelné) větší než 50 m³ na 1000 MWe [2].

V České republice se nacházejí dvě jaderné elektrárny, které provozují celkem šest jaderných reaktorů. Radioaktivní odpady vznikají hlavně díky úniku štěpných produktů z paliva nebo pomocí neutronové aktivace materiálů a médií v aktivní zóně reaktoru. Zdrojem pro aktivitu kapalných médií je voda primárního okruhu, která obsahuje radionuklidy v rozpustné i nerozpustné formě. Rozpustná forma

obsahuje především kyselinu boritou, zatímco nerozpustná forma je tvořena převážně korozními produkty. Zdrojem semi-kapalných produktů jsou přesycené ionexy z filtrů, které již nelze dále regenerovat.

Již od 60-tých let minulého století se zkoumají technologie vhodné k zachytu nízké a středně radioaktivních odpadů. V dnešní době jsou nejrozšířenějšími technologiemi cementace, bitumenace a vitrifikace. Každý typ zachytu (solidifikace) nebezpečných radioaktivních látek má své výhody a nevýhody. Dosud však není dostupná univerzální technologie, která by byla vhodná pro bezpečné ukládání všech typů kapalných, semi-kapalných, nízké a středně radioaktivních odpadů.

ZPRACOVÁNÍ KAPALNÝCH A SEMI-KAPALNÝCH ODPADŮ

Používané metody

Prvním a nejvyužívanějším procesem pro solidifikaci téměř všech typů RAO je cementace. Tato technologie se využívá už přes 40 let a to díky své finanční nenáročnosti na technologické vybavení a vlastní provoz. Jako nejběžnější pojivo při cementaci je využíván Portlandský cement. Solnost

roztoků je důležitým parametrem u procesu cementace. Při naplnění produktu solemi (cca 45%) je konečný produkt nekvalitní a nestálý (nízká pevnost a odolnost). Výsledný produkt ovlivňují hlavně boritanové ionty, které zpomalují proces tuhnutí a při vysoké koncentraci mohou vést až k trvalé plasticitě produktu. Výhody cementace jsou hlavně ve finanční nenáročnosti a jednoduchosti použitých technologií. Nevýhodou procesu cementace je zvýšení objemu konečného produktu v závislosti na jeho kompatibilitě s odpadem. Další nevýhodou je možná loužitelnost kontaminantů z cementové matrice, která je závislá na procentu naplnění a poměru vody k cementu. V posledních letech je výzkum a vývoj zaměřen na zlepšování vlastností cementových matric přidávkou aditiv, např. strusky, kaolínů, fosfátů nebo alkalicky aktivovaných látek.

Od 70-tých let se začala vyvíjet metoda solidifikace kapalných a semi-kapalných RAO pomocí bitumenu. Bitumen je vysokomolekulární uhlovodík, který vzniká při rafinaci ropy nebo kamenouhelného dehtu. Proces bitumenace probíhá při teplotách od 160 do 200 °C, kdy dochází k odpařování vody obsažené v odpadu. Po odpaření vody jsou vzniklé krystaly spolu s RAO fixovány v bitumenové matici. Hlavní výhodou bitumenace oproti procesu cementace je ten, že nedochází k nárůstu objemu výsledného produktu. Dalšími výhodami bitumenu jsou biologická inertnost, vysoká plasticita, relativně nízká cena, dobrá dostupnost a jeho nerozpustnost ve vodě resp. snížení vyluhovatelnosti fixovaných látek. Nevýhodou bitumenu je jeho malá tepelná odolnost, hořlavost a nižší radiační stálost než u cementu. Proces bitumenace je základní technologií zpeňování radioaktivních odpadů v elektrárně Dukovany i v elektrárně Temelín.

Proces vitrifikace (solidifikace skleněnou maticí) se používá hlavně pro fixaci vysoce radioaktivních odpadů, tedy zbytků z přepracování vyhořelého jaderného paliva. Tento proces je využíván hlavně ve Francii, Rusku a Spojeném Království. K fixaci se používají převážně skla fosfátová, borátová a silikátová nebo také syntetické horniny, tzv. SYNROC. Princip vitrifikace spočívá v dávkování zahuštěných, příp. kalcinovaných radioaktivních jaderných odpadů s fixačními přísadami do pece, která je vyhřívána na teplotu 900 – 1150 °C. Následně se tavenina vypouští do kontejnerů, kde dochází k řízenému poklesu teploty o cca 1 °C/min. Proces vitrifikace má výhody ve velmi nízké loužitelnosti solidifikátu, vysoké objemové redukci RAO a vysoké chemické a radiační odolnosti. Nevýhodou vitrifikace je značná energetická a ekonomická náročnost.

Inovativní metody

Mezi inovativní metody zpracování kapalných a semi-kapalných RAO patří fixace pomocí

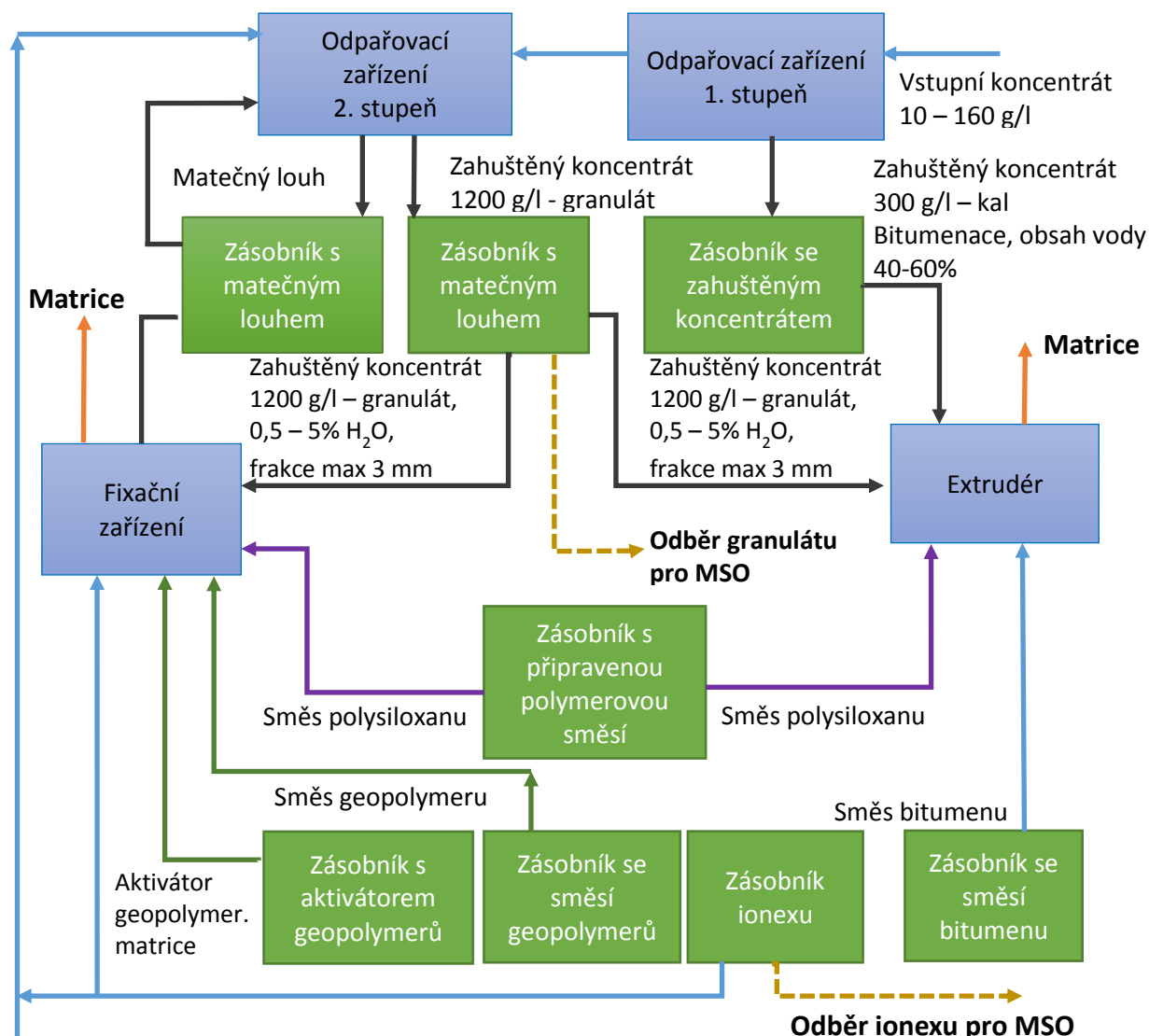
geopolymerů. Geopolymery jsou hydraulická pojiva, která vznikají alkalickou geopolymerací. Mezi aluminosilikáty, které jsou vhodné pro geopolymeraci, patří metalurgické strusky nebo popílky ze spalování fosilních paliv [3]. Alkalická aktivace se provádí vysoce koncentrovanými roztoky hydroxidů alkalických kovů nebo pomocí křemičitanů. Ke zlepšení vlastností konečného geopolymery se mohou použít plniva, např. čedič. Geopolymery se vyznačují vysokou mechanickou pevností, vysokou odolností vůči kyselinám a odolávají teplotám do 1200 °C. Geopolymery se díky svým vlastnostem mohou využít k fixaci kapalných RAO, ale v případě fixace semi-kapalných odpadů dochází ke snížení stability materiálu ve vodním prostředí [4].

Další inovativní metodou je fixace nebezpečných odpadů do matrice syntetických polymerů, jako jsou např. polyetylen, epoxidové pryskyřice nebo polymery na bázi organokřemičitanových sloučenin. Chemicky i radiačně odolné syntetické polymery jsou polysiloxany, které jsou známy také jako silikony. Jde o velmi jednoduchý systém, kdy je kapalná silikonová směs smíchána spolu s odpadem při laboratorní teplotě. Samotný proces polymerace probíhá již za laboratorní teploty a výběrem vhodných směsí siloxanové matrice je možné dosáhnout široké škály vlastností konečného produktu například od flexibilního materiálu podobného pryži, až po pevný, tvrdý materiál. Polysiloxany jsou netoxické a nehořlavé materiály, které odolávají teplotám do 500 °C, nejsou náchylné ve vodním prostředí a mají tedy nízkou vyluhovatelnost fixovaných solí. Pokud by byl fixován kapalný odpad, je nutné ho předem vysušit a granulovat [5]. Oproti geopolymery jsou polysiloxany vhodné pro fixaci semi-kapalných odpadů, které mohou obsahovat až 50 % vlhkosti [4].

TECHNOLOGICKÉ ZPRACOVÁNÍ

Pro vývoj a výzkum v oblasti fixace kapalných a semi-kapalných RAO bude v Centru výzkumu Řež zrealizována experimentální technologická linka (ETL). Cílem prováděných experimentů bude snížit výsledný objem zpracovaných odpadů na minimum. Na obrázku 1. je znázorněno blokové schéma technologické linky ETL. Při experimentech bude použita fixace odpadů v geopolymerech a fixace v polysiloxanu.

Linka a její zařízení budou koncipovány jako modulární systém, tj. jednotlivá zařízení budou moci být provozována samostatně nebo po jednotlivých solidifikačních větvích.



Obr. 1: Blokové schéma technologické linky ETL. [6]

Studované procesy

Vývoj a výzkum se bude soustředit na kapalné a semi-kapalné odpady s dominantní složkou kyseliny borité s různou koncentrací. Složení modelových roztoků odpovídá složení odpadů z jaderných elektráren v ČR a SR. Proces zahuštění roztoků může přecházet až do krystalizace obsažených solí. Při tomto procesu budou optimalizovány provozní podmínky (teplota, tlak), aby bylo dosaženo maximálního výtěžku krystalické fáze.

Při procesu krystalizace bude sledováno chování radionuklidů během krystalizace a jejich vliv na konglomeráty.

Pro separaci pevné fáze budou optimalizovány technologické podmínky, aby bylo dosaženo vhodného oddělení pevných krystalů od kapaliny. Během tohoto procesu bude optimalizována technologie i pro zpracování semi-kapalných odpadů.

Posledním sledovaným procesem bude sušení pevné fáze a sledování vlivu vlhkosti oddělených krystalů na proces solidifikace.

CHARAKTERISTIKA VSTUPNÍCH MÉDIÍ

Kapalné odpady

Na zařízení ETL budou probíhat experimenty s neaktivním vstupním roztokem, později budou prováděny experimenty se simulovanou aktivitou pro optimalizaci provozních podmínek. Jako modelový roztok bude sloužit odpadní voda primárního okruhu z jaderných elektráren, kde je majoritní složkou kyselina boritá, dále jsou zastoupeny uhličitany, dusitany a dusičnany. Roztok se simulovanou aktivitou bude navíc obsahovat CsNO_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nebo SrCO_3 . Koncentrace vstupního roztoku může kolísat od 10 g/l do 300 g/l. Parametry vstupního média odpařovacího systému jsou znázorněny v tabulce 1.

Tabulka 1: Parametry vstupního média

Solnost na vstupu	10 – 300 g/l
Objem na vstupu	1000 l
Teplota média na vstupu	15 – 30 °C
Hustota (při 15 – 30 °C)	1000 – 1200 kg/m ³
pH	6 – 11,5
Vodivost	0 – 110 mS/cm

Semi-kapalné odpady

V jaderných elektrárnách slouží ionexy jako čistící složka pro odpadní vodu primárního okruhu. Jako modelový ionex bude sloužit předem připravená směs 1:1 Purolite A400MB a Purolite C100H s různým nasycením (40 – 90%). Pro lepší simulaci bude tato směs dopována prvky Fe, Mn, Cs, Sr. Roztoky ionexů budou voleny tak, aby testování vyhovovalo navržené lince pro modelové roztoky kapalných odpadů. Purolite A400MB je silně bazický anex, který jako funkční skupinu má kvartérní amoniak. Jeho polymerní skelet je tvořen zesíťným polystyrenem. Tento anex má velmi vysokou výměnnou kapacitu a je vhodný k vázání aniontů silných i slabých kyselin. Purolite C100 H je silně kyselý sulfonovaný katex. Skelet tohoto katexu je tvořen zesíťovaným polystyrenem ve formě gelu. Výhodami tohoto ionexu je jeho fyzikální i chemická odolnost.

TECHNOLOGICKÁ LINKA – USPOŘADÁNÍ

Kapalné odpady

Ze zásobní nádrže pro modelové radioaktivní odpady bude přečerpáno maximálně 1 m³ roztoku do odpařovacího zařízení. Po požadovaném zahuštění dojde ke gravitačnímu přepuštění směsi do krystalizátoru. Další možností je přepuštění do extrudéru, pokud bude docházet k fixaci koncentráta. V krystalizátoru bude řízeným ochlazením docházet ke tvorbě krystalů. Následně bude směs krystalů a matečného roztoku přepuštěna do separačního zařízení, kde dojde k separaci krystalů od matečného roztoku. Matečný roztok bude veden do zásobníku, ze kterého může být použit při opakované krystalizaci jako tzv. očko. Krystaly budou ze separátoru vedeny do sušicího zařízení, které může být současně využito jako mezioperační skladovací nádrž. Ze sušárny budou vedeny suché krystaly do extrudéru, do kterého bude dávkováno fixační médium, granulát resp. koncentrát. V extrudéru budou probíhat minimálně tyto procesy: homogenizace roztoku, odpařování volné vody, odpařování chemicky vázané vody a zhutňování směsi. Výsledný produkt bude vypouštěn do sudů o objemu 20 – 50 l. Proces fixace bude probíhat přímo v sudu, který bude hermeticky uzavřen.

Semi-kapalné odpady

Ze zásobníku semi-kapalných odpadů bude odčerpáno takové množství směsi na odstředivku, aby byla splněna podmínka sušení materiálu a tím nedocházelo k zahlcení extrudéru. Procesy v extrudéru a fixace materiálu budou probíhat stejně jako u výše popsaných kapalných odpadů.

ZÁVĚR

Po realizaci bude technologická linka ETL schopna provádět experimenty s nebezpečnými radioaktivními odpady. Výzkum bude zaměřen na snížení objemu nebezpečných odpadů a jejich fixaci do úložného média. Při experimentech budou využívány kapalné roztoky, tvořené především kyselinou boritou, a semi-kapalné roztoky. Jako fixační média budou používány geopolymery a polysiloxan. Výzkum se bude také zaměřovat na procesy v jednotlivých zařízeních pro ověření možnosti záměny fixačních médií v komerčně využívaných technologiích. Realizace technologické linky se předpokládá v druhém kvartále roku 2016.

PODĚKOVÁNÍ

Předložená práce vznikla za finančního příspěví projektu SUSEN CZ.1.05/2.1.00/03.0108, který je realizován v rámci Evropského fondu regionálního rozvoje (ERDF).

LITERATURA

- [1] Zákon č. 18/1997 Sb., o mírovém využívání jaderné energie a ionizujícího záření (atomový zákon) a o změně a doplnění některých zákonů (Atomový Zákon).
- [2] P. Sázkavský a kol.: MPO – E2.6 – Vývoj projektových modifikací zaměřených na oblast chemických režimů a nakládání s RAO; 2008
- [3] Jevická, L. Příprava geopolymerních pojiv pro inhibici toxických prvků. Master's Thesis, VUT Brno, 2011.
- [4] Štamberg, K.; Silber, R. Chemie provozu jaderných elektráren; Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská, ČVUT: Praha, 2007.
- [5] Ojovan, M.; Lee, W. *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*, 2nd ed.; Elsevier: Oxford, 2014.
- [6] Dymáčková, J.; et al. Experimentální technologická linka pro výzkum, vývoj a testování solidifikace kapalných radioaktivních odpadů s cílem minimalizace výsledných objemů; Centrum výzkumu Řež, s.r.o, 2014.