ТЕХНОЛОГИЯ ОЧИСТКИ ФУГАТА ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ УРАНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ

А. П. Варлаков¹, А. В. Германов¹, М. А. Маряхин¹, Д. С. Волгин¹,
Г. А. Варлакова¹, Г. О. Светашев², М. Б. Богатов²

¹АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А. А. Бочвара» (АО «ВНИИНМ»), Москва

²АО «Производственное объединение «Электрохимический завод» (АО «ПО ЭХЗ»), г. Зеленогорск Красноярского края

Статья поступила в редакцию 5 июня 2020 г.

В статье описана технология очистки фугата, образующегося после переработки технологических урансодержащих растворов, полученных в процессе производственной деятельности АО «ПО ЭХЗ». Представлены этапы испытаний технологии на лабораторном стенде, по результатам которых определен оптимальный вариант принципиальной схемы переработки фугата.

Ключевые слова: фугат, технологические урансодержащие растворы, очистка высокосолевого раствора, радиоактивные отходы.

В результате производственной деятельности АО «ПО ЭХЗ» образуются технологические урансодержащие растворы (ТУР) от промывки оборудования и дезактивации производственных помещений. С целью возврата урана в разделительное производство ТУР подвергаются переработке [1]: проводится глубокое извлечение урана и получение на выходе кислых растворов с минимальной концентрацией урана в пределах 1–2 мг/дм³.

В результате нейтрализации кислых растворов и разделения пульпы на центрифуге образуется твердый осадок и фугат. По радиационным показателям фугат не относится к жидким радиоактивным отходам (ЖРО), но значения концентраций химических веществ превышают установленные в [2] требования к составу воды, сбрасываемой в городские очистные сооружения.

В связи с этим необходимо найти комплексное решение задачи по очистке фугата как от радионуклидов, так и от химических примесей с перспективой сброса очищенной воды в хозяйственно-бытовую канализацию. В настоящей статье показаны результаты разработки технологии очистки фугата и ее испытания на лабораторном стенде в АО «ВНИИНМ» с использованием реального фугата АО «ПО ЭХЗ».

Свойства объекта испытаний

Фугат представляет собой многокомпонентный высокосолевого водный раствор. Для испытаний на стенде использовался фугат из разных партий, который содержал осадок в среднем до 10% объема. Суммарная удельная активность радионуклидов урана и тория в осадке не превышала 3000 Бк/кг. Химический состав

растворенных компонентов в осветленной части фугата, средние значения в масс. %: NO_3^- — 72,4; Ca^{2+} — 22; K^+ — 2,2; Na^+ — 1,2; NH_4^+ — 1,1; SO_4^{2-} — 0,9; прочие — 0,2.

Значения концентраций компонентов в фугате превышали нормативы содержания химических веществ в воде [2] по следующим показателям:

- взвешенные частицы в 45 раз (более 10 г/л);
- NH_4^+ в 12 раз (0,7 г/л);
- NO_3^- в 955 раз (43 г/л);
- SO_4^{2-} в 12 раз (0,6 г/л);
- минерализация в 47 раз (47 г/л).

Лабораторный стенд для очистки высокосолевых растворов

Технологию очистки фугата разработали с использованием комбинации общепромышленных методов очистки воды, которые широко применяются и для очистки ЖРО [3, 4]. В результате анализа вариантов очистки фугата разработали принципиальную схему процесса очистки, включающую стадии отделения осадка, выпаривания, мембранного и ионообменного обессоливания и сушки. Для испытания технологии очистки фугата создали лабораторный стенд для очистки высокосолевых растворов (рис. 1) и провели его испытания на модельных растворах.

Рис. 1. Вид лабораторного стенда для испытания технологии очистки фугата

Лабораторный стенд состоял из блочных установок малой производительности (рис. 2), которые представляют основные стадии очистки фугата и обеспечивают следующие операции:

- корректировку химического состава с целью изменения pH, коагуляции, флокуляции;
- отделение механических примесей в проточном осветлителе;
- доочистку от механических примесей фильтрацией;
- отделение воды и концентрирование солей дистилляцией;

Рис. 2. Состав лабораторного стенда для испытания технологии очистки фугата: блок предварительной очистки (а), блок ионообменной доочистки (б), блок выпаривания и сушки (в) три ступени блока очистки конденсата обратным осмосом (г, д, е)

- сушку кубового остатка до сухих солей;
- доочистку конденсата и концентрирование примесей двухступенчатым обратным осмосом;
- доочистку конденсата ионообменным способом.

На лабораторном стенде возможно проведение испытаний потенциальных вариантов очистки фугата из ряда комбинаций стадии разделения солей и воды дистилляцией, стадий очистки конденсата мембранными и ионообменными методами до нормативов сброса воды в хозяйственно-бытовую канализацию.

Испытания технологии очистки фугата

При испытаниях на лабораторном стенде в экспериментальных режимах переработали около 1 м³ фугата, определили технологические параметры и условия работоспособности технологии на каждой стадии.

На стадии отделения осадка расход флокулянта Praestol BC 655 составил 5—10 мг на 1 г сухого осадка. В процессе осветления фугата в отстойнике поток пульпы сгущенного осадка составил не менее 25 % входящего потока. На двух насыпных фильтрах с загрузкой крупного (0,8—2 мм) и мелкого (0,3—0,8 мм) песка провели финишную фильтрацию фугата перед выпариванием.

Эффективная очистка дистилляцией достигалась в интервале значений pH раствора 6,5–7 и относительном давлении над раствором на уровне от –0,025 до –0,07 МПа. При pH ниже 6,5 в конденсате возрастало содержание продуктов коррозии, а при pH выше 7,5 — аммония, который являлся основным загрязнителем конденсата.

Испытания показали, что на стадии доочистки конденсата на одной ступени обессоливания обратным осмосом значения показателей в очищенной воде соответствовали нормативам сброса в хозяйственно-бытовую канализацию. При очистке обратным осмосом показатель pH конденсата поддерживали в интервале 5,5–6. На ступени концентрирования примесей высоконапорным обратным осмосом объем концентрата сократили до 1–2 % объема конденсата. Концентрат после обратного осмоса возвращали на выпаривание.

На стадии концентрирования кубового остатка выпариванием определили предельную степень концентрирования. Для этого при различных значениях температуры и давления получили кубовый остаток с наибольшей плотностью: 1,6 г/см³ — при температуре кипения раствора 87 °С и относительном давлении –0,07 МПа; 1,75 г/см³ — при температуре кипения раствора 120 °С и относительном давлении –0,025 МПа.

На следующей стадии сушкой при температуре 190–200 °С получили сухой солевой остаток (рис. 3). При сушке объем кубового осадка плотностью 1,6–1,7 г/см³ снизился на 10–15 %. При переработке фугата до сухих солей общий объем отходов сократился в 20 раз.

Рис. 3. Сухой солевой остаток фугата, полученный на стадии отверждения кубового остатка сушкой

Цементный компаунд с заключенным в нем солевым остатком является экологически предпочтительной формой отходов — негорючей и инертной по отношению к воздействиям окружающей среды. Поэтому на заключительной стадии была исследована возможность получения монолитного инертного продукта путем цементирования кубового остатка фугата плотностью 1,6–1,7 г/см³. Получены образцы цементного компаунда (рис. 4) с использованием портландцемента ЦЕМ I 42,5 Б (ПЦ500Д0) при отношении кубовый остаток/цемент равном 1,5. Наполнение цементного компаунда по солям составило 42 масс. %. Образцы сохраняли форму на воздухе. Объем цементного компаунда относительно кубового остатка увеличился в 1,4 раза, а по отношению к сухой соли — в 1,5 раза.

Рис. 4. Вид образцов цементного компаунда, приготовленного на основе кубового остатка при отношении кубовый остаток/цемент равном 1,5

Принципиальная схема процесса переработки фугата

В результате испытаний определили количество и последовательность основных технологических стадий переработки фугата. Принципиальная схема процесса переработки фугата (рис. 5) включает стадии:

- предварительная очистка фугата от осадка с применением флокулянта, при этом обратный поток пульпы на центрифугу должен составлять не менее 25 % входящего потока;
- фильтрация осветленной части фугата через песчаные насыпные фильтры и коррекция pH фильтрата до значений 6,5–7;
- выпаривание фугата (при относительном давлении до –0,07 МПа) до плотности кубового остатка 1,4 г/см³;
- доочистка конденсата на одной ступени низконапорного обратного осмоса до нормативов сброса очищенной воды в хозяйственно-бытовую канализацию, концентрирование примесей в концентрате ступени высоконапорного обратного осмоса до 2 % объема конденсата и возврат концентрата на выпаривание;

Рис. 5. Принципиальная схема переработки фугата

- упаривание кубового остатка до плотности 1,6—1,7 г/см³;
- термическая сушка кубового остатка до сухих солей с загрузкой в герметичные металлические бочки.

В соответствии с [5] отходы химических производств, содержащие нитрат кальция, относятся к IV классу опасности. В качестве пункта локализации солевого остатка, помещенного в герметичную тару (металлические бочки), рассматривается пункт приповерхностного хранения траншейного типа.

С осадком, отделенным на первой стадии, обращаются в соответствии с [1].

Заключение

Разработана комплексная технология очистки фугата от радионуклидов и химических примесей, включающая стадии полного удаления осадка, отделения воды и концентрирования солей дистилляцией, сушку кубового остатка до сухих солей, доочистку конденсата на одной ступени обессоливания обратным осмосом. При испытаниях технологии на лабораторном

стенде с использованием реального фугата АО «ПО ЭХЗ» показатели в очищенной воде соответствовали нормативам сброса в хозяйственно-бытовую канализацию. Были определены технологические параметры стадий очистки фугата, на основании которых разработана принципиальная технологическая и аппаратурная схема опытно-промышленной установки переработки фугата производительностью 4 м³/ч.

На основании полученных результатов было разработано техническое задание на проектирование опытно-промышленной установки переработки фугата АО «ПО ЭХЗ». Определены тип и параметры основного оборудования: проточный осветлитель объемом 10 м³, вакуумная выпарная установка (две линии по 1400 кг/ч), установка очистки конденсата и концентрирования загрязнений обратным осмосом (до 4 м³/ч), вальцовая сушилка кубового остатка (до 500 кг/ч). В результате переработки фугата по разработанной технологии будут образовываться твердые промышленные отходы в виде сухих солей и отработанных фильтрационных материалов.

Литература

1. Меркулов С. А., Париуткин С. В., Светашев Г. О. Переработка урансодержащих технологических растворов и технологии обращения с очень низкоактивными радиоактивными отходами, образующимися в АО «ПО ЭХЗ» // Радиоактивные отходы. 2019. № 4(9). С. 101–105. DOI: 10.25283/2587-9707-2019-4-101-105.
2. Постановление Правительства Российской Федерации от 29.07.2013 № 644 «Об утверждении Правил холодного водоснабжения и водоотведения и о внесении изменений в некоторые акты Правительства Российской Федерации».
3. Слюнчев О. М., Бобров П. А., Акинцев А. С., Зубриловский Е. Н. Опыт использования баромембранных процессов для очистки жидких радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. 2018. № 1 (2). С. 42–53.
4. Материалы обоснования лицензии на осуществление деятельности в области использования атомной энергии «Обращение с радиоактивными отходами на публичном акционерном обществе «Новосибирский завод химконцентратов» [Оф. сайт Новосибирска]. URL: https://novosibirsk.ru/upload/iblock/b55/protokol-obshchestv-slush-nzkhk-_yao.pdf (дата обращения 22 апреля 2020 г.).
5. Приказ Росприроднадзора от 22.05.2017 № 242 «Об утверждении федерального классификационного каталога отходов».

Информация об авторах

Варлаков Андрей Петрович, доктор технических наук, директор отделения, АО «ВНИИНМ» (123098, Москва, ул. Рогова, 5а), e-mail: APVarlakov@bochvar.ru.

Германов Александр Владимирович, кандидат технических наук, начальник отдела, АО «ВНИИНМ» (123098, Москва, ул. Рогова, 5а), e-mail: AVGermanov@bochvar.ru.

Маряхин Михаил Андреевич, ведущий эксперт, АО «ВНИИНМ» (123098, Москва, ул. Рогова, 5а), e-mail: mmar82@mail.ru.

Волгин Денис Сергеевич, ведущий эксперт, АО «ВНИИНМ» (123098, Москва, ул. Рогова, 5а), e-mail: dvolgin2004@gmail.com.

Варлакова Галина Андреевна, кандидат технических наук, главный специалист, АО «ВНИИНМ» (123098, Москва, ул. Рогова, 5а), e-mail: GAVarlakova@bochvar.ru.

Светашев Геннадий Олегович, начальник цеха регенерации, АО «ПО ЭХЗ» (663690, Красноярский край, г. Зеленогорск, ул. Первая Промышленная, д. 1), e-mail: bogatovMB@ecp.ru.

Богатов Максим Борисович, инженер-технолог 1 категории цеха регенерации, АО «ПО ЭХЗ» (663690, Красноярский край, г. Зеленогорск, ул. Первая Промышленная, д. 1), e-mail: bogatovMB@ecp.ru.

Библиографическое описание статьи

Варлаков А. П., Германов А. В., Маряхин М. А., Волгин Д. С., Варлакова Г. А., Светашев Г. О., Богатов М. Б. Технология очистки фугата от переработки технологических урансодержащих растворов // Радиоактивные отходы. 2020. № 3 (12). С. 87–92. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-3-87-92.

PURIFICATION METHOD FOR FILTRATE FROM THE TREATMENT OF PROCESS URANIUM-CONTAINING SOLUTIONS

Varlakov A. P.¹, Germanov A. V.¹, Mariakhin M. A.¹, Volgin D. S.¹,
Varlakova G. A.¹, Svetashev G. O.², Bogatov M. B.²

¹Joint Stock Company “A.A. Bochvar High-technology Research Institute of Inorganic Materials” (JSC “VNIINM”),
Moscow, Russia

²Joint Stock Company “Production Association “Electrochemical plant” (JSC “PA ECP”), Zelenogorsk,
Krasnoyarsk Region, Russia

Article received on June 5, 2020

The article describes the purification method for filtrate generated from the treatment of process uranium-containing solutions that resulted from production activities at JSC "PA ECP". The paper presents the stages of the testing performed at a laboratory stand that enabled to identify an optimal concept flowchart for filtrate treatment.

Keywords: filtrate, technological uranium-containing solutions, purification of high-salt solutions, radioactive waste.

References

1. Merkulov S. A., Parshutkin S. V., Svetashev G. O. Pererabotka uransoderzhashchikh tekhnologicheskikh rastvorov i tekhnologii obrashcheniya s ochen' nizkoaktivnymi radioaktivnymi otkhodami, obrazuyushchimisya v AO "PO EKHZ" [Processing of uranium-bearing process solutions and handling technologies for very low-level radioactive waste generated at JSC "PA ECP"]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste*, 2019, no. 4 (9), pp. 101–105. DOI: 10.25283/2587-9707-2019-4-101-105.
2. Postanovlenie Pravitel'stva Rossiyskoy Federatsii ot 29.07.2013 № 644 "Ob utverzhdenii Pravil kholodnogo vodosnabzheniya i vodootvedeniya i o vnesenii izmeneniy v nekotorye akty Pravitel'stva Rossiyskoy Federatsii" [Resolution of the Government of the Russian Federation of July 29, 2013 № 644 "On approval of the rules for cold water supply and sanitation and on amendments to certain acts of the Government of the Russian Federation"].
3. Slyunchhev O. M., Bobrov P. A., Akintsev A. S., Zubrilovskiy E. N. Opyt ispol'zovaniya baromembrannykh protsessov dlya ochistki zhidkikh radioaktivnykh otkhodov [Experience Gained in Baro-Membrane Process Application for Liquid Radwaste Treatment]. *Radioaktivnye otkhody — Radioactive Waste*, 2018, no. 1 (2), pp. 42–53.
4. Materialy obosnovaniya litsenzii na osushchestvlenie deyatel'nosti v oblasti ispol'zovaniya atomnoy energii "Obrashchenie s radioaktivnymi otkhodami na publichnom aktsionernom obshchestve "Novosibirskiy zavod khimkontsentratorov" [Substantiation materials for a license to carry out activities in the field of atomic energy use "Radioactive waste management at the Novosibirsk Chemical Concentrates Plant" public joint-stock company] [Official website of Novosibirsk]. URL: https://novo-sibirsk.ru/upload/iblock/b55/protokol-obshchestv-slush-nzkhk-_yao.pdf, April 22, 2020.
5. Ob utverzhdenii federal'nogo klassifikatsionnogo kataloga otkhodov [On approval of the Federal classification catalog of waste]. Order of Rosprirodnadzor, May 22, 2017, no. 242.

Information about the authors

Varlakov Andrey Petrovich, Doctor of Sciences, Director of Department, JSC "VNIINM" (5a, Rogova St., Moscow, 123098, Russia), e-mail: APVarlakov@bochvar.ru.

Germanov Alexander Vladimirovich, PhD, Head of Department, JCS "VNIINM" (5a, Rogova St., Moscow, 123098, Russia), e-mail: AVGermanov@bochvar.ru.

Maryahin Mihail Andreevich, leading expert, JSC "VNIINM" (5a, Rogova St., Moscow, 123098, Russia), e-mail: mmar82@mail.ru.

Volgin Denis Sergeevich, leading expert, JSC "VNIINM" (5a, Rogova St., Moscow, 123098, Russia), e-mail: dvolgin2004@gmail.com.

Varlakova Galina Andreevna, PhD, Main Specialist, JSC "VNIINM" (5a, Rogova St., Moscow, 123098, Russia), e-mail: Varlakova@inbox.ru.

Svetashev Gennady Olegovich, Head of the Regeneration Division, JSC "PA ECP" (1, Pervaya Promyshlennaya St., Zelenogorsk, Krasnoyarsk Region, 663690, Russia), e-mail: bogatovMB@ecp.ru.

Bogatov Maxim Borisovich, engineer-technologist of the 1st category of the Regeneration Division, JSC "PA ECP" (1, Pervaya Promyshlennaya St., Zelenogorsk, Krasnoyarsk Region, 663690, Russia), e-mail: bogatovMB@ecp.ru.

Bibliographic description

Varlakov A. P., Germanov A. V., Mariakhin M. A., Volgin D. S., Varlakova G. A., Svetashev G. O., Bogatov M. B. Purification Method for Filtrate from the Treatment of Process Uranium-Containing Solutions. *Radioactive Waste*, 2020, no. 3(12), pp. 87–92. (In Russian). DOI: 10.25283/2587-9707-2020-3-87-92.