

МЕТОДИЧЕСКОЕ СОПРОВОЖДЕНИЕ КОНТРОЛЯ СООТВЕТСТВИЯ ПОКАЗАТЕЛЯМ КАЧЕСТВА ПОЛИМЕРНОГО КОМПАУНДА НА ОСНОВЕ РАДИОАКТИВНОЙ ОТРАБОТАВШЕЙ ИОНООБМЕННОЙ СМОЛЫ

Е. Е. Осташкина, А. Е. Савкин, Т. С. Камаева, Н. М. Кузнецова

Научно-производственный комплекс — Сергиево-Посадский филиал федерального государственного унитарного предприятия «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды», Сергиев Посад, Московская область

Статья поступила в редакцию 14 октября 2022 г.

НПК Сергиево-Посадским филиалом ФГУП «РАДОН» разработано методическое обеспечение контроля соответствия показателям качества полимерного компаунда с включенными отработанными ионообменными смолами (ОИОС), полученного с использованием опытно-промышленной установки. Значения показателей качества полимерного компаунда, полученные при наборе статистических данных, говорят о его соответствии критериям приемлемости для захоронения.

Ключевые слова: радиоактивные отходы, показатели качества, критерии приемлемости, полимерный компаунд, отработавшие ионообменные смолы, методическое обеспечение.

Введение

На предприятии ФГУП «РАДОН» разработана и изготовлена опытно-промышленная установка кондиционирования отработавших ионообменных смол (ОИОС), реализующая технологию их обезвреживания и включения в полимерное связующее на основе эпоксидных смол российского производства методом пропитки в контейнере для захоронения [1], [2].

Обязательным условием применения технологий в области кондиционирования радиоактивных отходов (РАО), а также обеспечения возможности их дальнейшей передачи Национальному оператору является соответствие полученного продукта требованиям нормативных

документов. По этой причине полимерный компаунд с включенными ОИОС должен обладать показателями качества, отвечающими требованиям НП-019-15 [3], а также соответствовать критериям приемлемости для захоронения, установленным требованиями НП-093-14 [4].

По рекомендациям РБ-155 [5] для подтверждения соответствия РАО показателям качества и критериям приемлемости для захоронения необходимо использовать такой подход, как определение характеристик и свойств РАО до, в процессе и после их кондиционирования, а для обеспечения достоверности получаемых результатов — применять аттестованные методики измерений.

НПК Сергиево-Посадский филиал ФГУП «РАДОН» располагает достаточным набором таких методик для определения нормативных показателей цементных компаундов, тогда как для полимерных компаундов они на предприятии отсутствуют.

С целью подтверждения выполнения указанных нормативных требований при кондиционировании ОИОС с использованием опытно-промышленной установки разработано методическое обеспечение контроля соответствия показателям качества полученного полимерного компаунда.

Экспериментальная часть

На первом этапе выполняемой работы, в соответствии с требованиями нормативной документации, был определен следующий перечень необходимых к разработке методик:

- измерение содержания свободной жидкости в ОИОС;
- определение термической и радиационной стойкости полимерного компаунда с включенными ОИОС по показателю механической прочности (предела прочности при сжатии);
- определение радиационной стойкости полимерного компаунда по показателю изменения объема;
- определение водоустойчивости (скорости выщелачивания радионуклидов трития и цезия-137), термической и радиационной стойкости полимерного компаунда (по данному показателю).

Для набора статистических данных готовили образцы полимерного компаунда с включенными ОИОС станции спецводоочистки (СВО) ФГУП «РАДОН», а также с отработавшими смолами Курской АЭС при содержании их в полимерном компаунде 60% масс. и массовом соотношении отвердитель/эпоксидная смола, равном 0,7. Данные радиометрических и спектрометрических анализов используемых ОИОС представлены в табл. 1.

В качестве компонентов полимерного связующего применяли эпоксидную смолу Этал-247 и отвердитель Этал-45М производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ».

При разработке каждой методики измерения выбирали по 10 базовых элементов. При наборе статистических данных для каждого из них два оператора, используя разное оборудование, проводили по два (три) параллельных измерения. Всего было выполнено более 900 измерений различных показателей.

Применяемые методы и оборудование

При измерении содержания свободной жидкости в ионообменной смоле различали следующие формы связи влаги с материалом-носителем:

- химическая (гидратная, влага комплексных соединений);
- физико-химическая (адсорбционная и осмотическая влага);
- физико-механическая (влага микрокапилляров);
- поверхностная влага и влага макрокапилляров.

К свободной жидкости в ионообменной смоле можно отнести поверхностную влагу и влагу макрокапилляров. Из материала ее можно удалить механическим способом (центрифугирование, прессование, вакуумирование).

При разработке методики применяли способ измерения содержания свободной (несвязанной) жидкости в ОИОС, основанный на определении количества (массы) воды, удаляемой из материала, для чего производили вакуумирование с использованием насоса, колбы с тубусом и воронки Бюхнера.

В соответствии с требованиями НП-019 [3] радиационная и термическая стойкость материалов определяются их способностью сохранять свою структуру и свойства (прочность, водоустойчивость, объем) под воздействием температуры и излучения.

Согласно РБ-155 [5] структурная стабильность кондиционированных форм РАО определяется их способностью сохранять механические свойства в ожидаемых условиях хранения и (или) захоронения. Таким показателем для полимерного компаунда является механическая прочность (предел прочности при сжатии). По требованиям того же документа радиационная стойкость полимерного компаунда характеризуется изменением объема его образца в результате облучения (%).

Таблица 1. Результаты анализа ОИОС, использованных для набора статистических данных

Тип ОИОС	Удельная активность, Бк/кг					
	α -активность по эталону Pu	β -активность по эталону $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$	^{137}Cs	^{60}Co	^{94}Nb	^{90}Sr
ОИОС Курской АЭС	$4,9 \cdot 10^4$	$2,85 \cdot 10^7$	$4,3 \cdot 10^7$	$2,8 \cdot 10^6$	$6,6 \cdot 10^5$	$2,95 \cdot 10^6$
Анионит СВО ФГУП «РАДОН»	–	$5,3 \cdot 10^5$	$3,3 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^4$	–	–
Катионит СВО ФГУП «РАДОН»	–	$1,3 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$	$1,1 \cdot 10^4$	–	–

С учетом указанных обстоятельств при разработке методик радиационную и термическую стойкость полимерного компаунда определяли по изменению следующих показателей:

- механической прочности (предела прочности при сжатии);
- объема образца компаунда;
- водоустойчивости (скорости выщелачивания радионуклидов трития и цезия-137).

Температурные испытания образцов полимерного компаунда с включенными ОИОС проводили с использованием климатической камеры марки МК-53, а облучение — с помощью установки РХМ-гамма-20.

Их механическую прочность определяли с применением испытательной разрывной машины марки ИР-5047-50С.

Оценку изменения объема образцов полимерного компаунда выполняли весовым методом с использованием объемомера по массе дистиллированной воды, вытесненной этим образцом при его полном погружении в нее [6]. Данный прибор представляет собой сосуд цилиндрической формы, размер которого позволяет испытать образцы от 20 до 100 см³. Сосуд снабжен трубкой с внутренним диаметром от 8 до 10 мм с загнутым концом.

Изменение объема образцов полимерного компаунда в результате облучения (ΔV , %), выраженное в процентах от исходного, рассчитывали по формуле:

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

где V_0 — объем образца полимерного компаунда до облучения, см³;

V_1 — объем образца полимерного компаунда после облучения, см³.

Водоустойчивость полимерного компаунда (скорость выщелачивания радионуклидов трития и цезия-137) характеризуется скоростью перехода радионуклидов в водную среду при контакте с последней. Скорость выщелачивания радионуклидов трития и цезия-137 из полимерного компаунда оценивали с учетом требований ГОСТ Р 52126 [7]. При этом образцы подвергали контакту с определенным объемом дистиллированной воды. В процессе выполнения измерений через определенные промежутки времени выполняли замену дистиллированной воды, проконтактировавшей с образцом, на новую порцию. В контактной воде измеряли активность радионуклида, перешедшего в воду за данный интервал времени и вычисляли скорость выщелачивания радионуклидов из

образца (R , г/(см²·сут) за данный интервал времени по формуле 2: "

$$R = \frac{a}{\bar{A}_0 \cdot S \cdot \tau}, \quad (2)$$

где a — активность водного контактного раствора, отобранного по истечении n -го периода выщелачивания, Бк;

\bar{A}_0 — удельная активность образца полимерного компаунда, Бк/г;

S — площадь открытой поверхности образца компаунда, см²;

τ — продолжительность периода выщелачивания, сут.

Замена контактирующей с образцом полимерного компаунда воды проводилась через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 суток.

Показатели механической прочности, объема и водоустойчивости полимерного компаунда определяли для образцов без предварительной обработки, после термического воздействия при температуре от 0 до 130 °С в течение 2—7 часов, в зависимости от толщины образца, а также после облучения дозами 1·10⁴ и 1·10⁶ Гр.

Полученные результаты

Результаты измерений различных показателей образцов полимерного компаунда, полученные при наборе статистических данных в ходе разработки методического обеспечения, оценивали на соответствие требованиям нормативных документов.

Значения их механической прочности без термического и радиационного воздействий находились в диапазонах от 17,78 до 20,87 МПа, после термических испытаний — от 20,24 до 22,84 МПа, а после облучения — от 16,45 до 24,81 МПа. Как видно, изменение значения механической прочности в результате термического и радиационного воздействий не превышает 25%. Поскольку требования к механической прочности полимерного компаунда в нормативных документах отсутствуют, то его сравнивали с цементным компаундом, нормативная прочность для которого составляет 4,9 МПа. По результатам испытаний данный показатель для полученных образцов полимерного компаунда на основе ОИОС существенно выше.

Значения изменения объема таких образцов после воздействия излучения дозой 1·10⁴ Гр находились в диапазоне от 1,12 до 1,78 %, а после воздействия излучения дозой 1·10⁶ Гр — от 3,68 до 4,21 %. В качестве ориентира для оценки величины данного показателя использовали нормативное значение радиационной стойкости битумного компаунда, которое составляет 10 %.

Таблица 2. Характеристики погрешности методик контроля качества полимерного компаунда

Наименование методики	Показатель точности (границы погрешности измерений), $\pm \delta_n$, отн. ед., не более	Предел внутрилабораторной прецизионности, R_n , отн. ед., не более
Измерение содержания свободной жидкости	0,06	0,08
Определение термической и радиационной стойкости по показателю механической прочности	0,25	0,34
Определение радиационной стойкости по показателю изменения объема	доза $1 \cdot 10^6$ Гр	0,37
	доза $1 \cdot 10^4$ Гр	0,12
Определение скорости выщелачивания радионуклидов трития и цезия-137, термической и радиационной стойкости	0,13	0,45

Показатель радиационной стойкости образцов полимерного компаунда на основе ОИОС даже при избыточной величине облучения дозой $1 \cdot 10^6$ Гр не превышает нормативные требования для битумного компаунда.

Значения скорости выщелачивания цезия-137 для полимерного компаунда без термического и радиационного воздействий уже в первые сутки испытания находились в диапазонах от $1,0 \cdot 10^{-5}$ до $8,0 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут). После термических испытаний в это же время данный показатель составлял от $1,0 \cdot 10^{-4}$ до $1,0 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут), а после радиационного воздействия — превышал $1,5 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут). Все диапазоны значений скорости выщелачивания цезия-137 как до, так и после термического и радиационного воздействий соответствовали требованиям НП-019-15 [3].

Значения скорости выщелачивания трития для полимерного компаунда без термического и радиационного воздействий достигли нормативных по НП-019-15 [3] на седьмые сутки испытания и находились в диапазонах от $9,6 \cdot 10^{-5}$ до $9,9 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут). После термических испытаний этот показатель уже в первые сутки находился в пределах нормативных значений и составлял от $3,53 \cdot 10^{-3}$ до $4,05 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут), а после радиационного воздействия — от $2,34 \cdot 10^{-3}$ до $6,25 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут).

Значения характеристик погрешности измерений и нормативов оперативного контроля для всех разработанных методик приведены в табл. 2.

Таким образом, НПК-Сергиево-Посадским филиалом ФГУП «РАДОН», выполнена разработка методического обеспечения контроля соответствия показателям качества полимерного компаунда с включенными ОИОС, полученного с использованием опытно-промышленной установки.

Были разработаны следующие методики:

- МИ-206-2022 Методика измерений. Измерение содержания свободной жидкости в ионообменной смоле;

- МИ-207-2022 Методика измерений. Определение показателей качества полимерного компаунда. Определение термической и радиационной стойкости полимерного компаунда, полученного при кондиционировании ионообменных смол, по показателю механической прочности (предела прочности при сжатии);
- МИ-208-2022 Методика измерений. Определение показателей качества полимерного компаунда. Определение радиационной стойкости полимерного компаунда, полученного при кондиционировании ионообменных смол, по показателю изменения объема;
- МИ-209-2022 Методика измерений. Определение показателей качества полимерного компаунда. Определение водостойчивости (скорости выщелачивания радионуклидов трития и цезия-137), термической и радиационной стойкости полимерного компаунда, полученного при кондиционировании ионообменных смол.

Выполнен набор статистических данных, произведен расчет величин погрешностей и аттестация разработанных методик. Аттестацию проводила метрологическая служба ФГУП «РАДОН», аккредитованная в области обеспечения единства измерений на проведение работ (оказание услуг) по аттестации методик (методов) измерений, уникальный номер в реестре аккредитованных лиц RA.RU.311520.

Аттестация проведена по результатам теоретических и экспериментальных исследований по разработанным программам аттестации. Выполнены работы по внесению методик в федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

Значения показателей качества полимерного компаунда, полученные при наборе статистических данных, говорят о его соответствии нормативным требованиям по показателям качества и критериям приемлемости для захоронения.

Литература

1. Осташкина Е. Е., Савкин А. Е., Слостенников Ю. Т. Опытнo-промышленное кондиционирование отработавших ионообменных смол // Международная конференция МАГАТЭ по обращению с радиоактивными отходами «Solutions for a Sustainable Future». Австрия, Вена, 1–5 ноября 2021 г.

2. Осташкина Е. Е., Савкин А. Е., Слостенников Ю. Т., Суменко А. В. Опытнo-промышленное кондиционирование отработавших ионообменных смол // Сборник докладов четвертого научно-технического семинара «Проблемы переработки и кондиционирования радиоактивных отходов». — Санкт-Петербург, 14–18 июня 2021 г.

3. НП-019-15. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности.

4. НП-093-14. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения.

5. РБ-155-20. Руководство по безопасности при использовании атомной энергии. Рекомендации по порядку, объему, методам и средствам контроля радиоактивных отходов в целях подтверждения их соответствия критериям приемлемости для захоронения.

6. 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.

7. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания.

Информация об авторах

Осташкина Елизавета Евгеньевна, ведущий инженер-технолог, Научно-производственный комплекс — Сергиево-Посадский филиал федерального государственного унитарного предприятия «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (141335, Московская обл., Сергиево-Посадский городской округ, с. Шеметово, д. 5, тер. «Радон»), e-mail: EEOstashkina@radon.ru.

Савкин Александр Евгеньевич, кандидат технических наук, ведущий инженер-технолог, Научно-производственный комплекс — Сергиево-Посадский филиал федерального государственного унитарного предприятия «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (141335, Московская обл., Сергиево-Посадский городской округ, с. Шеметово, д. 5, тер. «Радон»), e-mail: AESavkin@radon.ru.

Камаева Татьяна Сергеевна, инженер-технолог 1 категории, Научно-производственный комплекс — Сергиево-Посадский филиал федерального государственного унитарного предприятия «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (141335, Московская обл., Сергиево-Посадский городской округ, с. Шеметово, д. 5, тер. «Радон»), e-mail: TSKamaeva@radon.ru.

Кузнецова Нина Михайловна, главный метролог, Научно-производственный комплекс — Сергиево-Посадский филиал федерального государственного унитарного предприятия «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (141335, Московская обл., Сергиево-Посадский городской округ, с. Шеметово, д. 5, тер. «Радон»), e-mail: NiMiKuznetsova@radon.ru.

Библиографическое описание статьи

Осташкина Е. Е., Савкин А. Е., Камаева Т. С., Кузнецова Н. М. Методическое сопровождение контроля соответствия показателям качества полимерного компаунда на основе радиоактивной отработавшей ионообменной смолы // Радиоактивные отходы. 2022. № 4 (21). С. 6–12. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-4-6-12.

METHODOLOGICAL SUPPORT FOR MONITORING COMPLIANCE WITH QUALITY INDICATORS OF A POLYMER COMPOUND BASED ON RADIOACTIVE SPENT RESINS

Ostashkina E. E., Savkin A. E., Kamaeva T. S., Kuznetsova N. M.

Research and Production Complex — Sergiev Posad Branch of the Federal State Unitary Enterprise “Joint Ecological-Technological and Research Center for Disposal of Radioactive Waste and Environmental Protection”, Sergiev Posad, Moscow region, Russia

Article received on October 14, 2022

NPK Sergiev Posad branch of FSUE RADON has developed a methodological support enabling quality control of polymer compounds with inclusions of spent ion-exchange resins produced by a pilot plant. Polymer compound quality indicators calculated based on a statistical data set indicate its compliance with regulatory requirements.

Keywords: radioactive waste, quality indicators, acceptance criteria, polymer compound, spent ion exchange resins, methodological support.

References

1. Ostashkina Ye. Ye., Savkin A. Ye., Slastenikov Yu. T. Opytno-promyshlennoe konditsionirovanie otrabotavshikh ionoobmennyykh smol [Pilot Industrial Conditioning of Spent Ion Exchange Resins]. *Proc. of the IAEA International Conference on Radioactive Waste Management: Solutions for a Sustainable Future*. Austria, Vienna, November 1–5, 2021.
2. Ostashkina Ye. Ye., Savkin A. Ye., Slastenikov Yu. T., Sumenko A. V. Opytno-promyshlennoe konditsionirovanie otrabotavshikh ionoobmennyykh smol [Pilot Industrial Conditioning of Spent Ion Exchange Resins]. *Sbornik dokladov chetvertogo nauchnotekhnicheskogo seminara “Problemy pererabotki i kondicionirovaniya radioaktivnykh otkhodov” [Proc. of the fourth scientific and technical seminar “Problems of Radioactive Waste Processing and Conditioning”]*. Saint-Petersburg, June 14–18, 2021.
3. NP-019-15. *Sbor, pererabotka, khraneniye i konditsionirovaniye zhidkikh radioaktivnykh otkhodov. Trebovaniya bezopasnosti* [Collection, Processing, Storage and Conditioning of Liquid Radioactive Waste. Safety Requirements].
4. NP-093-14. *Federal'nyye normy i pravila v oblasti ispol'zovaniya atomnoy energii. Kriterii priyemlemosti radioaktivnykh otkhodov dlya zakhoroneniya* [Federal Norms and Rules in the Field of Atomic Energy Use. Radioactive Waste Acceptance Criteria for Disposal].
5. RB-155-20. *Rukovodstvo po bezopasnosti pri ispol'zovanii atomnoy energii. Rekomendatsii po porjadku, ob'yemu, metodam i sredstvam kontrolya radioaktivnykh otkhodov v tselyakh podtverzheniya ikh sootvetstviya kriteriyam priyemlemosti dlya zakhoroneniya* [Safety Guidelines for Atomic Energy Use. Recommendations on the Procedure, Scope, Methods and Means of Radioactive Waste Control to Confirm their Compliance with the Acceptance Criteria for Disposal].
6. Ostashkina E. E., Savkin A. E. Radiatsionnaya stoikost' organicheskikh kompaundov dlya otverzheniya zhidkikh radioaktivnykh otkhodov [Radiation resistance of organic compounds for LRW solidification]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste*, 2021, no. 3 (16), pp. 44–50. DOI: 10.25283/2587-9707-2021-3-44-50.
7. GOST R 52126-2003. *Otkhody radioaktivnyye. Opredeleniye khimicheskoy ustoychivosti otverzhennykh vysokoaktivnykh otkhodov metodom dlitel'nogo vyzhelachivaniya* [Radioactive waste. Chemical Stability of Solidified High-level Waste and its Evaluation by the Long-term Leaching Method].

Information about the authors

Ostashkina Elizaveta Evgenyevna, project chief, Research and Production Complex — Sergiev Posad Branch of the Federal State Unitary Enterprise “Joint Ecological-Technological and Research Center for Disposal of

Radioactive Waste and Environmental Protection” (5, Shemetovo village, ter. “RADON”, Sergiev Posad city district, Moscow region, 141335, Russia), e-mail: EEOstashkina@radon.ru.

Savkin Alexander Evgenevich, Ph. D., expert, Research and Production Complex — Sergiev Posad Branch of the Federal State Unitary Enterprise “Joint Ecological-Technological and Research Center for Disposal of Radioactive Waste and Environmental Protection” (5, Shemetovo village, ter. “RADON”, Sergiev Posad city district, Moscow region, 141335, Russia), e-mail: AESavkin@radon.ru.

Kamaeva Tatiana Sergeevna, engineer-technologist of the 1st category, Research and Production Complex — Sergiev Posad Branch of the Federal State Unitary Enterprise “Joint Ecological-Technological and Research Center for Disposal of Radioactive Waste and Environmental Protection” (5, Shemetovo village, ter. “RADON”, Sergiev Posad city district, Moscow region, 141335, Russia), e-mail: TSKamaeva@radon.ru.

Kuznetsova Nina Mikhailovna, Chief Metrologist, Research and Production Complex — Sergiev Posad Branch of the Federal State Unitary Enterprise “Joint Ecological-Technological and Research Center for Disposal of Radioactive Waste and Environmental Protection” (5, Shemetovo village, ter. “RADON”, Sergiev Posad city district, Moscow region, 141335, Russia), e-mail: NiMiKuznetsova@radon.ru.

Bibliographic description

Ostashkina E. E., Savkin A. E., Kamaeva T. S., Kuznetsova N. M. Methodological support for monitoring compliance with quality indicators of a polymer compound based on radioactive spent resins. *Radioactive Waste*, 2022, no. 4 (21), pp. 6–12. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-4-6-12. (In Russian).