

OBRADA ORGANSKOG RADIOAKTIVNOG OTPADA U PROJEKTU DEKOMISIJE

Slavko Dimović, Ilija Plećaš, Institut za Nuklearne Nauke "Vinča", Beograd

Sadržaj -U radu su dati osnovni principi obrade organskog radioaktivnog otpada, sa aspekta njegovog sadržaja u sveukupnom radioaktivnom otpadu koji se očekuje pri dekomisiji reaktora RA

1. UVOD

U okviru programa "Zelena Vinča" koji započinje ove godine u saradnji sa IAEA i koji ima za cilj konačno rešavanje brojnih ekoloških problema vezanih za istraživački Reaktor RA, njegovog istrošenog goriva, kao i rešavanje problema privremenog stokirališta Rao materijala u okviru INN Vinča, očekuju se veće količine Rao materijala od kojih se jedan deo odnosi na organske materijale (ulja, rastvarači, smole i sredstva za dekontaminaciju). Iz tog razloga razmatrane su tehnologije obrade organskih Rao materijala koje se očekuju i koje su opisane u stručnoj literaturi. [1,2,3,4].

2. KARAKTERIZACIJA OTPADA

2.1. ČVRST ORGANSKI OTPAD

Organski otpad niskog nivoa aktivnosti nastaje u operacijama na nuklearnom reaktoru, proizvodnji goriva, "reprosesingu", istraživačkim centrima i uključuje:

- PVC i PE vreće i pokrivke
- Zaštitna odela napravljena od različite plastike, gume, tekstila, papira i kože
- Materijale za pakovanje koji sadrže papir, karton, drvo i plastiku
- Materijale za čišćenje kao sto su krpe, tkanine, filteri

Nivo radioaktivnosti ovakvog otpada je nizak. Radionuklidi od značaja su ^{60}Co i ^{137}Cs ; ostali β/γ emiteri imaju vreme poluraspada godinu dana ili manje te ne predstavljaju opasnost po životnu sredinu. Čvrsti organski otpad može sadržati ^3H i ^{14}C i može zahtevati poseban tretman zbog prisustva navedenih radionuklida.

Ostali radionuklidi koji se ređe mogu naći su ^{58}Mn , ^{58}Co , ^{59}Fe , ^{65}Zn , ^{90}Sr , ^{134}Cs , ^{95}Nb .

Organski otpad srednjeg nivoa aktivnosti ima isti sadržaj kao i predhodni, ali veći nivo radioaktivnosti. Generiše se u procesu "reprosesinga" pri uran/plutonium separaciji, proizvodnji goriva. Glavni zagađivači su uranijum i plutonium, manje količina americijuma, neptunijuma i kirijuma, obično u obliku njihovih oksida i nitrata, ali i sulfata i oksalata. Ovi zagađivači su uglavnom α emiteri, te ovaj otpad zahteva visoke standarde zaštite i bezbednosti u svim fazama njegovog upravljanja. Kako ovaj otpad u osnovi ne sadrži β/γ emitere, poznat je pod imenom plutonium-kontaminirani materijal (PCM) ili TRU otpad.

2.2. TEČNI ORGANSKI OTPAD

Ulja. Istrošena radioaktivna ulja nastala u nuklearnim elektranama čine sredstva za podmazivanje toplotnih transportnih pumpi, hidraulične tečnosti i turbinska ulja. Ona su obično niskog nivoa aktivnosti sa malim sadržajem β/γ emitera. Kako je glavni izvor kontaminacije kontakt sa primarnim reaktorskim hladnjakom, ovaj otpad sadrži izvesne količine vode u zavisnosti od tipa nuklearnog reaktora. Ukljanjanje izvesne količine tricijuma iz toplotnog transportnog sistema teške vode može proizvesti otpad srednjeg nivoa aktivnosti preko kontaminacije ulja vakum pumpi gasovitim tricijumom.[5,6]

Rastvarači "reprosesing" procesa. Najviše primenjivani rastvarač u "reprosesing" procesu je tributil fosfat (TBP). Za vreme ekstrakcije rastvaračem TBP je razblažen, obično sa zasićenim ugljovodonicima male molarne mase, dodekanom ili smešom parafina. Iako su TBP i njegovi razblaživači relativno stabilni tokom upotrebe, podložni su razgradnji hidrolizom i radiolizom. Ta pojava negativno utiče na ekstrakcione performanse. Posle procesa reciliranja TBP se tretira kao otpad srednjeg nivoa aktivnosti. Ovaj otpad obično sadrži uranijum, plutonium, i fisione produkte kao što su cirkonijum i nobijum.

Otpad suvog hemijskog čišćenja. Dekontaminacija ogrtača, plastičnih odela, creva za disanje i zaštitnih guma suvim hemiskim čišćenjem stvara otpad niske aktivnosti koji sadrži rastvarače (perhloretilen ili Freon 112), deterdžente, mulj.

Tečnosti za dekontaminaciju. Različite organske tečnosti su našle primenu u procesu dekontaminacije. Toluen, ugljen tetrahlorid, aceton, alkohol, trihloretan samo su neki od njih. Vodeni rastvori organskih kiselina (npr. limunska kiselina, pikolinska kiselina, etilen-diamin tetra sirćetna kiselina EDTA) su predmet posebne obrade.

3. STRATEGIJA UPRAVLJANJA OTPADOM

Primarni cilj upravljanja radioaktivnim otpadom je njegovo imobilisanje radi sprečavanja migracije radionuklida putem "razblaživanja i disperzije" u životnu sredinu van kontrolisane oblasti privremenog ili konačnog odlagališta.

Apsolutno "zadržavanje" radionuklida nije moguće, disperzija radionuklida u podzemne vode može ipak biti minimizirano konceptom multibarijera. Ovo uključuje:

- 1) Prevođenje radionuklida prisutnih u otpadu u nerastvornu formu
- 2) Imobilizacijom otpada u matriks, pri čemu se proizvodi čvrsta forma koja sprečava pokretljivost radionuklida
- 3) Pakovanje čvrste otpadne forme u kontejnere, koji imaju zadatak sprečavanja prodiranja vode
- 4) Popunjavanje praznina između kontejnera sa

materijalima koji zadržavaju vodu, kao što je npr. bentonit

- 5) Nalaženje lokacije za odlaganje u duboke geološke formacije

Smeša aktinida i organskog otpada može dovesti do radiolize čiji su proizvodi organsko-aktinidni kompleksi koji su rastvorljiviji u vodi nego početna neorganska aktinidna jedinjenja. Ovo ukazuje na neophodnost prevođenja tečne forme u čvrsti matriks. U alkalnoj sredini, aktinidna jedinjenja su nerastvorljiva. Pa ipak, radiolizom plastičnih i celulozних materijala, koja čine čvrsti organski radioaktivni otpad, može doći do formiranja neorganskih kiselina (kao što su HCl od PVC-a i H₂SO₄ od sumpora i gume) i organskih kiselina (kao što su ftalna, sirćetna, mravlja) koje mogu rastvoriti aktinidna jedinjenja. Zbog svega toga, nekad je neophodna koverzija organskog Rao kontaminiranog α emiterima u neorgansku formu pre imobilizacije i odlaganja. Ovo uvećava potrebu za insineracijom kao metodom tretiranja organskog Rao materijala

4. POSTUPCI TRETIRANJA I IMOBILIZACIJE

Razvijene su različite tehnike kondicioniranja radioaktivnog organskog otpada. Neke su u fazi pilot postrojenja a neke su duboke implementirane u mnogim zemljama. Neki postupci tretiranja su primenljivi i za tečan i za čvrst organski Rao a neki su specifični. Nijedan postupak nema apsolutnu prednost, mada je insineracija[5] atraktivna zbog njene aplikabilnosti i na tečan i na čvrst organski Rao, njegovu laku sagorljivost i veliku redukciju zapremine koja se može postići ovom metodom. U zavisnosti od nivoa aktivnosti i sadržaja radionuklida sama insineracija organskog Rao može zahtevati imobilizaciju nastalog pepela. Takođe, zbog postojanja korozivnih sagorljivih produkata, insinerator mora posedovati uređaj za prečišćavanje gasova.

Kriterijumi koji se mogu uzimati u obzir pri izboru procesa tretiranja organskog Rao uključuju troškove stokiranja/odlaganja, željenu redukciju zapremine, kompleksnost tehnologije i opreme, nivo razvijene primenljivosti, zakonske propise.

4.1. POSTUPCI OBRADJE ČVRSTOG ORGANSKOG OTPADA

Insineracija. Različiti tipovi insineratora nalaze primenu širom sveta. Većina insineratora se može klasifikovati kao tip sa viškom vazduha i tip sa manjkom ili pirolitički tip. U prvom insineratoru vrši se sagorevanje otpada u višku vazduha, i ovaj tip isineratora se koristi za sagorevanje velike zapremine otpada uglavnom niske aktivnosti. Velika kalorična vrednost organskog otpada i velika potražnja za kiseonikom mogu dovesti do energičnog i turbulentnog sagorevanja. Ovo može pokrenuti čestice prašine iz pepela i neorganske materije koje služe kao punioci plastike. Naslage konačno razdvojenog materijala mogu dovesti do povećane radioaktivnosti unutar samog insineratora. Upotrebom pirolitičkog ili insineratora sa osiromašenim vazduhom ovaj problem se prevazilazi, i zbog toga se ovi insineratori koriste za spaljivanje otpada kontaminiranog plutonijumom (PCM) srednjeg nivoa aktivnosti.

Ostali specijalni tipovi procesa sagorevanja kao što su insineratori čiji je krajnji proizvod šljaka, peći za formiranje

stakla, kiselinska digestija mogu se koristiti za obradu organskog radioaktivnog otpada.

Kompaktiranje i pakovanje Čvrsti organski radioaktivni otpad se često kompaktira i pakuje za stokiranje i konačno odlaganje. Ukoliko se kompaktiranje vrši presama sile 150-500 kN može se postići redukcioni faktor zapemine 4, ali ako koristimo superkompaktore sile 12 000-15 000 kN postizemo redukcioni faktor zapremine .

Sečenje i imobilizacija U ovoj tehnici čvrsti organski otpad se seče na fragmente tipične velične 5 x 5 mm . Ovo znatno olakšava formiranje homogene otpadne smeše i obezbeđuje formu koja se može imobilisati na takav način da fragmenti budu enkapsulirani u imobilizacionom medijumu. Sečenje i imobilizacija u cementu se preporučuje za PCM otpad. Ovo je jednostavna opcija i proizvodi nezapaljivu formu. Reducioni faktor zapremine koji se postiže sečenjem je ~ 2. Tehnika je preporučljiva za otpad koji ne sadrži aktinide, a nepogoduje ukoliko je rastvorljivost organo-aktinidnih kompleksa visoka. Sečenjem, može nastati određena količina prašine i pokretljivih čestica. Ovo se tretira kao generisanje sekundarnog organskog otpada, te ceo postupak obrade zahteva povećanje troškova

Proces mokre oksidacije Proces mokre oksidacije je razvijen u Japanu za razlaganje organskog radioaktivnog otpada niskog nivoa aktivnosti kontaminiranog ¹³⁷Cs, ⁵⁴Mn i ⁶⁰Co. Proces predstavlja oksidaciju isešenog otpada , dva časa, na temperaturi od 230°C i pritisku od 4.1 MPa u prisustvu uglja kao katalizatora i kiseonika. Otpad se prevodi u ugljen-dioksid i vodu. Ostatak tečnosti u rektoru se evaporira i solidifikuje cementom. Reducioni zapreminski faktor je ~ 4. Varijanta istoimenog procesa je razvijena za uništavanje rastvarača "reprosesing" procesa, na temperaturi od 100°C i atmosferskom pritisku, koristeći ugallj kao katalizator i vodonik peroksid.

4.2. POSTUPCI OBRADJE TEČNOG RADIOAKTIVNOG OTPADA

Insineracija Insineracija tečnog organskog Rao obezbeđuje odličnu redukciju zapremine, pogotovo ako se tečni otpad direktno unosi u insinerator. U zavisnosti od nivoa aktivnosti rezidualnog pepela, primenjivaće se imobilizacija pogodnim matriksom i/ili direktno stokiranje ili odlaganje. [6]

Proces kiselinske digestije Kod ovog postupka organski Rao koristi ključalu koncentrovanu sumpornu kiselinu i azotnu kao oksidaciono sredstvo za prevođenje otpada u CO₂ i H₂O. Kiselinska digestija je našla primenu pri otežanom procesu insineracije određenog otpada ili kada su tečnosti

Absorcija organskog tečnog otpada Absorbovanje tečnog organskog Rao je jednostavan proces prevodjenja tečne u čvrstu formu. Ukoliko postoji višak količine absorbera proces mešanja nije neophodan. Mnogi absorcionni materijali su dostupni od jednostavnih kao npr. piljevina do kompleksnih kao što su npr. alkil stiren polimeri. Upotrebom absorbenata za solidifikaciju tečnog organskog Rao nastaju različite forme od suvih do želatinastih čestica. Forme nemaju kompresivnu snagu već samo sprečavaju disperziju čestica. limitirane isparljivosti.

Cementna solidifikacija tečnog organskog Rao Primena samog Portland cementa za solidifikaciju tečnog organskog Rao nije naročito efikasna. Obično, samo oko 12 vol% ulja

može biti inkorporirano u cement, a da forma bude suva ima prihvatljiv otpor na kompresiju. Upotrebom sredstava za olakšavanje kvašenja kao dodatka cementu značajno se može povećati količina solidifikovanog otpada. Smeša cementa i emulzirajućih sredstava znatno unapređuje solidifikaciju organskog tečnog otpada, pogotovo ako je otpad višefazan, npr. ulje/voda/rastvarač

Adsorpcija i cementna solidifikacija tečnog organskog Rao U ovom pristupu organski tečni Rao, umesto da bude emulgovan, adsorbovan je do suve čvrste forme koja će biti inkorporirana u cementni matriks. Takva forma može sadržati i do 56 vol% organskog otpada.

4.3. POSTUPCI OBRADJE SPECIFIČNOG TEČNOG ORGANSKOG OTPADA

Ulja kontaminirana tricijumom se neefikasno direktno solidifikuju cementom zbog migracije tricijuma u životnu sredinu. Najprikladnije rešenje je da prvo izvršimo adsorpciju ulja na pogodnom absorbentu, izbegavajući mešanje i potencijalno izlaganje zračenju, a zatim izvršimo pakovanje u adekvatne kontejnere.

Otpad od suvog hemijskog čišćenja predstavlja smešu rastvarača, deterdženata, vode i mulja različitog sastava., čiji je nivo aktivnosti nizak. Rastvarač se reciklira predestilacijom, a talog spaljuje u insineratoru. Ako insineracija nije moguća, otpad se može solidifikovati cementom u absorbovanom obliku na vermikulitu ili nekom drugom pogodnom absorbentu. Direktna imobilizacija nije moguća, jer tragovi rastvarača i deterdženata ometaju proces očvršćavanja cementa.

Alkalna hidroliza je proces hemijske obrade razvijen za uništavanje TBP u smeši TBP/razblaživač ostavljajući razblaživač pogodnom obliku za ponovnu upotrebu. Proces zahteva predpranje TBP/razblaživača natrijum karbonatom. Time se uklanja uranijum koji bi izazvao precipitaciju i emulgovanje. Hidroliza se izvodi zagrevanjem smeše TBP/razblaživač sa 50% rastvorom Na_2CO_3 na 125°C - 130°C .

Fazna separacija je razvijena kao predtretman destrukcije ili odlaganja TBP i razblaživača. Ovo se postiže tretiranjem smeše TBP/razblaživača fosfornom kiselinom na sobnoj temperaturi. TBP se kvantitativno topi i taloži u fosfornoj kiselini formirajući jedinjenje između $3\text{TBP} \times \text{H}_3\text{PO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{TBP} \times 4\text{H}_3\text{PO}_4$ formule. Skoro svi produkti degradacije i radioaktivni kontaminanti se nalaze u TBP talogu, koji može biti spaljen u insineratoru ili recikliran.

5. OSOBINE KONDICIONIRANOG ORGANSKOG OTPADA

Cilj kondicioniranja organskog radioaktivnog otpada je dobijanje otpadne forme koja će zadovoljiti zakonske i tehničke propise u pogledu redukcije migracije radionuklida u životnu sredinu za vreme privremenog i konačnog odlaganja. Izabrani odnos otpad/matriks mora proizvesti takvu otpadnu formu koja ima zadovoljavajuću fizičku-hemijsku stabilnost u uslovima stokiranja ili konačnog odlaganja na principu multi barijera.

Fizička stabilnost sprečava prevremenu dezintegraciju otpadne forme a samim tim i migraciju radionuklida u životnu sredinu. Fizička stabilnost otpadne forme se obično

definiše sledećim parametrima: mehanička otpornost, prisustvo šuplina i pukotina, otpornost na kvašenje i na ciklus mržnjenje/topljenje, otpornost na toplotu i požar

Kondicionirani otpad mora posedovati odgovarajuću hemijsku otpornost na agense koji mogu izazvati oslobađanje radionuklida. Hemijska stabilnost je određena sledećim svojstvima: odsustvo slobodne vode, otpornost na procurivanje, otpornost na koroziju, otpornost na dejstvo mikroorganizama, razvijanje gasa, otpornost na radijaciju.

6. ZAKLJUČAK

Na osnovu svih gore navedenih činjenica može se očekivati da pri procesu dekomisije istraživačkog reaktora RA može doći do stvaranja kako čvrstih tako i tečnih Rao materijala organskog porekla. Očekuje se pre svega da to budu: ulja, rastvarači i sredstva za dekontaminaciju, koji će se nakon preporučenog tretiranja, uglavnom hemijskim putem, prevesti u čvrst nerastvoran oblik cementnim postupkom, i tako biti pripremljen za konačno odlaganje na budućem odlagalištu za radioaktivni otpad

7. LITERATURA

- [1] International Atomic Energy Agency, Options of the Treatment and Solidification of Organic Radioactive Waste, Technical Report Series No. 294, IAEA, Vienna (1989).
- [2] International Atomic Energy Agency, Treatment of Low and Intermediate Level Solid Radioactive Waste, Technical Reports Series No. 223, IAEA, Vienna (1983)
- [3] International Atomic Energy Agency, Treatment of Spent Ion-Exchange Resins for Storage and Disposal, Technical Reports Series No. 254, IAEA, Vienna (1985).
- [4] International Atomic Energy Agency, Decontamination of Nuclear Facilities to Permit Operation, Inspection, Maintenance, Modification of Plant Decommissioning, Technical Reports Series No. 249, IAEA, Vienna (1985).
- [5] B.L. Perkins, Incineration Facilities for Treatment of Radioactive Wastes: A Review, Rep. LA 62262, Los Alamos Natl. Lab., NM (1976)
- [6] International Atomic Energy Agency, Treatment of Low- and Intermediate-Level radioactive Wastes, Technical Reports Series No 236, IAEA, Vienna (1984)

Abstract -This paper describes methods of treatment of organic radioactive waste in the aspect of its integral part of radioactive waste which will arise during decommissioning process of nuclear power reactor RA.

TREATMENT OF ORGANIC RADIOACTIVE WASTE IN DECOMMISSIONING PROJECT

Slavko Dimović, Ilija Plećaš