

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ДЕЗАКТИВАЦИИ СТЕКЛОБУМАЖНЫХ ФИЛЬТРОВ

Н. А. Кузнецова, О. А. Сахненко

ФГУП «ПО «Маяк», Озерск, Челябинская область

Статья поступила в редакцию 14 июля 2022 г.

В статье представлены результаты дезактивации стекlobумажных фильтров. Установлено, что азотно-кислые растворы позволяют достаточно полно выделить целевой компонент из фильтрующего материала. Выход плутония в раствор после трехкратной ультразвуковой обработки отработанного стекlobумажного фильтра достигал 98%. Установлено, что созданная технология дезактивации позволяет осуществить достаточно полный рецикл целевого компонента в производственный процесс и предотвратить распространение ядерного материала в окружающей среде при дальнейшем обращении с радиоактивными отходами в условиях долговременного хранения. Показано, что наложение ультразвука применительно к действующей технологии регенерации плутония из отработанных стекlobумажных фильтров позволяет до трех раз сократить время проведения операции азотно-фторидного растворения.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, дезактивация, регенерация, радиоактивное загрязнение, альфа-радионуклиды, фильтрующий элемент, стекlobумажный материал, степень очистки, ультразвук, ванна ультразвуковая.

Производственная деятельность ядерного объекта неразрывно связана с необходимостью очистки от радиоактивных веществ газо-аэрозольных выбросов от технологических установок. Для обеспечения радиационной безопасности персонала и населения в этом случае необходима эффективная и надежная работа систем газоочистки.

В настоящее время для очистки вытяжного вентиляционного воздуха и технологических сдувок на ФГУП «ПО «Маяк» широко используются фильтры Петрянова. Однако материалы, применяемые для их снаряжения, пожароопасны из-за полимерной основы и марлевой подложки, что делает невозможным их использование на технологических переделах, где к

фильтрам предъявляются жесткие требования. По этой причине на предприятии возникла необходимость в ближайшие годы произвести полную замену фильтров Петрянова на изготовленные с применением негорючих материалов.

Ранее проведенные лабораторные и опытно-промышленные испытания показали, что материалом, способным удовлетворить всем требованиям безопасности и обеспечить высокую эффективность очистки вентиляционного воздуха, является стекlobумага. Фильтры, снаряженные материалом на ее основе, при оптимальной скорости фильтрации, концентрации тумана, поверхностной плотности фильтрующего слоя обеспечивают эффективную и длительную очистку воздуха [1]. Кроме негорючести, преимущество

фильтрующих элементов из стекlobумаги состоит еще и в том, что они могут работать в условиях значительной влажности.

В настоящее время для очистки вытяжного вентиляционного воздуха и технологических сдувок на предприятии широко используются фильтры с диаметром пор менее 0,5 мкм (микротонкие), от 0,51 до 1,0 мкм (ультратонкие) и от 1,01 до 3,0 мкм (супертонкие) [1]. Они изготовлены на основе искусственных неорганических сверхтонких стекляннх штапельных волокон, содержащих бор.

Данные фильтры успешно прошли ресурсные испытания и показали более эффективную очистку от аэрозолей, содержащих плутоний, чем фильтры Петрянова. В связи с этим начиная с 2006 года они были введены в эксплуатацию на ряде производственных участков, где осуществляется очистка промышленных выбросов, содержащих целевые компоненты, такие как уран и плутоний.

Периодичность их замены — 1 раз в квартал.

Общая потребность этих производств в стекlobумажных фильтрах в ближайшие два года составит до 1000 шт. в год.

В настоящее время на ФГУП «ПО «Маяк» для регенерации плутония из таких отработавших фильтров используется технология, предполагающая азотнофториднокислородное растворение с предварительной щелочной разваркой [2–4]. Однако этот способ является длительным, трудоемким и энергозатратным. Таким образом, в случае использования данной технологии дезактивации на предприятии будет ежегодно накапливаться значительное количество твердых радиоактивных отходов, содержащие ядерные материалы. В связи с этим возникла необходимость усовершенствования действующей технологии регенерации плутония, содержащегося в таких фильтрах, либо поиска нового, более простого и эффективного способа выделения целевого компонента. Одним из возможных вариантов решения этой задачи является проведение дезактивации стекlobумажных фильтров путем погружения их в очищающий раствор с ультразвуковой обработкой.

В данной работе представлена оценка возможности выделения целевых компонентов из стекlobумажных фильтров без нарушения или с частичным нарушением их целостности путем обработки дезактивирующими растворами, а также результаты экспериментов по интенсификации процесса регенерации плутония за счет использования ультразвука.

В табл. 1 приведен примерный химический состав микротонкого стекловолокна.

Таблица 1. Химический состав стекловолокна

Компонент	Массовая доля компонента, %
SiO ₂	61,0
B ₂ O ₃	3,0
Na ₂ O	12,7
K ₂ O	1,8
CaO	8,0
ZrO ₂	5,0
Fe ₂ O ₃	7,0

Изделия из сверхтонкого стекляннх волокна благодаря своей структуре, малому диаметру волокна, повышенной гибкости элементарных нитей и извитости обладают рядом ценных, присущих только им, свойств:

- малая объемная плотность, достигающая при удельном давлении 100 Па значений от 8 до 20 кг/м³. Такие изделия содержат от 99,0 до 99,7 % воздуха и лишь от 0,3 до 1,0 % волокна, поэтому являются непылящими, неколючими и безвредными при проведении монтажных работ;
- низкий коэффициент теплопроводности, равный при 20 °С от 0,030 до 0,033 Вт/м·К;
- сравнительно хорошие холодо- и температуроустойчивость (интервал рабочих температур от 200 до 500 °С для изделий без связующего и от 150 до 180 °С для изделий, пропитанных связующими веществами);
- высокая химическая устойчивость в воде и различных агрессивных средах, кроме щелочей, обусловленная химической стойкостью исходного стекла;
- хорошие фильтрующие свойства вследствие весьма развитой поверхности волокна;
- сравнительно слабо корродирующая поверхность.

В качестве связующего используют 0,3-процентный водный раствор поливинилацетатной дисперсии (ПВАД) или смесь ПВАД с поливиниловым спиртом в соотношении 1:1 (по сухому остатку).

Изделия из сверхтонкого стекляннх волокна не токсичны и не взрывоопасны, а без связующих веществ — негорючи. При массовой доле синтетической смолы от 5 до 25 % они становятся трудносгораемыми. Эффективность фильтров составляет 99,9999 %.

Определение химической стойкости фильтрующего материала стекlobумажных фильтров

Первый этап работы заключался в определении химической стойкости к агрессивным средам фильтрующего материала стекlobумажных

фильтров, которую оценивали гравиметрическим методом по изменению массы образца до и после обработки. В качестве агрессивных сред выступали щелочные и кислотные растворы, используемые для дезактивации оборудования и изделий в условиях предприятия. Этот этап позволяет спрогнозировать нарушение матрицы в процессе очистки, а также определить необходимость ввода дополнительной операции фильтрации отработанных дезактивирующих растворов.

Испытания проводили на образцах фильтрующего материала, не имеющих радиоактивного загрязнения. Элементарные пробы размером $0,05 \times 0,05$ м промывали попеременно горячей ($T = 50^\circ\text{C}$) и холодной ($T = 20^\circ\text{C}$) водой, отжимали и высушивали в сушильном шкафу при температуре $(100 \pm 4)^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Затем взвешивали на аналитических весах. Обработку образцов фильтра осуществляли, имитируя процесс жидкостной дезактивации, как с применением ультразвукового воздействия, так и без него. В качестве источника колебаний использовали ультразвуковую ванну марки УЗВ-18/200 ТН с номинальной мощностью, не превышающей 250 Вт.

Подготовленные образцы помещали в химические стаканы на специальные держатели (для исключения всплывания образцов) и заливали приготовленными агрессивными растворами. Их расход (см^3) на площадь обрабатываемой поверхности образца (см^2) составлял 3:1. Соотношение объема раствора (см^3) к массе фильтра (г) составляло 800:1.

Процесс осуществляли при комнатной и повышенной (до 60°C) температурах тремя циклами по 1 ч. Каждую последующую обработку проводили в свежем агрессивном растворе.

После каждого цикла образцы промывали под струей холодной воды в течение 1 мин., высушивали до постоянной массы и взвешивали.

Массовую долю растворившегося материала M_p определяли по формуле:

$$M_p = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_0 — масса пробы до испытания, мг;

m_1 — масса пробы после испытания, мг.

Результаты испытаний химической стойкости стекlobумажного материала в различных растворах приведены на рис. 1, 2.

Из рис. 1 видно, что наименьшее разрушающее воздействие при комнатной температуре оказывают азотнокислые, азотно-оксалатные и фосфорнокислые растворы. Количество растворенного фильтрующего материала после трех циклов обработки не превышало 2%, а при

введении в азотно-оксалатные растворы фторид-иона увеличило его до двух раз.

Следует отметить, что при выдержке образцов в растворах фосфорной кислоты наблюдалось разрушение целостности материала (они разделились на несколько частей). Экспериментально установлено, что повышение температуры растворов до 60°C снижает химическую стойкость стекlobумажного материала от двух до 20 раз (рис. 1).

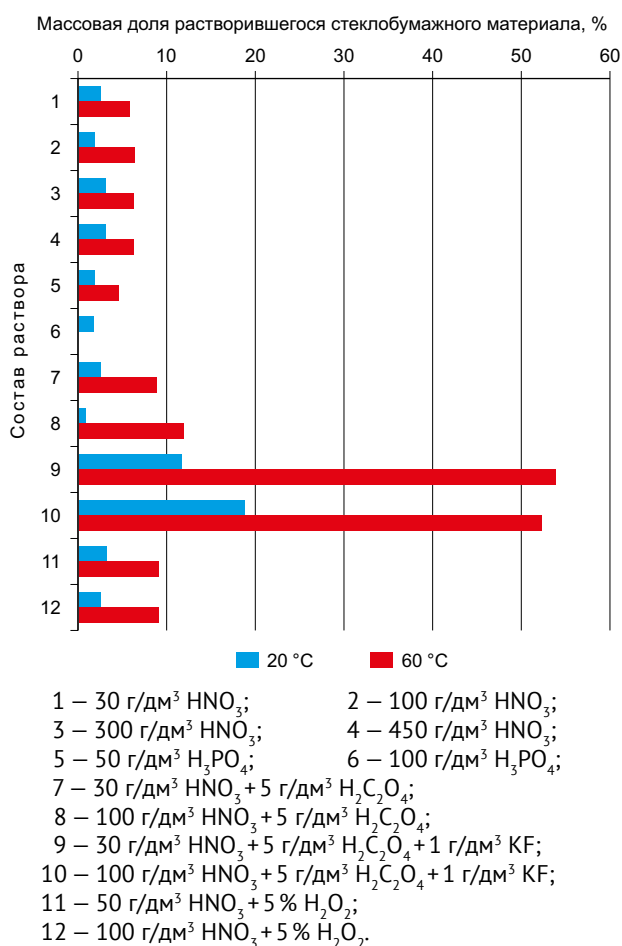


Рис. 1. Массовая доля растворившегося стекlobумажного материала в дезактивирующих растворах в зависимости от температуры процесса при воздействии ультразвука

Воздействие ультразвука при проведении аналогичных испытаний незначительно влияло на целостность образцов (см. рис. 2). Массовая доля растворенного при комнатной температуре фильтрующего материала при обработке с применением ультразвукового воздействия увеличилась от 1,1 до 1,5 раз и в азотнокислых и азотно-оксалатных растворах не превышала 2,5 и 6,0% соответственно.

В целом, все исследуемые дезактивирующие растворы, кроме фторсодержащих, обладают щадящим воздействием на структуру фильтрующего материала и могут быть использованы для дезактивации стекlobумажных фильтров.

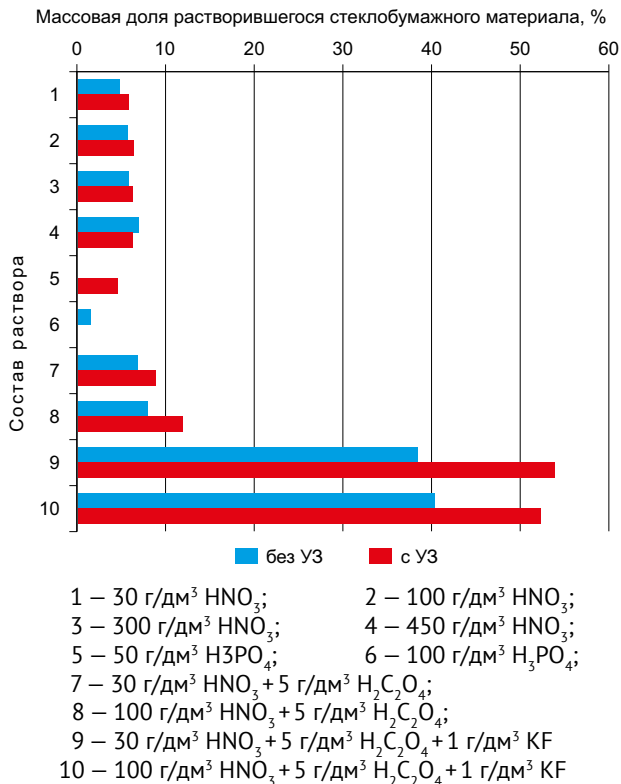


Рис. 2. Массовая доля растворившегося стекlobумажного материала в дезактивирующих растворах с применением и без применения ультразвукового воздействия

Дезактивация стекlobумажных фильтров

Дезактивацию стекlobумажных фильтров осуществляли в ультразвуковой ванне марки УЗВ-18/20 тремя циклами в течение 1 ч каждый с ультразвуковым воздействием и без него. Образцы отработанных стекlobумажных фильтров, загрязненных диоксидом плутония, фрагментировали на элементы массой приблизительно по 1 г. Затем помещали в химические стаканы на специальные держатели (для исключения всплывания образцов) и заливали приготовленными растворами. Соотношение дезактивирующего раствора (см³) к массе образца (г) составляло не менее 300 : 1.

Процесс осуществляли при комнатной и повышенной (до 60 °С) температурах тремя циклами по 1 ч. Каждую последующую обработку проводили в свежей порции дезактивирующего раствора. После каждого цикла отбирали пробу раствора для определения содержания плутония.

Для оценки эффективности жидкостной дезактивации стекlobумажных фильтров с применением ультразвуковой обработки проводили их растворение в 600 г/дм³ HNO₃ + 10 г/дм³ HF при температуре (85 ± 5) °С. Соотношение объема раствора к массе дезактивированного образца стекlobумажного фильтра составляло от

200 до 250 см³ на 1 г фильтра, время — варьировалось от 20 до 180 мин. После полного растворения фильтра измеряли оставшийся объем раствора и определяли содержание в нем плутония.

Степень очистки стекlobумажного фильтра ω вычисляли по формуле:

$$\omega = \frac{m_d}{m_f + m_d} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где m_d — масса плутония в отработанных дезактивирующих растворах, мг;

m_f — масса плутония в растворе после растворения дезактивированного фильтра, мг.

Результаты экспериментов по дезактивации фильтров при температуре 60 °С приведены на рис. 3.

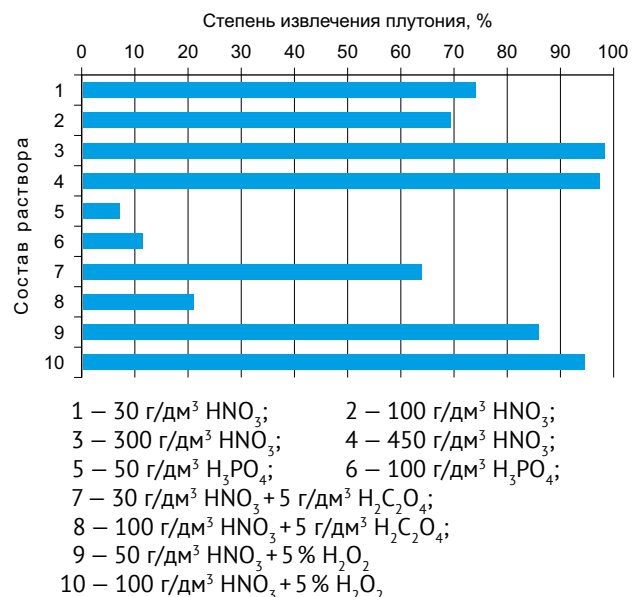


Рис. 3. Зависимость степени извлечения плутония от состава дезактивирующего раствора при температуре 60 °С

Из него видно, что дезактивация фильтров растворами азотной кислоты с массовыми концентрациями 300 и 450 г/дм³ позволяет достаточно полно выделить целевой продукт из фильтрующего материала (до 98%). Заметим, что добавление щавелевой кислоты, при равных значениях массовой концентрации азотной кислоты (100 г/дм³), приводит к снижению эффективности извлечения плутония от 3,3 до 6,5 раз. Введение в азотнокислый раствор концентрацией 50 и 100 г/л перекиси водорода при равных условиях проведения процесса, позволило повысить выход целевого компонента в 1,4 раза.

Также установлено, что повышение температуры дезактивирующего раствора с комнатной до 60 °С позволяет увеличить выход целевого компонента от 6 до 8 %.

Определено, что замена раствора после каждого цикла положительно влияет на эффективность дезактивации. При осуществлении опыта с непрерывной трехчасовой обработкой материала в рабочем растворе, при одинаковых прочих условиях эксперимента, выход плутония в раствор снизился в 1,5 раза.

Все дезактивированные образцы стеклбумажного материала соответствовали твердым радиоактивным отходам (ТРО) категории среднеактивных (САО). Однако разработанная технология с применением азотнокислых растворов с массовой концентрацией от 300 до 450 г/дм³ позволяет осуществить достаточно полный рецикл целевого компонента в производственный процесс (например, со 100 кг отработанного фильтра можно извлечь до 9,8 кг плутония).

Оптимизация действующей технологии выделения целевого компонента из стеклбумажного фильтра

На следующем этапе работ была проведена оценка возможности интенсификации процессов щелочного вскрытия и растворения стеклбумажных фильтров в азотно-фторидном растворе по действующей технологической схеме за счет ультразвуковой обработки.

В настоящее время технология выделения плутония из отработанных стеклбумажных фильтров трудоемка и продолжительна — за одну рабочую смену возможно переработать только один фильтр.

Испытания проводили в условиях, приближенных к действующей технологической схеме обработки, с применением ультразвуковой обработки и без нее.

Щелочное вскрытие отработанного фильтрующего материала проводили водным раствором гидроксида натрия с массовой концентрацией 100 г/дм³ при соотношении массы фильтра к объему раствора равном 1 г : 100 см³. Выдержку стеклбумажного материала осуществляли в течение 3 ч:

- на водяной бане при температуре раствора $T = (60 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- в ультразвуковой ванне при температуре раствора $T = (60 \pm 5) ^\circ\text{C}$;
- на электрической плитке при температуре раствора $T = (80 \pm 5) ^\circ\text{C}$.

После охлаждения суспензию фильтровали через бумажный фильтр «Красная лента». Осадок на фильтре промывали дистиллированной водой в объеме, равном объему щелочного раствора.

Далее проводили обработку нерастворенного осадка смесью водных растворов азотной,

концентрацией 7 моль/дм³ и плавиковой, молярной концентрацией 0,3 моль/дм³, кислот при соотношении жидкой и твердой фаз 300 см³/г при температуре 60 и 80 °С и при температуре 60 °С с применением ультразвуковой обработки. В ходе проведения процесса контролировали время полного растворения суспензии.

Результаты экспериментов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты экспериментов по оценке возможности интенсификации технологии выделения целевых компонентов из отработанных стеклбумажных фильтров за счет применения ультразвуковой обработки

Условия проведения эксперимента	Без ультразвуковой обработки		С ультразвуковой обработкой
Температура раствора, °С	60±5	80±5	60±5
Время разварки, ч	3,0	3,0	3,0
Время растворения суспензии, мин	>1000	100	60
Массовая доля растворившейся суспензии, %	65	100	100

Из табл. 2 видно, что скорость растворения отфильтрованной суспензии при обработке в ультразвуковой ванне в 1,7 раз выше, чем при температуре 80 °С. При очистке стеклбумажного материала без воздействия ультразвука при температуре 60 °С даже спустя 20 ч не удалось достичь полного растворения суспензии. Массовая доля растворившегося фильтра составила 65 %.

По результатам проведенных экспериментов можно сделать вывод, что растворение суспензии стеклбумажного фильтра в присутствии ультразвука позволит сократить время операции до 1 часа.

Заключение

Проведены испытания по оценке возможности дезактивации стеклбумажного материала для выделения целевого компонента (плутония) из отработавших аэрозольных фильтров газоочистки. Оценена возможность оптимизации действующей технологии за счет использования ультразвука.

Определена химическая стойкость стеклбумажного материала по отношению к кислым дезактивирующим растворам. Установлено, что влияние ультразвуковой обработки на целостность фильтрующего материала незначительно.

Разработана технология ультразвуковой дезактивации стеклбумажных фильтров при температуре 60 °С азотнокислыми растворами

с массовой концентрацией 300 и 450 г/дм³. Такой метод позволяет выделить до 98 % плутония из данного материала.

Установлено, что разработанная технология дезактивации обеспечивает достаточно полный рецикл целевого компонента в производственный процесс.

Показано, что применение ультразвуковой обработки применительно к действующей технологии регенерации плутония из отработанных стеклобумажных фильтров сокращает время проведения операции азотно-фторидного растворения до 1 часа.

Литература

1. Морозова Н. В. и др. Исследование физико-химических свойств фильтрующего материала на

основе стеклобумаги : Отчет ФГУП «ПО «Маяк». Инв. № 1-13-02-01-114. — Озерск, 2011. 29 с.

2. Ровный С. И., Глаголенко Ю. В., Пятин Н. П. и др. Разработка и испытание модульных трудногорючих фильтров тонкой очистки на основе стеклобумаги // Атомная энергия. 2006. Т. 101. № 2. С. 157—159.

3. Ровный С. И., Гужавин В. И., Пятин Н. П., Евланов Д. С. Регенерация плутония из отработавших стеклобумажных фильтров тонкой очистки воздуха // Атомная энергия. 2002. Т. 92. № 3. С. 201—204.

4. Способ извлечения плутония из стекловолокнистых аэрозольных фильтров, содержащих бор : пат. 2248324 Российская Федерация / Гужавин В. И., Ровный С. И., Пристинская Е. В., Пятин Н. П. ; патентообладатель ФГУП «ПО «Маяк». — № 2003118551/15 ; заявл. 19.06.2003 ; опубл. 20.03.2005. Бюл. № 8.

Информация об авторах

Кузнецова Наталья Анатольевна, начальник группы дезактивации оборудования и специзделий центральной заводской лаборатории, ФГУП «ПО «Маяк» (456780, Челябинская обл., Озерск, ул. Ермолаева, д. 18), e-mail: poniku@mail.ru.

Сахненко Ольга Анатольевна, инженер-технолог центральной заводской лаборатории, ФГУП «ПО «Маяк» (456780, Челябинская обл., Озерск, ул. Ермолаева, д. 18), e-mail:sahnenko08@rambler.ru.

Библиографическое описание статьи

Кузнецова Н. А., Сахненко О. А. Оценка возможности дезактивации стеклобумажных фильтров // Радиоактивные отходы. 2022. № 3 (20). С. 30—36. DOI: 10 25283/2587-9707-2022-3-30-36.

DECONTAMINATION OF FIBERGLASS FILTER PAPER

Kuznetsova N. A., Sakhnenko O. A.

FSUE Mayak PA, Ozyorsk, Chelyabinsk Region, Russia

Article received on July 14, 2022

The paper presents the results of fiberglass filter paper decontamination. The study establishes that nitric acid solutions provide fairly complete extraction of target element from the filter material. Three-fold ultrasonic treatment of fiberglass filter paper resulted in 98 % Pu transfer into solution. The study shows that the developed decontamination method provides sufficiently complete recycling of the target component under the process flow chart and prevents nuclear material release into the environment at further radioactive waste management stages under long-term storage conditions. The study demonstrates that ultrasonic treatment implemented under the considered process of Pu recycling from spent fiberglass filter paper yields 3-fold decrease in the time of the dissolution process in nitric acid solution with an addition of fluoride-ion.

Keywords: radioactive waste, decontamination, regeneration, radioactive decontamination, alpha-radionuclides, filter element, fiberglass filter paper, purification grade, ultrasound, ultrasonic bat.

References

1. Morozova N. V. et al. *Issledovaniye fiziko-khimicheskikh svoystv fil'tryushchego materiala na osnove steklobumagi* [Physical and chemical properties of filter material based on glass paper]. Report FSUE PA Mayak. No. 1-13-02-01-114. — Ozersk, 2011. 29 p.
2. Rovnyi S. I., Glagolenko Yu. V., Pyatin N. P. et al. *Razrabotka i ispytaniye modul'nykh trudnogoryuchikh fil'trov tonkoy ochistki na osnove steklobumagi* [Development and Testing of Modular Inflammable Glass-Paper Fine-Purification Filters]. *Atomnaya Energiya — Atomic Energy*, 2006, vol. 101, no. 2, pp. 157–159.
3. Rovnyi S. I., Guzhavin V. I., Pyatin N. P., Evlanov D. S. *Regeneratsiya plutoniya iz otrabotavshikh fil'trov tonkoy ochistki vozdukha* [Plutonium Regeneration from Spent Glass-Paper Filters for Air Fine Cleaning] *Atomnaya Energiya — Atomic Energy*, 2002, vol. 92, no. 3, pp. 201–204.
4. *Sposob izvlecheniya plutoniya iz steklovoloknistykh aehrozol'nykh fil'trov, soderzhashchikh bor* [Method providing plutonium extraction from glass fiber aerosol filters containing boron]: Pat. No. 2248324 Russian Federation. Guzhavin V. I., Rovnyi S. I., Pristinskaya E. V., Pyatin N. P. Patentee FSUE PA Mayak, no. 2003118551/15 ; application date 19.06.2003 ; publication date 20.03.2005. Bul. No. 8.

Information about the authors

Kuznetsova Natalya Anatolyevna, Head of the Group on Decontamination of Equipment and Special Products, Central Plant Laboratory, FSUE Mayak PA (18, Yermolayev st., Ozyorsk, Chelyabinsk Region, 456780, Russia), e-mail: poniku@mail.ru.

Sakhnenko Olga Anatolyevna, Process Engineer, Central Plant Laboratory, FSUE Mayak PA (18, Yermolayev st., Ozyorsk, Chelyabinsk Region, 456780, Russia), e-mail: sahnenko08@rambler.ru.

Bibliographic description

Kuznetsova N. A., Sakhnenko O. A. Decontamination of fiberglass filter paper. *Radioactive Waste*, 2022, no. 3 (20), pp. 30–36. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-3-30-36. (In Russian).