

**Федеральное государственное унитарное предприятие - объединенный
эколого-технологический и научно-исследовательский центр по
обезвреживанию РАО и охране окружающей среды
(ФГУП «РАДОН»)**

На правах рукописи

Савкин Александр Евгеньевич

**Переработка радиоактивных отходов с селективным
извлечением радионуклидов и кондиционирование
отработавших сорбентов**

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора технических наук

Москва 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
Введение.....	5
1. Литературный обзор.....	14
1.1. Источники образования радиоактивных отходов и их классификация.....	14
1.2. Переработка твердых радиоактивных отходов.....	23
1.2.1. Предварительная обработка твердых радиоактивных отходов..	27
1.2.2. Переработка прессуемых отходов.....	28
1.2.3. Переработка горючих отходов.....	34
1.2.4. Переработка металлических твердых радиоактивных отходов	45
1.3. Переработка жидких радиоактивных отходов.....	47
1.3.1. Переработка высокосолевых жидких радиоактивных отходов..	59
1.3.1.1. Цементирование.....	60
1.3.1.2. Битумирование.....	66
1.3.1.3. Глубокое упаривание.....	68
1.3.1.4. Прочие методы отверждения.....	69
1.3.1.5. Селективная очистка концентратов.....	72
1.3.2. Переработка ионообменных смол.....	75
1.4. Выводы по литературному обзору и постановка задачи исследований.....	88
2. Методическая часть.....	93
2.1. Характеристики использованных сорбентов.....	93
2.2. Методы анализов.....	94
2.3. Методика проведения сорбционных экспериментов в статических и динамических условиях.....	94
2.4. Определение погрешности радиометрических измерений.....	95
3. Переработка кубовых остатков АЭС.....	97
3.1. Исследования на имитаторах кубовых остатков АЭС.....	98

3.2.	Проведение испытаний сорбентов на реальных кубовых остатках АЭС.....	102
3.3.	Изучение влияния различных факторов на сорбцию радионуклидов.....	108
3.4.	Исследование процессов выделения радионуклидов коррозионного происхождения.....	109
3.5.	Изучение влияния предварительного окисления на сорбцию радионуклидов цезия из кубовых остатков АЭС и выбор сорбента.....	115
3.6.	Характеристика отходов, образующихся при выделении радионуклидов из кубовых остатков АЭС.....	120
3.7.	Разработка принципиальной технологической схемы переработки кубовых остатков АЭС.....	125
3.8.	Испытание стендовой установки.....	131
3.9.	Испытания опытной установки очистки кубовых остатков.....	133
3.10.	Описание аппаратурно - технологической схемы переработки кубовых остатков Кольской АЭС.....	136
3.11.	Опытная эксплуатация промышленной установки селективной очистки кубовых остатков на Кольской АЭС.....	140
3.12.	Выводы по главе 3.....	158
4.	Переработка солевых пластов, накопленных на АЭС.....	161
4.1.	Лабораторные эксперименты по переработке пластов АЭС.....	161
4.2.	Технико-экономическая оценка переработки пластов АЭС.....	173
4.3.	Выводы по главе 4.....	176
5.	Модернизация схемы обращения с ЖРО ФГУП «РАДОН».....	177
5.1.	Обращение с низкосолевыми жидкими радиоактивными отходами.....	178
5.2.	Обращение с солевыми ЖРО.....	188
5.3.	Технико-экономическая оценка обращения с солевыми ЖРО	196
5.4.	Выводы по главе 5.....	198

6.	Разработка технологии обращения с жидкими радиоактивными отходами ГНЦ РФ – ФЭИ.....	200
6.1.	Селективная очистка ЖРК от радионуклидов цезия.....	201
6.2.	Разработка рецептуры цементированья ЖРК.....	204
6.3.	Разработка технологической схемы установки переработки ЖРК.....	207
6.4.	Разработка технологической схемы переработки ЖРО ФЭИ....	209
6.5.	Выводы по главе 6.....	212
7.	Переработка вторичных ЖРО, образующихся в термических процессах переработки ТРО.....	213
8.	Дезактивация металлических РАО.....	218
8.1.	Выводы по главе 8.....	226
9.	Очистка ЖРО пункта хранения радиоактивных отходов «Саакадзе».....	227
9.1.	Разработка технологической схемы мобильной установки очистки ЖРО.....	228
9.2.	Проведение очистки ЖРО на ПХРО.....	233
9.3.	Выводы по главе 9.....	243
10.	Переработка отработавших ионообменных смол.....	244
10.1.	Отработка технологических параметров методов переработки ИОС.....	244
10.2.	Испытание опытной установки кондиционирования ИОС.....	260
10.3.	Разработка и испытание опытно-промышленной установки.....	269
10.4.	Технология кондиционирования отработавших неорганических сорбентов	279
10.5.	Выводы по главе 10.....	281
	Заключение.....	283
	Список сокращений и условных обозначений.....	285
	Список литературы.....	288

Введение

Успешное развитие атомной отрасли в XXI веке невозможно без решения проблемы обращения с радиоактивными отходами (РАО). В России накоплены РАО активностью около 2000 МКи. В настоящее время разработаны методы и технологии переработки отходов различного уровня активности и агрегатного состояния. На некоторых предприятиях созданы опытно-промышленные и промышленные установки для переработки и кондиционирования отходов.

Большую часть РАО составляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) среднего и низкого уровня активности. В настоящее время основными источниками образования РАО являются: предприятия по переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), АЭС, предприятия по переработке РАО, исследовательские центры, пункты хранения радиоактивных отходов (ПХРО).

В рамках данной работы рассмотрены проблемы обращения с РАО на указанных объектах за исключением радиохимических предприятий в силу специфики последних и ограниченности информации о них.

На АЭС основными жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) являются: кубовые остатки (КО) выпарных установок, солевой плав после глубокой упарки КО, пульпы фильтроматериалов, в основном, отработавших ионообменных смол (ИОС).

Для кондиционирования КО в настоящее время используют преимущественно включение в матричные материалы, что приводит к увеличению объема конечного продукта. Это значительно повышает стоимость обращения с РАО, которая складывается в основном из стоимости переработки и захоронения. Используемый на финской АЭС Ловииса (Loviisa) метод селективной сорбции радионуклидов имеет неоспоримые преимущества по сравнению с включением в матричные материалы по коэффициенту сокращения объема РАО. Однако, данный метод не позволяет очистить КО от всех радионуклидов и получить конечный продукт, пригодный для захоронения.

В КО радионуклиды могут присутствовать в различных формах: ионной, в виде различных органических комплексов, коллоидов и др. Образование органических комплексов радионуклидов обусловлено присутствием в составе КО органических комплексообразующих веществ, используемых для дезактивации оборудования. Радионуклиды, в частности, ^{60}Co , ^{54}Mn , связанные в прочные органические комплексы, практически не удаляются из растворов стандартными методами ионного обмена и осаждения. Очистка КО от указанных радионуклидов может быть осуществлена только после разрушения органических комплексов, например, методами окислительной деструкции.

Используемый на некоторых АЭС метод глубокого упаривания ЖРО действительно позволяет сократить объем РАО в 2 – 4 раза. Однако, получаемый при этом солевой плав не соответствует нормативным требованиям, в первую очередь по скорости выщелачивания радионуклидов. Использование селективного извлечения радионуклидов позволит сократить объем РАО, поступающих на окончательное захоронение.

Значительные количества вторичных ЖРО образуются при термических процессах переработки ТРО. Снижение объемов вторичных ЖРО позволит значительно снизить стоимость обращения с РАО в целом.

При выводе из эксплуатации различных объектов атомной отрасли образуется огромное количество металлических РАО. Разработка методов дезактивации металлических РАО, позволяющих сократить объемы вторичных РАО, является весьма актуальной.

Для переработки отработавших ИОС используют деструктивные и недеструктивные методы. При использовании деструктивных методов (химического растворения, пиролиза и др.) образуется значительное количество вторичных ЖРО. При использовании недеструктивных методов, например, цементирования, происходит увеличение объема конечного продукта. Использование новых методов переработки отработавших ИОС и других сорбционных материалов позволит снизить нагрузку на окружающую среду и уменьшить стоимость обращения.

Типичным представителем предприятия по переработке РАО является ФГУП «РАДОН», при эксплуатации установок которого образуются ЖРО различного солевого и радионуклидного состава.

Использование методов селективного извлечения радионуклидов из низкосолевых ЖРО ФГУП «РАДОН» позволит значительно сократить затраты на их переработку.

Высокосолевые ЖРО ФГУП «РАДОН» перерабатывают методами цементирования и остекловывания. При остекловывании образуются вторичные ЖРО (скрубберные растворы системы газоочистки) в объеме, сравнимом с объемом исходных ЖРО. Использование новых технологий позволит существенно снизить капитальные и эксплуатационные затраты на обращение с ЖРО.

Характерным представителем исследовательских ядерных центров является ГНЦ РФ ФЭИ (г. Обнинск). При эксплуатации установок данного предприятия образуются ЖРО сложного химического и радионуклидного состава. После глубокой упарки ЖРО основная часть радионуклидов концентрируется в жидком радиоактивном концентрате (ЖРК) с солесодержанием около 500 г/дм^3 и объемной активностью до $3,7 \times 10^8 \text{ Бк/дм}^3$. Использование селективного извлечения радионуклидов из ЖРК с последующим цементированием очищенного раствора позволит снизить стоимость переработки и значительно уменьшить дозовые нагрузки на персонал.

На пунктах хранения радиоактивных отходов в странах бывшего Советского Союза ЖРО хранятся в емкостях, срок эксплуатации которых истекает в ближайшие годы. На некоторых из них имеются ЖРО с узким спектром радионуклидов и низким солесодержанием. Для них может быть применена идеальная система переработки ЖРО, которая позволяет выделять только радионуклиды, а всю очищенную воду с содержащимися в ней неактивными компонентами сбрасывать в окружающую среду.

Таким образом, разработка методов селективного извлечения радионуклидов из ЖРО различного химического состава и уровня активности, а также кондиционирования ИОС и других сорбционных

материалов является весьма актуальной, т.к. позволит значительно уменьшить объем отвержденных РАО, повысить их безопасность при долговременном хранении и снизить стоимость захоронения РАО.

Цель работы – разработка методов селективного извлечения радионуклидов при переработке ТРО и ЖРО среднего и низкого уровня активности, а также способов кондиционирования отработавших ионообменных смол и неорганических сорбентов как основы создания новых эффективных технологий переработки и кондиционирования ЖРО и ТРО.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- определить и систематизировать основные сорбционно-селективные характеристики различных сорбентов по отношению к радионуклидам цезия, кобальта, марганца и др. при сорбции из высокосолевых ЖРО различного состава;

- разработать методы селективного осаждения радионуклидов цезия, кобальта, марганца и др. из ЖРО различного состава и определить оптимальные условия их проведения;

- изучить влияние органических веществ на процессы сорбции и соосаждения радионуклидов цезия, кобальта, марганца и др. из высокосолевых ЖРО;

- разработать методы окислительной деструкции органических веществ в составе высокосолевых ЖРО с последующим выделением радионуклидов цезия, кобальта, марганца и др. сорбционными или осадительными методами;

- разработать методы переработки солевых пластов, накопленных на АЭС России;

- изучить возможность использования селективной сорбции радионуклидов радия и других дочерних продуктов распада урана из низкосолевых ЖРО для переработки и кондиционирования накопленных ЖРО в ПХРО;

- разработать методы селективного выделения радионуклидов из вторичных ЖРО, образующихся при остекловывании высокосолевых ЖРО и термической переработке ТРО, а также из растворов после дезактивации металлических РАО;

- разработать методы кондиционирования отработавших ионообменных смол и неорганических сорбентов с использованием полимерного связующего;

- провести технико-экономическую оценку разработанных методов переработки ЖРО различного химического состава и уровня активности и кондиционирования отработавших ИОС и неорганических сорбентов.

Научная новизна работы:

– впервые количественно определены сорбционно-селективные характеристики различных сорбентов при сорбции радионуклидов цезия из высокосолевых ЖРО, содержащих органические комплексообразующие вещества;

– разработаны методы селективного осаждения радионуклидов цезия, кобальта, марганца и др. из высокосолевых ЖРО и определены оптимальные условия их проведения;

– впервые изучено влияние органических веществ на процессы сорбции и соосаждения радионуклидов цезия, кобальта, марганца и др. из высокосолевых ЖРО;

– изучен процесс окислительной деструкции органических веществ в высокосолевых ЖРО методом озонирования;

– впервые изучен механизм негативного влияния хромат-ионов на извлечение радионуклидов кобальта из кубовых остатков АЭС и предложен метод устранения этого влияния;

– исследованы методы переработки солевых пластов АЭС с использованием селективного извлечения радионуклидов и определены основные технологические параметры их проведения;

– впервые изучено набухание высушенных ионообменных смол и

измерено давление набухания;

– изучен процесс кондиционирования отработавших ионообменных смол путем включения в полимерный компаунд на основе эпоксидных смол непосредственно в контейнере для захоронения и определены основные технологические параметры.

Теоретическая и практическая значимость работы

Проведенные исследования легли в основу целого ряда технологий переработки различных РАО среднего и низкого уровня активности. Проведены успешные лабораторные, стендовые, опытно-промышленные и пусконаладочные испытания разработанных технологий для переработки ЖРО ФГУП «РАДОН», ЖРО ГНЦ РФ ФЭИ, ЖРО и ТРО АЭС России и Казахстана.

Разработана технология переработки ЖРО ГНЦ РФ ФЭИ с использованием селективной сорбции радионуклидов цезия при цементировании, позволившая проводить процесс с однозонной планировкой оборудования и сократить объем кондиционированных РАО за счет замены контейнеров НЗК на КМЗ.

Разработана технология окислительно-сорбционной очистки кубовых остатков АЭС, позволившая достичь коэффициента сокращения объема радиоактивных отходов 80 - 100.

Разработана технология ультразвуковой дезактивации металлических РАО с селективным извлечением радионуклидов из промывной воды, позволившая значительно сократить объемы вторичных РАО.

Разработана технология селективной очистки ЖРО от радия и дочерних продуктов распада урана, что уменьшило образование кондиционированных РАО в 4 – 5 раз по сравнению с осадительной технологией очистки ЖРО от радионуклидов.

Разработанная технология кондиционирования отработавших ионообменных смол непосредственно в контейнере для захоронения методами обезвоживания и включения в полимерный компаунд позволила

получить конечный продукт, соответствующий требованиям НП-019 и НП-093 в объеме в 4 – 5 раз меньшем, чем при цементировании.

Разработана методика определения давления набухания высушенных ИОС, что позволило установить возможность разрушения целостности контейнера при захоронении высушенных ИОС.

На защиту выносятся:

- совокупность экспериментальных результатов по определению сорбционно-селективных характеристик различных сорбционных материалов для выделения радионуклидов цезия из высокосолевых ЖРО;
- методы селективного осаждения радионуклидов цезия, кобальта, марганца и др. из высокосолевых ЖРО и определение оптимальных условий их проведения;
- результаты по изучению влияния органических веществ и хромат-ионов на процессы сорбции радионуклидов цезия и соосаждения радионуклидов цезия, кобальта, марганца и др. из высокосолевых ЖРО;
- результаты изучения методов окислительной деструкции органических веществ в составе высокосолевых ЖРО с последующим выделением радионуклидов цезия, кобальта, марганца и др. сорбционными или осадительными методами;
- результаты испытаний стендовой, опытной и промышленной установок переработки кубовых остатков АЭС;
- результаты лабораторных, стендовых и опытно-промышленных испытаний технологий переработки ЖРО ФГУП «РАДОН», ЖРО ГНЦ РФ ФЭИ, ПХРО (Саакадзе, Грузия);
- результаты разработки методов переработки вторичных ЖРО, образующихся при термической переработке ТРО и дезактивации металлических РАО;
- результаты кондиционирования отработавших ионообменных смол и неорганических сорбентов путем включения в полимерный компаунд на основе эпоксидных смол;
- технико-экономическая оценка разработанных методов

переработки ЖРО и ТРО различного химического состава и уровня активности.

Методология и методы исследования

Был использован широкий комплекс современных методов исследования, включающий определение физико-химических свойств исследованных РАО методами атомно-абсорбционной спектрометрии, пламенной фотометрии, ионной хроматографии и определение радионуклидного состава методами α , β , γ - спектрометрии. Исследование сорбционных свойств по отношению к радионуклидам проведены на модельных и реальных ЖРО в статических и динамических условиях.

Степень достоверности результатов

Подтверждается их воспроизводимостью, применением различных физико-химических аттестованных методик измерения, представлением и обсуждением результатов работы на различных международных и российских конференциях, публикациями в научных журналах.

Степень разработанности темы

Разработанная технология окислительно-сорбционной очистки кубовых остатков АЭС от радионуклидов позволила запустить в эксплуатацию промышленную установку Кольской АЭС, на которой к 2022 г. получено 3,4 тыс. т солей, не относящихся к радиоактивным отходам.

Проведенные исследования позволили разработать и изготовить установку переработки ЖРО ГНЦ РФ ФЭИ с использованием селективной сорбции радионуклидов цезия при цементировании.

По результатам работы запущена в эксплуатацию установка ультразвуковой дезактивации металлических РАО с селективным извлечением радионуклидов из промывной воды на Балаковской АЭС.

Разработанная технология позволила модернизировать с целью сокращения вторичных РАО установку очистки низкосолевых ЖРО ФГУП «РАДОН», на которой перерабатывают до 5 тыс. м³/год ЖРО.

По результатам работы на созданной установке селективной сорбции радионуклидов радия и других дочерних продуктов распада урана очищено и сброшено на грунт 50 м³ ЖРО на ПХРО, Грузия, Саакадзе.

На разработанной установке кондиционирования отработавших ионообменных смол путем включения в полимерный компаунд непосредственно в контейнере для захоронения переработано 23 м³ реальных смол.

Личный вклад автора

Автор в течение 30 лет принимал непосредственное участие в исследованиях, проводимых на ФГУП «РАДОН», а также в их практической реализации на шести АЭС России, БН-350 (Актау, Казахстан), филиале №1 СевРАО (губа Андреева), ПХРО (Саакадзе, Грузия).

Апробация работы

Результаты работы представлены на Второй (г. Димитровград, 1997), Третьей (г. С. Петербург, 2000), Четвертой (г. Озерск, 2003), Пятой (г. Дубна, 2006), Шестой (г. Дубна, 2009), Седьмой (г. Димитровград, 2012), Девятой (г. С. Петербург, 2018), Десятой (г. С. Петербург, 2022) Российских конференциях по радиохимии, International Conference on Nuclear Waste Management (Tucson, Phoenix, 1999 -2014), на Второй (2020), Четвёртой (2022) международной научно-практической конференции ФГУП «РАДОН», International conference on radioactive waste management. Solution for a Sustainable on future. IAEA (2021), МНТК-2018 «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики» и др.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 20 печатных работ, из них в индексируемых в международных базах данных изданиях - 7, в рецензируемых изданиях - 5, в научных журналах - 8, представлено 34 доклада на 25 международных конференциях, из них за последние 5 лет – 5, и 15 докладов на 8 всероссийских научных мероприятиях, из них за последние 5 лет - 8, получено 7 патентов РФ.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 10 глав, выводов, списка литературы из 223 наименований. Работа изложена на 309 страницах печатного текста, включает 70 рисунков и 82 таблицы.

1 Литературный обзор

1.1 Источники образования радиоактивных отходов и их классификация

К радиоактивным отходам (РАО) относятся не подлежащие дальнейшему использованию вещества и материалы, в которых содержание радионуклидов превышает уровни, установленные нормативными актами.

Имеются два основных пути образования РАО - работа оружейно-ядерного комплекса и мирное использование атомной энергии [1 - 3]. Источниками РАО являются следующие производства и операции:

- добыча и переработка радиоактивных руд, производство ядерного топлива;
- эксплуатация атомных электростанций;
- переработка облученного ядерного топлива;
- производство оружейных материалов;
- эксплуатация и снятие с эксплуатации кораблей и судов с транспортными ядерными энергетическими установками;
- проведение научно-исследовательских работ с использованием радиоактивных веществ и делящихся материалов;
- применение радионуклидов в медицине, науке и технике;
- подземные ядерные взрывы.

Общие объемы радиоактивных отходов [4], образующихся в ядерно-топливном цикле, представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Образование отходов на стадиях ЯТЦ

Стадии ЯТЦ	Образующиеся отходы	
	Категория отходов	Объем, м ³ /год на 1 ГВт
Добыча и обработка руды	Урановые хвосты и низкоактивные отходы	254—300 м ³ на 1 т U ₃ O ₈
Конверсия	Низкоактивные	33-112
Обогащение	Низкоактивные	39
Изготовление топлива	Низкоактивные	3-9
Эксплуатация реактора	Низкоактивные	86-130
	Среднеактивные	22-33
Промежуточное хранение топлива и перевод на сухое хранение	Низкоактивные	2
	Среднеактивные	0,2
Переработка топлива с удалением отходов(замкнутый ЯТЦ)	Низкоактивные	70-95
	Среднеактивные	20-32
	Высокоактивные	3-4
Капсулирование и окончательное удаление топлива (открытый ЯТЦ)	Низкоактивные	0,01 м ³ /т
	Среднеактивные	0,2 м ³ /т
	Высокоактивные	1,5 м ³ /т
Вывод из эксплуатации:		
установок по конверсии	Низкоактивные	92
установок по обогащению	Низкоактивные	5
линий по производству ТВС	Низкоактивные	6
реактора	Низкоактивные	175-230
	Среднеактивные	9
установок по переработке топлива и остекловыванию отходов	Низкоактивные	5
	Среднеактивные	0,8

Как видно, большую часть отходов составляют отходы среднего и низкого уровня активности. Как было указано выше, ЯТЦ является не единственной сферой, где образуются радиоактивные отходы. Но в связи со сворачиванием военных программ в мире ЯТЦ в настоящее время является основным источником образования радиоактивных отходов, причем, как

было указано, большую часть радиоактивных отходов составляют средне- и низкоактивные отходы. Кроме этого также необходимо учитывать образование отходов при использовании радиоактивных отходов в различных отраслях народного хозяйства.

Применяются различные подходы к классификации радиоактивных отходов. В качестве разделительных критериев классификаторов могут использоваться определённые количественные показатели: удельной активности, мощности дозы, радиотоксичности. Другие, качественные критерии могут относиться к происхождению РАО, их агрегатному состоянию, типу излучения и периоду полураспада, способам переработки.

Классификаторы РАО необходимы для:

- организации системы радиологической защиты персонала,
- выбора методов переработки РАО,
- выбора методов долгосрочной изоляции РАО.

Действующая в России система классификации РАО по удельной активности [6, 9, 12] представлена в таблице 1.2.

Таблица 1.2 - Классификатор жидких и твердых РАО [223]

Категория отходов	Удельная активность, кБк/кг			
	Тритий	бета-излучающие радионуклиды (исключая тритий)	альфа-излучающие радионуклиды (исключая трансурановые)	Трансурановые радионуклиды
Твердые отходы				
Очень низкоактивные	до 10^7	до 10^3	до 10^2	до 10^1
Низкоактивные	от 10^7 до 10^8	от 10^3 до 10^4	от 10^2 до 10^3	от 10^1 до 10^2

Продолжение таблицы 1.2

Категория отходов	Удельная активность, кБк/кг			
	Тритий		Тритий	
Среднеактивные	от 10^8 до 10^{11}	от 10^4 до 10^7	от 10^3 до 10^6	от 10^2 до 10^5
Высокоактивные	более 10^{11}	более 10^7	более 10^6	более 10^5
Жидкие отходы				
Низкоактивные	до 10^4	до 10^3	до 10^2	до 10^1
Среднеактивные	от 10^4 до 10^8	от 10^3 до 10^7	от 10^2 до 10^6	от 10^1 до 10^5
Высокоактивные	более 10^8	более 10^7	более 10^6	более 10^5

Здесь применяется давно установившееся деление РАО на три категории. МАГАТЭ рекомендует применять классификатор [5 - 8]. Эта классификация определяет способ изоляции РАО (приповерхностная, на промежуточной глубине, глубокая геологическая) в зависимости от удельной активности и срока жизни нуклидов. На рисунке 1.1 показан пример применения классификатора МАГАТЭ. Индексы И1-И8 относятся к источникам излучения. Так, И2 – это источники ^{192}Ir с активностью около 5 ТБк, применяемые в медицине, а И6 – источники ^{137}Cs или ^{90}Sr с активностью порядка 1 ПБк, применяемые в облучательных установках, радиоизотопных приборах или РИТЭГах.

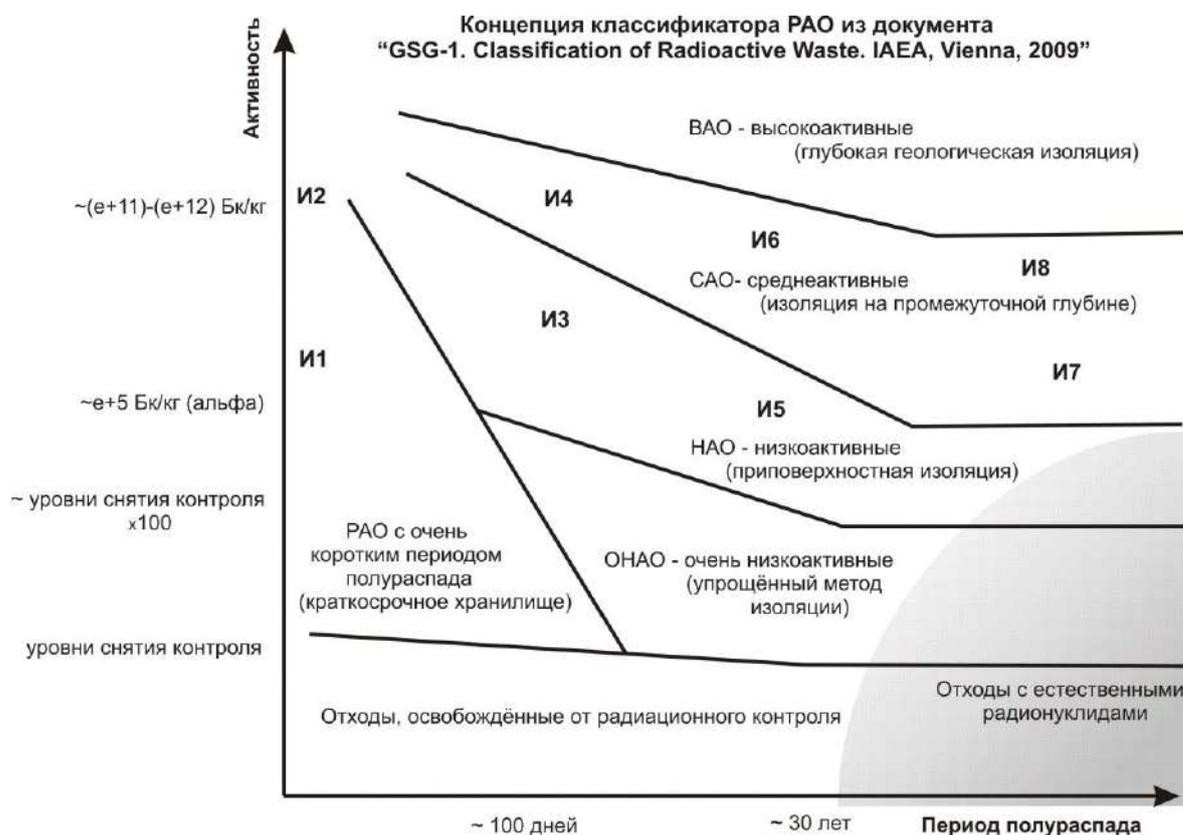


Рисунок 1.1 - Пример применения классификатора МАГАТЭ

Нижеприведённый классификатор определён документом [20] и относится к удаляемым РАО. Численные показатели означают порядок величины удельной активности нуклидов в РАО, например, «14» означает 10^{14} Бк/кг.

Класс 1 твердые, отвержденные жидкие

высокоактивные

более 14 - для тритийсодержащих;

более 10 - для β -нуклидов (за исключением трития);

более 9 - для содержащих α -нуклиды (за исключением трансурановых);

более 8 - для содержащих трансурановые радионуклиды;

Подлежат изоляции в пунктах глубинного захоронения с предварительной выдержкой в целях снижения их тепловыделения.

Класс 2 твердые, отвержденные жидкие, ИИИ 1 и 2 категорий

опасности, видов:

ВЫСОКОАКТИВНЫЕ

более 14 - для тритийсодержащих;

более 10 - для β -нуклидов (за исключением трития);

более 9 - для содержащих α -нуклиды (за исключением трансураниевых);

более 8 - для содержащих трансураниевые радионуклиды;

среднеактивные долгоживущие более 30 лет

от 11 до 14 - для тритийсодержащих радиоактивных отходов;

от 7 до 10 - для содержащих β -нуклиды (за исключением трития);

от 6 до 9 - для содержащих α -нуклиды (за исключением трансураниевых);

от 5 до 8 - для содержащих трансураниевые радионуклиды;

Подлежат изоляции в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов без предварительной выдержки в целях снижения их тепловыделения.

Класс 3 твердые, отвержденные жидкие, ИИИ 3 категории опасности**среднеактивные**

от 11 до 14 - для тритийсодержащих радиоактивных отходов;

от 7 до 10 - для содержащих β -нуклиды (за исключением трития);

от 6 до 9 - для содержащих α -нуклиды (за исключением трансураниевых);

от 5 до 8 - для содержащих трансураниевые радионуклиды;

низкоактивные долгоживущие более 30 лет

от 10 до 11 - для тритийсодержащих радиоактивных отходов;

от 6 до 7 - для содержащих β -нуклиды (за исключением трития);

от 5 до 6 - для содержащих α -нуклиды (за исключением трансураниевых);

от 4 до 5 - для содержащих трансураниевые радионуклиды;

Подлежат изоляции в пунктах приповерхностного захоронения на

глубине до 100 метров.

Класс 4 твердые, отвержденные жидкие, ИИИ 4 и 5 категорий опасности, видов:

низкоактивные

от 10 до 11 - для тритийсодержащих радиоактивных отходов;

от 6 до 7 - для содержащих β -нуклиды (за исключением трития);

от 5 до 6 - для содержащих α -нуклиды (за исключением трансурановых);

от 4 до 5 - для содержащих трансурановые радионуклиды;

очень низкоактивные

до 10 - для тритийсодержащих радиоактивных отходов;

до 6 - для содержащих β -нуклиды (за исключением трития);

до 5 - для содержащих α -нуклиды (за исключением трансурановых);

до 4 - для содержащих трансурановые радионуклиды;

Подлежат изоляции в пунктах приповерхностного захоронения, размещаемых на одном уровне с поверхностью земли.

Класс 5 жидкие органические и неорганические жидкости, пульпы, шламы, видов

среднеактивные

от 7 до 11 - для тритийсодержащих радиоактивных отходов;

от 6 до 10 - для содержащих β -нуклиды (за исключением трития);

от 5 до 9 - для содержащих α -нуклиды (за исключением трансурановых);

от 4 до 8 - для содержащих трансурановые радионуклиды;

низкоактивные

до 7 - для тритийсодержащих радиоактивных отходов;

до 6 - для содержащих β -нуклиды (за исключением трития);

до 5 - для содержащих α -нуклиды (за исключением трансурановых);

до 4 - для содержащих трансурановые радионуклиды;

Подлежат изоляции в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов, сооруженных и эксплуатируемых на день до вступления в силу Федерального закона «Об обращении с радиоактивными отходами» № 190-ФЗ.

Класс 6 РАО, образующиеся при добыче и переработке урановых руд, а также при осуществлении не связанных с использованием атомной энергии видов деятельности по добыче и переработке минерального и органического сырья с повышенным содержанием природных радионуклидов;

Подлежат изоляции в пунктах приповерхностного захоронения радиоактивных отходов.

Отнесение РАО к одной из категорий по методу их захоронения должно приниматься во внимание на всех стадиях – от сбора до приготовления кондиционированных форм. Но при выборе или разработке методов обращения с РАО для конкретных объектов важно учитывать, что для различных источников образования РАО их состав может существенно отличаться. В таблице 1.3 приведены данные об источниках образования РАО и соответствующих видах отходов.

Таблица 1.3 - Источники и типы низко- и среднеактивных отходов

	Типы отходов												
	Твердые РАО					Жидкие РАО							
Источник РАО	Горючие	Не горючие	Прессуе- мые	Не прессу- емые	Фильтры	ИОС	Шламы	Кубовые остатки	Специальные водные растворы	Масла	Другие жидкости	Мембраны	Биологи- ческие
ВЭ	•	•	•	•	•	•			•				
НИР	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•
ЯТЦ	•	•	•	•			•	•					
Производство	•	•	•	•	•	•	•						
Обогащение U	•	•	•	•			•			•	•	•	
Про-во топлива	•	•	•	•			•	•		•			
АЭС	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	
ОЯТ	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		
Хранение ОЯТ	•	•	•	•	•	•	•			•			
ВЭ	•	•	•	•		•			•	•	•		
Вне ЯТЦ	•		•	•							•		•
Фармацевтика	•			•							•		•
НИИ	•		•	•		•					•		•
Промышленность	•			•		•							

Представленная классификация условна. Она позволяет разделить РАО на основные виды и способы обращения с ними. В дальнейшем будут представлены основные способы обращения с РАО с учётом их специфики. Отдельно рассматриваются методы технологической обработки твердых и жидких РАО.

1.2 Переработка твердых радиоактивных отходов

Снижение объёма отходов важно для уменьшения стоимости кондиционирования, транспортирования и хранения/ захоронения. Существует большое количество методов снижения объема. Выбор наиболее подходящего зависит от природы отходов, предварительной сортировки, критериев последующего хранения и др.

Предмет переработки РАО – изменение характеристик отходов. Цель – повысить безопасность, сделать РАО более совместимыми с окружающей средой с минимальными финансовыми затратами. Критерии выбора метода переработки РАО от образования до окончательного захоронения должны включать критерии транспортирования, промежуточного хранения, уменьшения объема, свойства кондиционированного продукта и др. В ходе переработки объем отходов может изменяться, а может не изменяться в зависимости от концепции переработки. Возможно, необходима предварительная обработка отходов. Выбор способа переработки должен включать национальные нормативы на форму отходов для хранения и захоронения, удельную стоимость хранения, стоимость собственно переработки [223]. Следует учитывать, что в процессе переработки некоторые отходы могут быть очищены до уровней, позволяющих их ограниченное и неограниченное использование или перевод в другой класс отходов, в том числе промышленных отходов. Эти возможности нужно рассматривать как способы снижения объема перерабатываемых отходов.

Морфология ТРО весьма разнообразна, начиная со спецодежды и заканчивая биологическими отходами. Возможные схемы обращения с ТРО в зависимости от их вида (прессуемые, горючие, металл) представлены на рисунках 1.2 – 1.4.

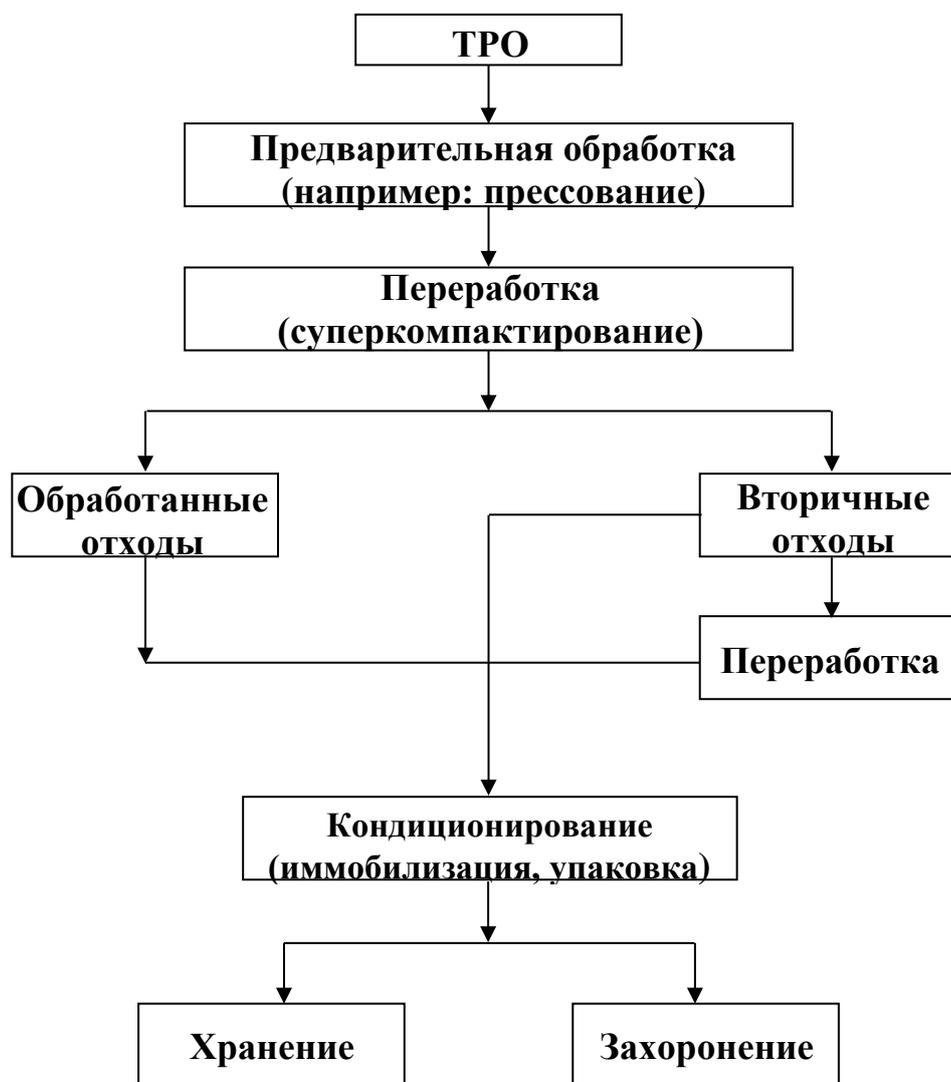


Рисунок 1.2 - Схема обращения со снижением объема РАО

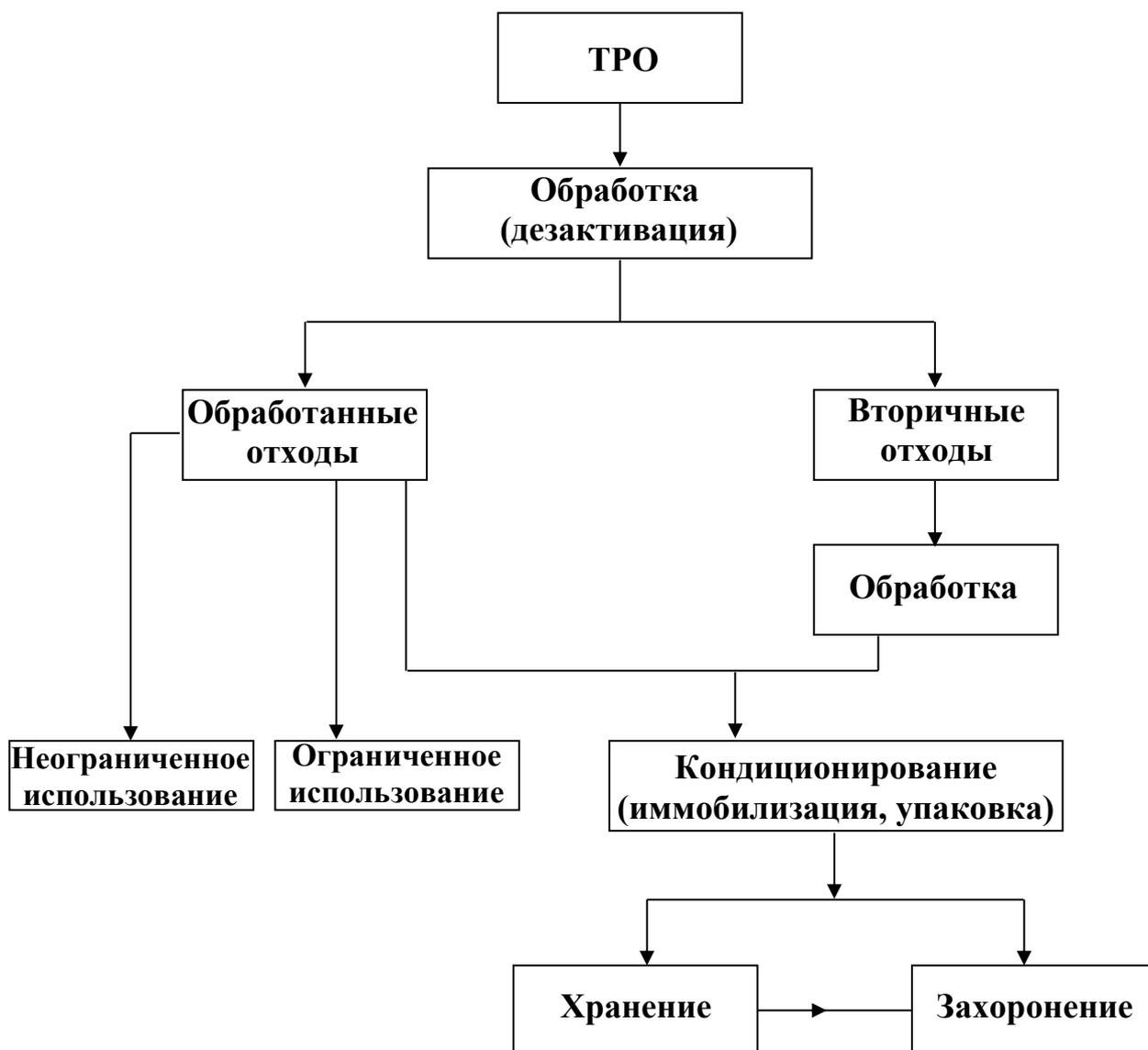


Рисунок 1.3 - Схема обращения с выделением радионуклидов из РАО

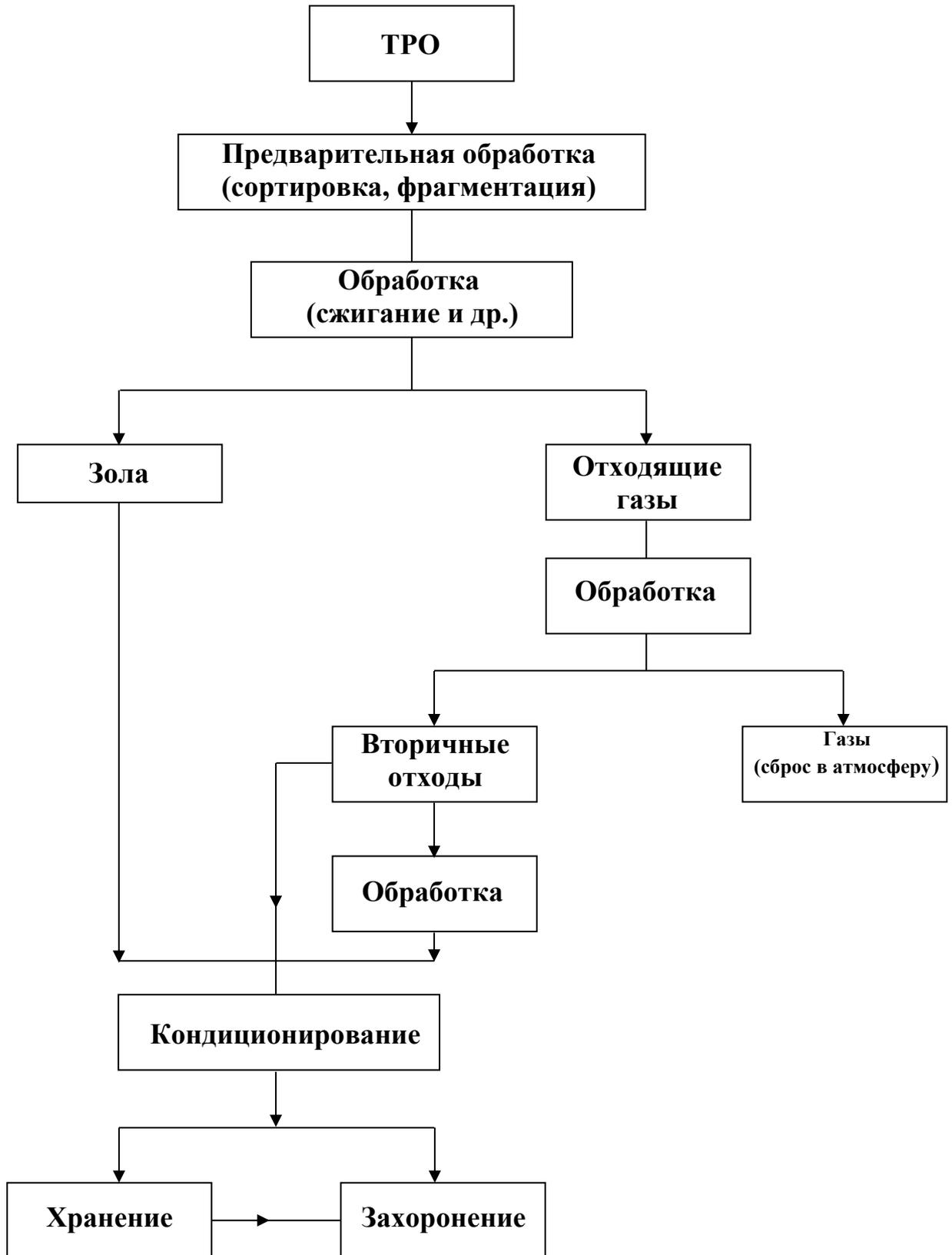


Рисунок 1.4 - Схема обращения с изменением состава отходов

Рассмотрим отдельные общие для этих схем этапы обработки ТРО.

1.2.1 Предварительная обработка твердых радиоактивных отходов

Предварительная обработка – это процесс, который предшествует стадии переработки или кондиционирования отходов [223]. Цель предварительной обработки:

- перевод в форму, необходимую для дальнейшей переработки или кондиционирования;
- повышение эффективности или снижение стоимости последующей переработки или кондиционирования;
- повышение безопасности.

С технической точки зрения одно и то же оборудование может применяться на стадиях переработки и предварительной обработки в зависимости от принятой схемы обращения с ТРО. Например, измельчение можно рассматривать как переработку перед размещением отходов в упаковку и как предварительную обработку перед сжиганием. Прессование с низким усилием можно применять для переработки низкоактивных прессуемых отходов (НАО), и оно становится стадией предварительной обработки при последующем суперпрессовании [223].

Механическая обработка

Широкий спектр отходов подвергается механической обработке с целью уменьшения объема или геометрических размеров. Это и НАО и отходы, загрязненные α -нуклидами. Для среднеактивных отходов (САО), как правило, требуется дистанционное управление. Для горючих отходов после механической обработки производят переработку на термических установках (сжигание и др.) для достижения максимального сокращения объема отходов.

Как правило, первым этапом механической обработки является стадия уменьшения размера. Для уменьшения размеров используют:

- разборку;

- резку (фрагментацию);
- измельчение.

Разборку и резку проводят в сортировочных боксах. При этом применяют различные виды инструментов: разные пилы, резаки (газовые, плазменные), пневматические и гидравлические ножницы и др. На рисунке 1.5 показана рабочая камера для сортировки и фрагментации РАО на опытном заводе ФГУП «РАДОН».

Измельчение РАО используют для придания однородности и уменьшения объема отходов. Измельчители используют в комбинации с прессами или установками сжигания, а также перед прямым размещением отходов в контейнерах.



Рисунок 1.5 - Узел сортировки и фрагментации РАО
ФГУП «РАДОН»

1.2.2 Переработка прессуемых отходов

Прессы, используемые для уменьшения объема отходов сжатием, разделяют по усилию. Прессы с низким усилием создают усилие до 10 МН. Их используют для прессования пластмасс, бумаги, резиновых

изделий, ветоши и спецодежды. При снятии усилия отходы могут увеличиваться в объеме до закрытия бочки крышкой. Для устранения этого явления:

- смешивают эластичные материалы с другими отходами;
- размещают эластичные материалы в нижней трети бочки и сверху покрывают другими отходами;
- уменьшают усилие;
- усиливают крышку рамкой и др.

Как правило, компактирование с помощью прессов с низким усилием производят в бочках. Коэффициент уменьшения объема в зависимости от морфологии отходов составляет от 2 до 5. При этом достигается плотность от 400 до 800 кг/м³.

Иногда прессование отходов производят совместно с первичной упаковкой, в качестве которой используют 100 – литровые металлические бочки. Такие установки используют в России (Сергиев Посад, Обнинск). Внешний вид установки в Обнинске представлен на рисунке 1.6. Пресс низкого давления и суперкомпактор показаны на рисунке 1.7.

Прессы, создающие усилие более 10 МН, называют суперкомпакторами. Для переработки с их использованием отходы поступают в сертифицированных контейнерах (бочках). Бочки подвергают прессованию, затем полученные «блины» размещают в других контейнерах большего размера (200 - литровые бочки, металлические или железобетонные контейнеры) и включают в цементный компаунд. На суперкомпакторах перерабатывают все сухие отходы, включая пластмассы, бумагу, ветошь, спецодежду, а также такие отходы как металл, стекло, дерево, мелкое оборудование, золу и грунты. Плотность полученного продукта составляет 90 % от теоретической. В зависимости от состава отходов плотность достигает 1000 – 3500 кг/м³.

Общим ограничением для перерабатываемых на установках прессования отходов является наличие пирофорных, взрывчатых веществ и повышенная влажность.

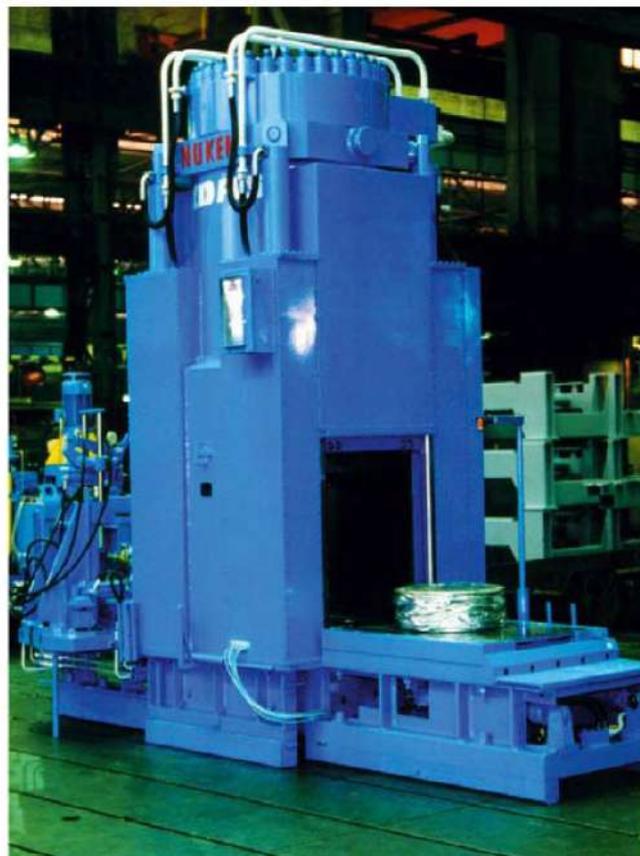
Перечень установок суперпрессования, которые эксплуатируются в странах – членах МАГАТЭ, представлен в таблице 1.4 [7].



Рисунок 1.6 - Внешний вид установки прессования в Обнинске



а)



б)

а) – суперкомпактор (Балаковская АЭС), б) – пресс низкого давления (Калининская АЭС)

Рисунок 1.7 - Внешний вид компактора фирмы NUKEM:

Таблица 1.4 - Промышленные установки суперпрессования

Страна	Место размещения	Начало эксплуатации	Усилие при прессовании, (МН)	Примечание
Австрия	Scibersdorf	1995	20	
Бельгия	Mol-CILVA	1993	20	
Китай	China Institute of Atomic Energy	2000	20	
Франция	La Hague/Cogéma	1986	15	
	Soulaines	1991	15	

Продолжение таблицы 1.4

Страна	Место размещения	Начало эксплуатации	Усилие при прессовании, (МН)	Примечание
	La Hague/Cogéma	1997	25	САО
	BNFL Sellafield-SDP	2000	20	
	WTC	1996	20	
	UKAEA	1986	20	
Франция	EdF Bugey	1990	20	Мобильная, используют в других районах
	Framatome	1999	15	
Германия	Brunsbüttel	1983	20	
	Forschungszentrum, Karlsruhe	1984	15	
	Forschungszentrum, Karlsruhe	2001	15	
	Forschungszentrum, Karlsruhe	1997	20	
	Amersham Buchler		20	
	Philippshurg	1994	20	
	Jülich	1996	15	
	Würgassen	1997	20	
	GNS-Dortmund facility		20	
	Energie Nord/Lubmin		20	
	Gundremmingen/KRB		20	
	KWU-Karlstein	1988	16	
Италия	ENEA Casaccia	1988	20	Мобильная
Япония	Tokyo Electric Power		20	
Голландия	COVRA-Vlissingen	1993	15	
Корея	Керсо	1992	20	Мобильная
Российская Федерация	Балаковская АЭС	2001	20	
	ФГУП «РАДОН»	1980/1997	15	Старая установка фирмы Petten
Словакия	Bohunice	1998	20	
Испания	El Cabril	1992	20	
Англия	UKAEA Dounreay	1990	20	Мобильная

Характеристики установок прессования ТРО на АЭС России представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 - Характеристики установок прессования ТРО на АЭС России

Наименование характеристики	Название АЭС					
	Балаковская	Калининская	Кольская	Курская	Ленинградская	Смоленская
Средняя производи- тельность	до 1920 м ³ /год	до 600 л/ч работы	до 600 л/ч работы	655 м ³ /год*	до 1920 м ³ /год	до 600 л/ч работы
Уменьшение объёма РАО, раз	10	3	<7	3	10	<3
Ввод в эксплуата- цию, год	2002	2003	2005	1998	2009	2000
Стоимость, млн. руб.	110,5**	38,8***	-	18,4	211,2****	0,336*****
Число занятого персонала	6	<6	3	-	6	2
* загрузка установки составила в 2009 году 55% от номинальной. ** в ценах 2000 года; *** в ценах 2002 года; **** в ценах 2009 года; ***** балансная стоимость на 2009 год.						

1.2.3 Переработка горючих отходов

Термические методы переработки РАО включают широкий диапазон окислительных и пиролитических технологий, которые являются чрезвычайно эффективными для сокращения объема горючих отходов. Эти процессы обеспечивают высокое сокращение массы (до 10:1) и объема (до 100:1) [223]. При использовании термических процессов образуются остатки, в которых концентрируются радионуклиды и которые часто являются более совместимыми с последующими этапами обращения с РАО (например, кондиционирования, транспортировки, хранения), чем исходные отходы. Используя термические процессы, можно осуществить переработку широкого спектра сухих твердых отходов, органических жидких отходов, влажных твердых отходов и, до некоторой степени, водных жидких отходов.

Сжигание

Сжигание - наиболее распространенный термический процесс. При сжигании используют следующие печи [223]:

- с избытком воздуха;
- с контролем воздуха;
- пиролизные печи;
- печи с кипящим слоем
- вращающиеся печи и др.

Наибольшее распространение нашли камерные и шахтные печи, работающие с избытком или недостатком воздуха. Сжигание, как правило, производят при температуре от 800 °С до 1000 °С.

Установки сжигания используют во многих странах для разнообразных радиоактивных отходов: от низкоактивных отходов АЭС, биологических отходов НИИ до отходов среднего уровня активности, образующихся при переработке ОЯТ. Схемы установок с большим «стажем» работы представлены на рисунках 1.8 и 1.9.

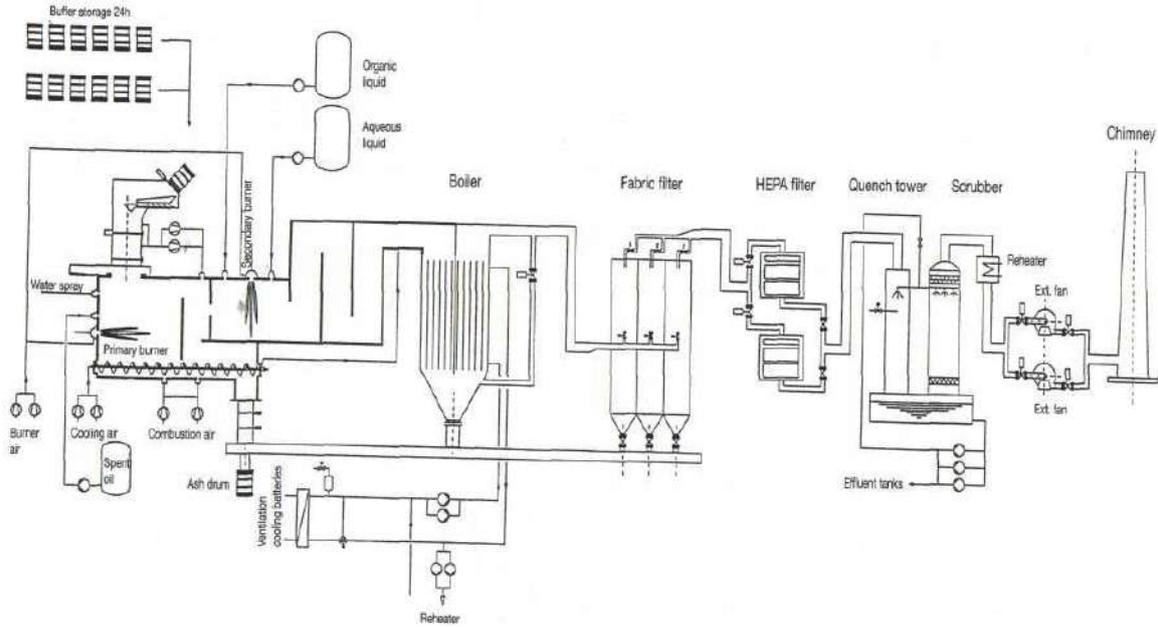
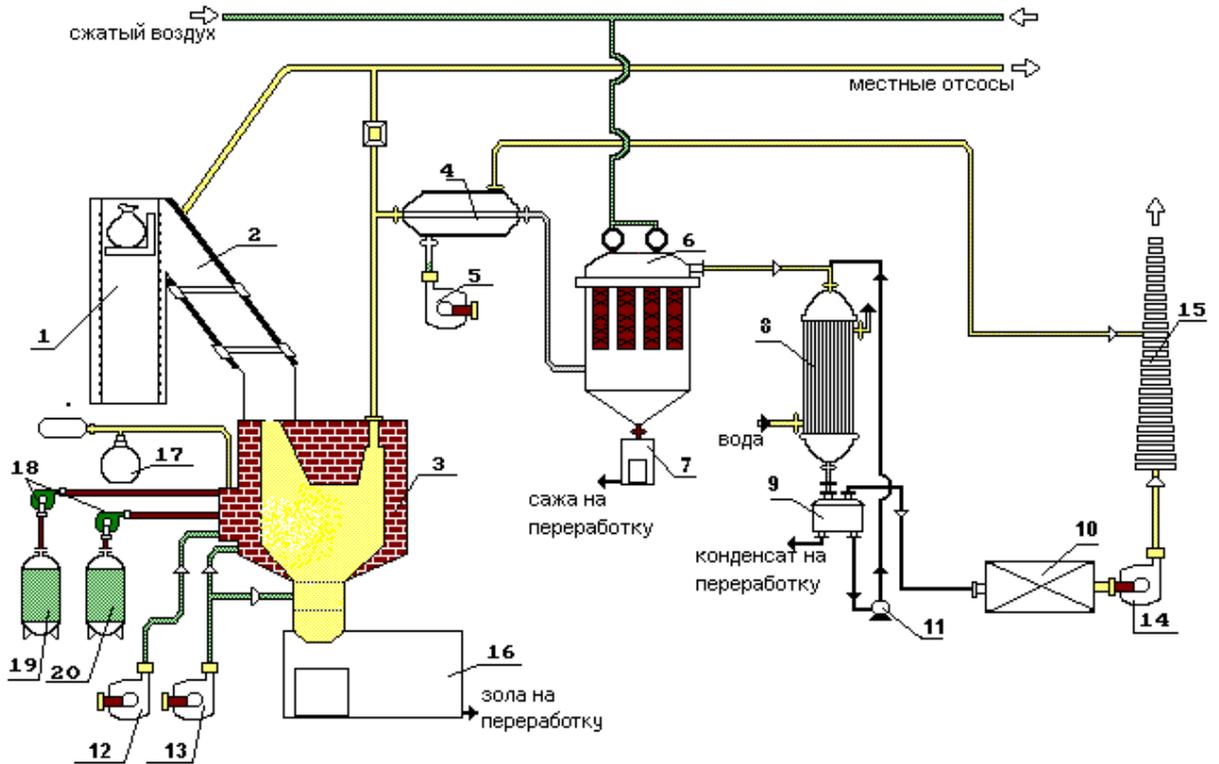


Рисунок 1.8 – Схема установки сжигания в CILVA,
Belgoprocess, Belgium



1 – лифт; 2 - узел загрузки ТГРО; 3 – печь; 4, 8 – теплообменник; 5, 12-14 – вентилятор; 6 -
фильтр грубой очистки; 7 – сажесборник; 9 – конденсатосборник; 10 - фильтр тонкой очистки; 11 –
насос; 15 – труба; 16 - бокс выгрузки золы; 17 - система зажигания факела; 19 - топливная емкость; 20 -
емкость ЖГРО

Рисунок 1.9 - Установка сжигания ФГУП «РАДОН»

В основе установки ФГУП «РАДОН» лежит двухкамерная печь. В одной камере происходит сжигание отходов на колосниковой решетке, а в другой - осаждение и дожиг крупнодисперсных фракций аэрозолей. Дымовые газы очищают в системе сухого типа, включающей охлаждение, грубую и тонкую фильтрацию газов. При сжигании ЖГРО их распыляют над колосниковой решеткой с помощью пневматической форсунки внешнего смешения.

Перечень установок сжигания, используемых в странах – членах МАГАТЭ, представлен в таблице 1.6.

Таблица 1.6 - Установки сжигания в странах – членах МАГАТЭ

Страна	Место размещения	Начало эксплуатации	Производительность	Примечание
Австрия	Seibersdorf Research Center	1983	40 кг/ч ТРО	
Бельгия	CILVA	1995	61 кг/ч ЖГРО	ТРО, ЖГРО
	Belgoprocess		79 кг/ч ТРО	ИОС
Канада	Ontario Power Generation	1976-2001	17 м ³ /день ТРО	
	Western Waste Management Facility		9 кг/ч ЖГРО	
	Ontario Power Generation	2002	2 т/день ТРО	
	Western Waste Management Facility		45 кг/ч ЖГРО	
Франция	Cadarache	1988	20 кг/ч	
	Socodei	1998	3500 т/год ТРО	

Продолжение таблицы 1.6

Страна	Место размещения	Начало эксплуатации	Производительность	Примечание
	Centraco		1500 т/год ЖГРО	
	Melox	1994	20 кг/ч	ТРО, α-нуклиды
	IRIS, Valduc	1996	7 кг/ч	ТРО, α-нуклиды
	Grenoble		20 кг/ч	
Германия	Karlsruhe	Since 1980s	50 кг/ч ТРО, 40 кг/ч ЖГРО	
Япония	PNC, Tokai-Mura	1991	50 кг/ч ТРО	
Голландия	COVRA, Vlissingen-Oost	1994	40 кг/ч ЖГРО, 60 кг/ч ТРО	
Россия	RADON	1982	20 кг/ч ЖГРО, 100 кг/ч ТРО	
Словакия	Jaslovske Bohunice Nuclear Power Plant Research Institute (VUJE)	1982	30-60 кг/ч	
	Jaslovske Bohunice waste processing facility (BSC)	2001	10 кг/ч ЖГРО, 50 кг/ч ТРО	НАО
Испания	HNRESA-L1 Cabril	1992	50 кг/ч ТРО и ЖГРО	
Швейцария	FSI Würenlingen	1974	25 кг/ч	
Англия	Hinkley PointK	с 1970-х		
США	TOSCA Incinerator, Oak Ridge	1991	700 кг/ч ТРО и ЖГРО	
	Los Alamos	Остановлена в 2000		
	Consolidated Incineration Facility, Savannah River	1997	400 кг/ч ТРО, 450кг/ч ЖГРО	
	Duratek. Oak Ridge	1989	Две установки, 200 кг/ч каждая	

Характеристики установок по сжиганию горючих ТРО на АЭС России представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 - Характеристики установок по сжиганию горючих ТРО на АЭС России

Наименование характеристики	Название АЭС						
	Балаковская	Белоярская	Калининская	Кольская	Курская	Ленинградская	Смоленская
Средняя производи- тельность	50 кг/ч	25 кг/ч	50 кг/ч	35 кг/ч	830 м ³ /ГОД	50 кг/ч	50 кг/ч
Уменьшение объёма РАО, раз	60	До 50	85	60	74	60	85
Ввод в эксплуатацию, год	2002	1991	2002	1984	2003	2009	2006
Стоимость, млн. руб.	97,4*	-	120**	-	42,7***	50	190,9****
Число занятого персонала	8	6	-	6	-	8	15
* в ценах 2000 года; ** в ценах 2002 года; *** стоимость здания и сооружения составила 23,5 млн. руб., стоимость оборудования – 19,2 млн. руб.; **** в ценах 2006 года.							

Как уже отмечалось, основным достоинством сжигания являются высокие коэффициенты сокращения объема. Целевым продуктом сжигания является зола, которую включают, как правило, в цемент. Однако при сжигании образуются вторичные отходы: скрубберный раствор и отработавшие фильтры. При сжигании отходов лимитируется содержание таких материалов, как ПВХ, ПХВ и резины из-за коррозии оборудования системы газоочистки. Установки сжигания имеют высокие капитальные и эксплуатационные затраты. В процессе сжигания, возможно, образование высокотоксичных соединений класса диоксинов и фуранов. Существует оборудование для их улавливания, но это еще больше повышает эксплуатационные затраты [223].

Пиролиз

Пиролиз отходов проводят при температурах от 500 °С до 550 °С в инертной атмосфере или в условиях недостатка воздуха. Из-за более низких температур процесс характеризуется значительно меньшим количеством проблем с коррозией оборудования, меньшим уносом радионуклидов (Cs, Ru) и оксидов фосфора по сравнению со сжиганием.

Пиролизные установки с добавлением извести в отходы разработаны в Германии для переработки ТРО среднего уровня активности, ионообменных смол, экстрагентов (ТБФ), их используют с 1989 г. [8]. Установка имеет отдельные системы подачи твердых и жидких отходов. Подобные установки используют в Бельгии, Франции и Японии [10]. Известно проведение пиролиза в кипящем слое в Rocky Flats, однако такой процесс не нашел промышленного применения.

Установки, сочетающие в себе пиролиз отходов под действием перегретого пара в аппаратах с кипящим слоем, созданы в Erwin, Tennessee, USA [11], а также в Швеции [13] и Японии [14] для широкого спектра ТРО, ионообменных смол, шламов, масел, растворителей. Однако они не нашли широкого промышленного применения [223].

Остекловывание

Опытные установки для остекловывания ТРО низкого и среднего уровня активности построены в Корее [15] и Франции [16]. Остекловывание ТРО изучают в Pacific Northwest National Laboratory [17]. Однако, до настоящего времени промышленно используют остекловывание в широком масштабе лишь для отверждения высокоактивных жидких отходов [223].

Плазменная переработка

Горючие отходы можно перерабатывать на установках сжигания с плазменными источниками нагрева. Это позволяет получить непосредственно в печи кондиционированный продукт в виде стеклоподобного шлака, значительно превосходящий по своим свойствам цементный компаунд. Использование плазменного сжигания позволяет значительно расширить морфологию перерабатываемых отходов и увеличить коэффициент сокращения объема по сравнению с традиционным сжиганием. На таких установках, помимо горючих отходов, можно перерабатывать строительный мусор, теплоизоляцию, стекло, некоторые металлические отходы. Массовая доля негорючих составляющих может достигать 30 %.

Нагрев в печах таких установок производят с помощью дуговых плазматронов или графитовых электродов, мощность которых составляет от 100 кВт до нескольких МВт. В качестве плазмообразующего газа используют инертные газы или воздух. В результате переработки получают расплавленный шлак, в котором концентрируются радионуклиды, и отходящие газы. Шлак сливают в контейнеры и направляют на хранение. Шлак обладает высокой химической стойкостью и по своим свойствам превосходит стеклоподобный продукт. Отходящие газы после дожигания очищают от радионуклидов и кислых газов в комбинированной системе газоочистки.

Схема первой полномасштабной установки, разработанной в Швейцарии [18], представлена на рисунке 1.10. Подобная установка строится в Японии. Плазменная установка с графитовыми электродами строится в Корее.

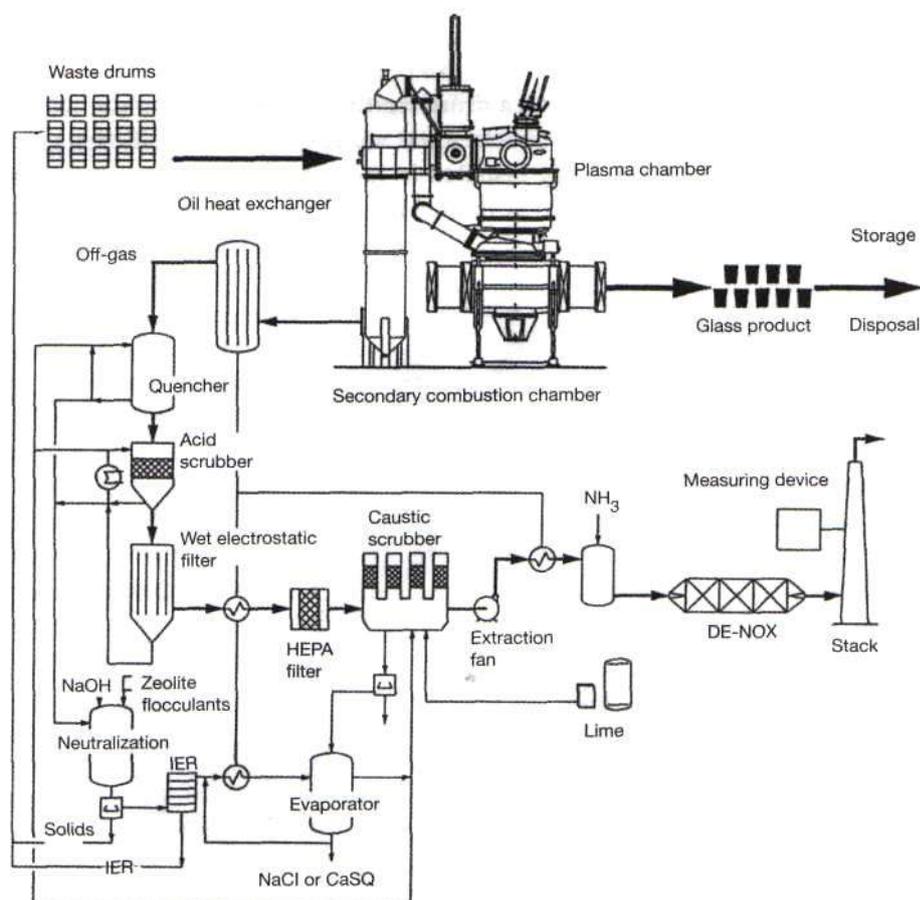


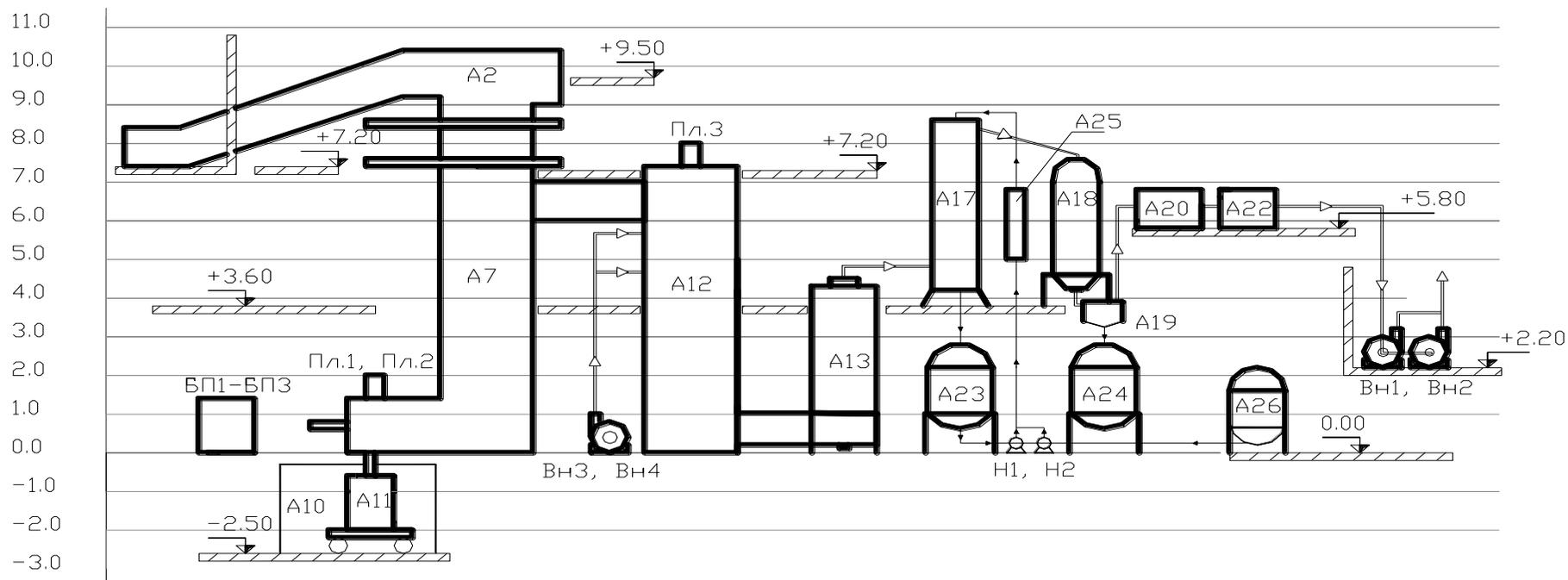
Рисунок 1.10 - Схема плазменной установки ZWILAG Швейцарии.

Схема плазменной установки, которую эксплуатируют на ФГУП «РАДОН» с 2008 г., представлена на рисунке 1.11.

Упаковки с отходами загружают в шахту печи до её заполнения, далее в ходе переработки уровень отходов в шахте поддерживают постоянным. Шахта обогревается дуговыми плазменными источниками нагрева, в качестве плазмообразующего газа используется воздух. В ходе переработки отходы в шахте последовательно проходят стадии сушки, газификации, горения, неорганическая часть отходов (шлак) плавится и поступает в зону накопления и гомогенизации расплава. Накопленный

шлаковый расплав сливают через стопорный узел слива в приемные контейнеры. Отходящие газы направляют в комплексную систему газоочистки, включающую узлы высокотемпературного дожигания твердых и газообразных горючих компонентов, химической и каталитической нейтрализации агрессивных и токсичных компонентов, двухступенчатой схемой улавливания радиоактивных аэрозольных частиц. Технология комплексной очистки газовых выбросов обеспечивает эффективное снижение концентрации радиоактивных и вредных химических веществ, в том числе таких высокотоксичных, как полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны (диоксины), полициклические ароматические углеводороды и др., до санитарных нормативов.

На плазменных установках можно перерабатывать широкий спектр ТРО без тщательной сортировки. Шлак является кондиционным продуктом, пригодным для хранения, с низкой скоростью выщелачивания радионуклидов. Для плазменных установок характерны высокие капитальные и эксплуатационные затраты. Вызывает сомнения проблема уносов радионуклидов из печей, разработанных в Швейцарии и Корее, особенно для радионуклидов цезия, которые, как правило, являются доминирующими в ТРО. На этих установках отсутствует опыт переработки реальных отходов в промышленном масштабе. Однако несколько таких установок находятся в стадии пуска в эксплуатацию.



A2 - узел загрузки; A7 - шахтная печь; A9 - узел слива шлакового расплава; A10 - узел приема шлакового расплава; A11 - контейнер для шлакового расплава; A12 - камера сжигания пирогаза; A13 - испарительный теплообменник; A17 – скруббер; A18 - теплообменник-конденсатор; A19 - газовый сепаратор;

A20 - фильтр-сепаратор; A22 - фильтр тонкой очистки; A23 - сборник конденсата; A24 - оборотная емкость орошающего раствора; A25 – теплообменник; A26 - емкость концентрированного раствора щелочи; Пл.1, Пл.2, Пл.3 – плазмотрон; БП1, БП2, БП3 - источники питания плазмотронов; Вн1, Вн2 - вытяжные вентиляторы; Вн3, Вн4 - дутьевые вентиляторы; Н1, Н2 - насос циркуляционный орошающего раствора

Рисунок 1.11 - Схема размещения аппаратов плазменной установки

Окисление в расплаве солей

Данный метод разработан как альтернатива сжиганию. Горючие отходы окисляются в ванне с расплавом солей при температуре от 500 °С до 950 °С (рисунок 1.12) с образованием диоксида углерода и воды. Неорганическая составляющая отходов вместе с радионуклидами (в основном α -нуклидами) переходит в расплав. Отходящие газы, содержащие кислые компоненты, очищают в системе газоочистки. Отработавший расплав солей направляют на включение в различные матричные материалы, в т.ч. керамику.

Опытные установки для переработки ядерных отходов разработаны в США и Корее [19].

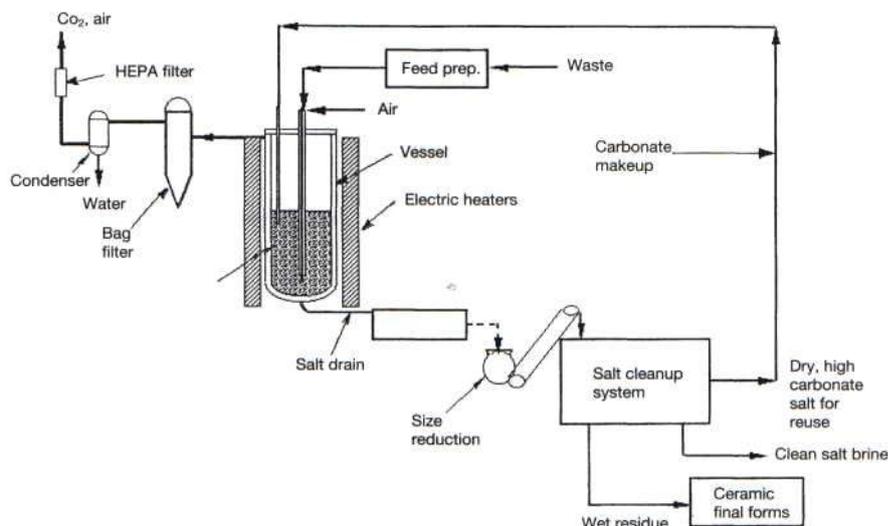


Рисунок 1.12 – Схема установки для переработки ТРО в расплаве солей

К недостаткам этого метода следует отнести высокие капитальные затраты, отсутствие отработанной технологии кондиционирования отработанного расплава солей и отсутствие практического опыта переработки реальных отходов.

Таким образом, из термических методов переработки ТРО в настоящее время для промышленного использования можно рассматривать только традиционное сжигание и плазменную переработку. Последнюю

используют в России на Нововоронежской АЭС, где производительность установки составляет 250 кг/ч по ТРО.

1.2.4 Переработка металлических твердых радиоактивных отходов

В настоящее время во всем мире, по разным экспертным оценкам, накоплено 12,4 млн. тонн МРАО, в числе которых примерно 2 млн. тонн находятся в России.

Кроме того, при эксплуатации ЯЭУ периодически возникает необходимость снижения уровня активности отдельных агрегатов и узлов оборудования. Обработка повторно используемых изделий требует применения методов, обеспечивающих эффективную дезактивацию поверхностей металлических деталей без изменения их физических и конструктивных свойств и предотвращающих коррозию в процессе обработки и после нее.

Вплоть до настоящего времени в России используют очень небольшое количество установок, которые целенаправленно решали бы проблему переработки МРАО. Те установки, на которых производят дезактивацию, как правило, решают частные задачи по снижению мощности дозы от эксплуатируемого оборудования. При эксплуатации этих установок образуется значительное количество вторичных жидких радиоактивных отходов, что еще больше усугубляет проблему. Так, на российских АЭС емкости для хранения жидких отходов (кубовых остатков) заполнены на 80 % и более, что может привести в недалеком будущем к остановке реакторов из-за отсутствия емкостей для хранения отходов.

Способы дезактивации металлических отходов условно делятся на несколько основных групп [21, 22]:

- механические;
- термические;
- жидкостные.

Механические способы дезактивации связаны с воздействием на поверхности металлических деталей различных абразивных материалов, обеспечивающих удаление поверхностного слоя на существенную глубину (десятки и сотни мкм). Способ эффективен для удаления поверхностных и глубинных загрязнений. Недостатком механической дезактивации является неравномерность обработки различных участков и образование значимых количеств вторичных РАО.

Термические способы дезактивации МРАО основаны на удалении поверхностных слоев металла в виде окалины, образующейся в результате прокаливания металлических деталей в специальных печах. Одним из вариантов термической дезактивации является полная переплавка металлов с удалением радиоактивных загрязнений в виде шлаков (пиروметаллургический метод). Таким образом, после термической дезактивации невозможно повторное использование металлических деталей и конструкций. Термические способы требуют использования габаритного стационарного оборудования (печей) со значительными расходами топлива или электроэнергии и необходимостью организации эффективных систем очистки газовых выбросов. Термические методы переработки сопровождаются образованием значительных количеств различных вторичных РАО: твердых (окалины, шлаков, пыли), жидких (конденсатов, нейтрализующих растворов).

Наиболее широко используемыми являются жидкостные способы дезактивации МРАО, которые могут заключаться как в обработке металлических деталей различными дезактивирующими растворами, так и в сочетании такой обработки с другими методами обработки или активизации процесса: механическими, электрохимическими, ультразвуковыми и т.п. [23]. Дезактивация металлических деталей может осуществляться с использованием растворов кислот, щелочей, окислителей, комплексообразователей и поверхностно-активных веществ,

а также их различных комбинаций. Наиболее эффективными являются кислотные способы дезактивации металлов с помощью растворов серной, азотной, соляной и др. кислот с различными добавками. Сочетание химического и электрохимического методов значительно ускоряет процесс дезактивации металлических деталей. Существенной проблемой является нейтрализация и утилизация больших объемов отработанных дезактивирующих растворов.

При переработке МРАО среднего и низкого уровня активности, по-видимому, должна иметь место двухстадийная обработка. На первой стадии загрязнение МРАО должно быть снижено до уровней, позволяющих безопасное обращение, в т.ч. и транспортировку. На второй стадии объем МРАО должен быть максимально уменьшен, при этом рационально получить металл, пригодный для ограниченного и неограниченного использования. На первой стадии целесообразно использовать жидкостные методы дезактивации, которые по простоте обращения со вторичными отходами превосходят механические методы. На второй стадии целесообразно использовать методы механической (абразивной) дезактивации и переплавки. В России создано специализированное предприятие по переработке МРАО – «Экомет – С». В настоящее время это предприятие производит переработку МРАО, образующихся на АЭС России.

1.3 Переработка жидких радиоактивных отходов

ЖРО накоплены и образуются на всех выше указанных объектах, в т.ч. объектах ЯТЦ. Рассмотрим основные типы образующихся ЖРО и способы обращения с ними.

Данные по количеству образующихся ЖРО на АЭС и предприятиях по переработке ОЯТ разнообразны и иногда противоречивы. Данные по количеству РАО, в том числе ЖРО, образующихся на зарубежных АЭС [24], представлены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Объемы РАО на зарубежных АЭС

Тип реактора	Тип отходов	Основные радиоизотопы	Объём/год
PWR (1000MW(e))	ЖРО	Продукты деления и наведенная активность	180 м ³ ИОС, кубовых остатков и шламов
	ТРО	То же	330 м ³
BWR (1000MW(e))	ЖРО	«	800 м ³ ИОС, кубовых остатков и шламов

Количество ЖРО, образующихся при эксплуатации реактора ВВЭР – 1000, представлено в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Годовые объемы ЖРО, образующихся при эксплуатации ВВЭР – 1000

Наименование жидких радиоактивных сред	Количество, м ³ /год	Объемная активность, Бк/м ³
Кубовый остаток (концентрация 350 кг/м ³)	145	$1,7 \cdot 10^{11}$
Среднеактивные сорбенты (смолы)	7,5	$2,1 \cdot 10^{11}$
Низкоактивные сорбенты (смолы)	4,5	$2,6 \cdot 10^8$
Шлам (из гидроциклона)	10,0	$3,3 \cdot 10^{11}$
Крошка титана губчатого	0,8	$4,9 \cdot 10^{11}$

Количество отходов, образующихся на АЭС США в год по данным [25], представлено в таблице 1.10.

Таблица 1.10 – Годовые объемы РАО, образующихся на промышленных АЭС США

Тип отходов	Объем, м ³ /год	Активность, Ки/год	Радионуклидный состав
ИОС, шламы, кубовые остатки	17 116	41 316	⁵¹ Cr, ⁵⁴ Mn, ⁵⁹ Fe
Сухие отходы и загрязненное оборудование	16653	2 723	⁵⁸ Co, ⁶⁰ Co, ⁶⁵ Zn, ¹³⁴ Cs, ¹³⁷ Cs, ¹⁴⁰ Ba, ¹⁴⁴ Ce
Облученные компоненты	1 794	360 515	-
Всего	35 563	404 554	-

Объёмы отходов среднего уровня активности (САО), образующихся в ПО «Маяк» и требующих кондиционирования, представлены в таблице 1.11.

Таблица 1.11 - Образование САО в ПО «Маяк»

Жидкие отходы	Характеристика отходов	Среднегодовой объем, м ³ /год
Кислый отработанный дезактивационный раствор (завод 235)	HNO ₃ –50 г/дм ³ , H ₂ C ₂ O ₄ –2г/дм ³ , NaF<0,5 г/дм ³ , U–0,02г/дм ³ , Pu–10мкг/дм ³ /дм ³ , ПАВ–0,1г/дм ³ , Σα – 1,0·10 ⁻⁶ Ки/дм ³ , Σβ – 1,5·10 ² Ки/дм ³	1500-2000
Декантат от аммиачного осаждения урана пр.0657 (завод 235)	NH ₄ NO ₃ – 45÷60г/дм ³ , NH ₄ OH – 3÷10г/дм ³ , U – не более 40 мг/дм ³ , Σβ – 1,0·10 ⁻³ Ки/дм ³	450
Отработанные ионообменные смолы (завод 235)	T : Ж = 1 : 10 Σβ – до 1 Ки/дм ³	10
Отработанные ионообменные смолы (завод 23)	T : Ж = 1 : 10 Σβ – до 1 Ки/дм ³	35
Суспензия диоксида марганца (завод 235)	[MnO ₂] = 20 г/дм ³ Σβ – до 1,5·10 ⁻² Ки/дм ³	200
Концентраты от переработки жидких НАО (завод 22)	[Na]=70÷100г/дм ³ , [NO ₃]=200÷300г/дм ³ /дм ³ , [с.о] = 300÷400г/дм ³ , Σα – 1·10 ⁻⁵ Ки/дм ³ , Σβ – до 3,0·10 ⁻⁴ Ки/дм ³	1500
Тритиевый конденсат (завод 235)	Активность по тритию до 1 Ки/дм ³	200

Продолжение таблицы 1.11

Жидкие отходы	Характеристика отходов	Среднегодовой объем, м ³ /год
Кислый рафинат с узла экстракции Рн пр.703 (завод 235)	[Fe] = 2÷5г/дм ³ , [H ₂ SO ₄]=3÷5г/дм ³ от [HNO ₃]=180÷200г/дм ³ ∑β – до 3,0·10 ⁻² Ки/дм ³	2500-3000
Перлитная пульпа (завод 235)	∑β – до 1Ки/дм ³	25
ИТОГО:	Солей и осадков 600 – 650г/год	6500-7000

Жидкие радиоактивные отходы атомных электростанций

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) представляют собой неотъемлемую часть продуктов жизнедеятельности АЭС с водным теплоносителем. Это обусловлено, в первую очередь, самим характером получения энергии за счет нагрева воды теплом, выделяющимся при ядерном распаде [120, 122 - 124, 126 – 128, 130, 131].

Основными источниками ЖРО АЭС являются воды первого контура и бассейнов выдержки отработанных ТВЭЛ, регенерационные растворы и воды промывки ионообменных фильтров различных систем спецводоочистки (СВО), дезактивационные растворы, применяющиеся для удаления радиоактивных загрязнений с поверхностей оборудования, воды спецпрачечных и санпропускников, а также сливы различных лабораторий. ЖРО АЭС могут иметь весьма различный химический состав, изменяющийся не только для различных типов АЭС, но и внутри одной и той же АЭС. Очевидно, что усредненные радиоактивные воды могут содержать как истинно растворенные компоненты, так и дисперсные примеси неорганического и органического происхождения. Последние представлены в ЖРО диспергированными и растворенными нефтепродуктами, в первую очередь, различного рода машинными маслами и детергентами.

Очистку ЖРО производят на ионообменных фильтрах и в выпарных установках, после чего их объем уменьшается в 50-100 раз. Очищенная

вода возвращается в технологический цикл, а радиоактивные отходы концентрируются для последующих переработки, хранения и захоронения.

Очевидно, что отказ от регенерируемых систем позволил бы в значительной степени сократить объем ЖРО. Однако, стоимость применяемых в этих системах фильтрующих материалов в настоящее время не позволяет организовать их однократное использование. Попытки же использовать более дешевые материалы для организации систем деминерализации воды на установках СВО до настоящего времени не увенчались успехом вследствие жестких требований, предъявляемых к качеству получаемых вод.

Радиохимические производства

На радиохимических производствах присутствуют жидкие радиоактивные отходы всех видов. Для их хранения используют как металлические или бетонные емкости ("банки" или танки), так и открытые водоемы (бассейны, пруды, водохранилища, природные водоемы).

Производственное объединение «Маяк» [125] ранее было связано с наработкой оружейного плутония, а также имеет радиохимический завод по переработке отработанного ядерного топлива с реакторов типа ВВЭР-440, БН-350, БН-600 и транспортных реакторов с подводных и надводных кораблей. В ПО «Маяк» к середине 90-х годов в емкостях-хранилищах находилось около $2,5 \cdot 10^4$ м³ ЖРО (суммарная активность до $5,7 \cdot 10^8$ Ки), а в открытых водоемах и спецбассейнах - до $4 \cdot 10^8$ м³ ЖРО (суммарная активность до $7 \cdot 10^8$ Ки).

Высокоактивные ЖРО перерабатывают упариванием и остекловыванием. Активность высокоактивных ЖРО, образующихся за год, доходит до $5 \cdot 10^7$ Ки. На 1990 год в емкостях высокоактивных ЖРО было накоплено $5,46 \cdot 10^8$ Ки. Около $4 \cdot 10^6$ Ки высокоактивных отходов было остекловано. Следует подчеркнуть, что при хранении

высокоактивных ЖРО радиохимических производств часто возникает проблема ядерной безопасности.

Среднеактивные ЖРО в 1949 - 1951 гг. сбрасывали в реку Теча. Всего было сброшено $2,8 \cdot 10^6$ Ки (около $7,6 \cdot 10^7$ м³ ЖРО). С октября 1951 года среднеактивные ЖРО (до $1 \cdot 10^6$ Ки/год) сбрасывали в бессточное озеро Карачай (объект В-9). К началу 90-х годов в озере Карачай было накоплено около $1,2 \cdot 10^8$ Ки. По изотопному составу около 60 % приходится на изотоп ¹³⁷Cs, а 40 % - на изотоп ⁹⁰Sr. Объем осадков в озере Карачай превышает 160000 м³. Объемная активность илов доходит до 2-3 Ки/дм³ или до 20 Ки/кг сухого остатка. Также для сброса среднеактивных ЖРО до 1971 года использовали Старое болото. С 1971 года в него сбрасывают тритиевый конденсат (от $4,5 \cdot 10^4$ м³/год до $5 \cdot 10^5$ м³/год). К 1990 году в Старом болоте было накоплено до $2 \cdot 10^6$ Ки β-нуклидов. Планируется цементирование подобных ЖРО в отсеках приповерхностных хранилищ.

Низкоактивные ЖРО сбрасывают в каскад прудов, созданный в 1951-1964 гг. на реке Теча [125, 223]. Всего в каскад к началу 90-х годов было сброшено до $2 \cdot 10^5$ Ки. Каскад начинается прудом-охладителем (В-2), в который сбрасывают до 4000 Ки/год. Солесодержание воды в пруде В-2 составляет около 4 г/дм³. Затем идут водохранилища В-3 и В-4, которые используют в качестве хранилищ низкоактивных ЖРО. Поступление радионуклидов в пруд В-3 составляет около 2000 Ки/год. После 1960 года рН воды на выходе из водохранилища В-4 составляет 2,5 – 2,7. Водоохранилища В-10 (емкость $8 \cdot 10^7$ м³) и В-11 (емкость $2,2 \cdot 10^8$ м³) огромны по площади и предназначены для удержания радионуклидов из сточных вод путем их фиксации на илах, взвешях, живых организмах и т.п.. После остановки пяти оружейных реакторов рН воды на выходе из водохранилища В-10 к 1995 году возрос от 4,5 до 7,5, что говорит о

приближении химического состава сбрасываемых из водохранилища вод к составу природных вод.

Информации о жидких радиоактивных отходах Сибирского химического комбината (СХК) еще меньше, чем для ПО «Маяк». Известно, что частично ЖРО очищают на общекомбинатовских очистных сооружениях методами отстаивания, механической фильтрации, ионным обменом. Другую часть ЖРО направляют в емкости-хранилища на временное хранение.

До 1982 года на СХК для отстаивания радиоактивных вод использовали два открытых бассейна Б-1 и Б-2. В бассейне Б-1 накоплено до 55 тыс. м³ радиоактивных илов с общей активностью $2,5 \cdot 10^8$ Ки. В бассейне Б-2 также накоплено до 55 тыс. м³ радиоактивных илов с общей активностью $1,4 \cdot 10^8$ Ки. Солесодержание декантата из бассейнов Б-1 и Б-2 доходило до 15-30 г/дм³. Основной компонент – NaNO_3 .

С 1982 года большую часть более активных жидких радиоактивных отходов закачивают в скважины на двух полигонах в подземные геологические пласты-коллекторы на глубину до 300 м. К 1994 году суммарную активность ЖРО, закаченных в скважины, оценивали как $4 \cdot 10^8$ Ки.

Ситуация с обращением с жидкими радиоактивными отходами на Горно-химическом комбинате [125] сходна с ситуацией на Сибирском химическом комбинате. Большую часть наиболее активных ЖРО закачивают в скважины на полигоне "Северный", расположенном в 20 км от ГХК, на глубину от 200 до 500 м. В структуре ГХК можно выделить три основных подразделения.

Реакторное производство. Имеется два прямоточных реактора, предназначенных для наработки плутония. Ранее охлаждающую воду из этих реакторов сбрасывали непосредственно в р. Енисей без очистки. Также имеется реактор с циркуляционной водой, предназначенный для

получения электроэнергии и тепла. Охлаждающая вода третьего реактора непрерывно очищается от радионуклидов. В настоящее время проточные реакторы выведены из эксплуатации.

Радиохимический завод (РХЗ). Высокоактивные ЖРО, образующиеся на РХЗ, перед закачкой в скважины временно хранятся в емкостях с объемом 300 м^3 каждая, изготовленных из нержавеющей стали. В таких емкостях хранится до $2 \cdot 10^8$ Ки. В этих емкостях накоплено до $200\text{-}300 \text{ м}^3$ осадков с общей активностью до $1 \cdot 10^8$ Ки. Информация о количестве таких емкостей отсутствует.

Среднеактивные ЖРО хранятся в 7-ми емкостях с объемом 3000 м^3 каждая. Общая активность, накопленная в этих емкостях, составляет приблизительно $1,1 \cdot 10^6$ Ки. Количество осадков доходит до 5400 м^3 осадков с общей активностью до $6,5 \cdot 10^6$ Ки.

Очистные сооружения ГХК. Среднеактивные ЖРО, поступающие на очистные сооружения хранятся в восьми емкостях с объемом 8000 м^3 каждая. В них накоплено $(3\div 4) \cdot 10^4 \text{ м}^3$ радиоактивных вод с общей активностью до $2 \cdot 10^4$ Ки. Количество осадков составляет $700\text{-}1000 \text{ м}^3$ с общей активностью до $1,4 \cdot 10^4$ Ки. Часть среднеактивных ЖРО хранится в четырех открытых бассейнах-отстойниках с объемом $(1\div 3,6) \cdot 10^5 \text{ м}^3$ каждый. В них накоплено около 47000 м^3 пульпы с общей активностью $8 \cdot 10^4$ Ки.

Всего на СХК и ГХК путем закачки в скважины на конец 90-х годов удалено $4,6 \cdot 10^7 \text{ м}^3$ жидких радиоактивных отходов с суммарной активностью около $8 \cdot 10^8$ Ки [125].

Объекты Военно-Морского Флота и ремонтно-технологического предприятия "Атомфлот"

Образование радиоактивных отходов на объектах ВМФ в северном и тихоокеанском регионах Российской Федерации связано, главным образом, с развитием атомного флота, состоящего, в первую очередь, из

атомных подводных лодок, а также из надводных кораблей [125]. Кроме ЖРО ВМФ, в северном регионе на РТП "Атомфлот" (г. Мурманск) имеются радиоактивные воды от деятельности гражданского атомного флота (ледоколы, сухогруз и некоторые другие объекты).

Пункты образования ЖРО ВМФ на Северном флоте рассредоточены по всему побережью от Западной Лицы до Новой Земли, а на тихоокеанском побережье – от Камчатки до города Владивостока. Наибольшее количество ЖРО образуется в г. Северодвинске, в котором находятся крупнейший в мире завод по строительству подводных лодок – ПО «Севмаш» (или ПО СМП) и предприятие по их ремонту и обслуживанию ФГУП «МП «Звездочка». На Дальнем Востоке наибольшее количество ЖРО образуется в г. Большой Камень, в котором находится предприятие ДВЗ «Звезда», аналогичное предприятию ФГУП «МП «Звездочка».

Необходимо отметить, что жидкие радиоактивные отходы на объектах ВМФ постоянно образуются при ремонте и утилизации атомных подводных лодок. Оценки количеств и загрязненности ЖРО показывают, что при ремонте двух-четырех и утилизации пяти-шести атомных подводных лодок в год ежегодно будет образовываться до 3400 м^3 жидких радиоактивных отходов.

Жидкие радиоактивные отходы могут содержать широкий спектр радионуклидов. Наиболее распространенные радионуклиды ^{137}Cs (35-65 %); ^{90}Sr (5-15 %); ^{60}Co (1-10 %); ^{55}Fe (5-30 %); другие (10-25 %). Химический состав жидких радиоактивных отходов может значительно различаться, однако солесодержание радиоактивных стоков никогда не превышает $30\text{-}40 \text{ г/дм}^3$, и в этом они значительно отличаются от ЖРО, накапливающихся на атомных станциях в виде кубовых остатков после выпарки (солесодержание $300\text{-}500 \text{ г/дм}^3$).

Предприятие РТП "Атомфлот" (г. Мурманск) не относится к оборонному комплексу. Для временного хранения ЖРО в РТП "Атомфлот" используют, как береговые емкости, так и емкости, размещенные на технических судах. Можно предположить, что общее количество ЖРО, образующихся в РТП «Атомфлот», не превышает 1000-2000 м³/год, так как производительность сорбционной установки, которая очищает эти отходы, составляет около 1 м³/ч.

Общее количество жидких радиоактивных отходов, образующихся на базах ВМФ, предприятиях, связанных с ремонтом и утилизацией атомных подводных лодок и атомных кораблей, а также в РТП «Атомфлот» невелико, по сравнению с АЭС и, тем более, с радиохимическими производствами.

Специализированные комбинаты "Радон"

Специализированные комбинаты "Радон" - это предприятия, основанные в начале 60-х годов для сбора, транспортировки, переработки, кондиционирования и захоронения радиоактивных отходов, образующихся вне ядерного топливного цикла, в СССР. В различных регионах России имеется 15 спецкомбинатов «Радон» (ранее в пределах СССР их было 34), из которых только ФГУП «РАДОН» и Ленинградский спецкомбинат "Радон" имеют стационарные установки спецводоочистки [129]. На остальных спецкомбинатах "Радон" установки спецводоочистки отсутствуют. В последние годы переработку ЖРО на этих комбинатах проводили с помощью передвижных модульных установок, изготавливаемых на ФГУП «РАДОН» и ОАО «НИТИ».

Кроме перечисленных выше организаций и предприятий, существуют различные научно-исследовательские организации и специализированные предприятия, которые также могут иметь жидкие радиоактивные отходы, в результате своей деятельности.

ЖРО атомных исследовательских центров [125, 223]

В составе атомных исследовательских центров находятся, как правило, исследовательский реактор, радиохимическая лаборатория, производство изотопов, спецпрачечная. ЖРО образуются такие же, как при работе АЭС и радиохимического завода. В атомных исследовательских центрах проводятся самые разные исследования, связанные с использованием радиоактивных веществ, которые в конце концов переходят в радиоактивные отходы. Поэтому состав таких отходов наиболее широкий, как по солям, так и по радионуклидам, и, соответственно, наиболее сложный для очистки. ЖРО образуются при работе атомных реакторов, производстве изотопов, в радиохимических лабораториях при исследовании производства делящихся материалов и лабораториях, работающих с радионуклидами, а также при вспомогательных операциях: дезактивации оборудования, в санпропускниках и при стирке спецодежды.

При работе исследовательского реактора, так же как и на АЭС, имеют место так называемые организованные и неорганизованные протечки. К первым относятся протечки теплоносителя от дренажей, воздушников, пробоотборников, сальников насосов и задвижек и т. п., которые собираются в специальные емкости по системе трубопроводов от мест образования. Ко вторым - протечки из технологического оборудования на пол производственных помещений, которые собираются в спецканализацию.

Для организации заданного водно-химического режима реактора циркулирующая через него охлаждающая вода постоянно очищается на ионообменных фильтрах. Получаемые при их регенерации высокосолевые регенераты направляются на концентрирование и отверждение.

ЖРО образуются также в бассейнах выдержки тепловыделяющих сборок (ТВС). Эти ЖРО очищаются на ионообменных фильтрах, а регенераты направляются на концентрирование и отверждение.

Состав ЖРО определяется прежде всего типом реактора и используемых ТВС, а их количество - качеством применяемого оборудования.

В производстве изотопов и в радиохимической лаборатории ЖРО образуются при контакте реагентов с облученным топливом или материалами. При этом отработанные технологические растворы имеют среднюю активность, а растворы от вспомогательных операций: промывки, мытье посуды, - как правило, низкую. Соответственно, отработанные технологические растворы собираются в спецсборники и направляются на концентрирование и отверждение, а растворы низкой активности - в спецканализацию.

Радионуклидный состав этих ЖРО определяется номенклатурой производимых радионуклидов.

ЖРО от реактора и горячих камер являются малосолевыми водами и содержат как короткоживущие нуклиды ^{24}Na , ^{132}Te , ^{140}Ba , так и радионуклиды $^{134,137}\text{Cs}$, ^{90}Sr , ^{60}Co , ^{65}Zn с относительно большим периодом полураспада. Эти ЖРО выдерживаются в емкостях по месту образования, а затем, по результатам анализа, либо направляются их на отверждение в том случае, если их удельная активность превышает 10^5 Бк/дм³, либо, при меньшей активности, на станцию очистки.

В лабораториях, проводящих исследования с применением радионуклидов, работают, как правило, с небольшими их концентрациями. ЖРО представляют собой отработанные растворы, воды от мытья рук и посуды. Их состав определяется тематикой работы. Слив ЖРО производится в спецканализацию.

При дезактивации оборудования и помещений образуются низкоактивные дезактивационные растворы и отмывочные воды. Они собираются в специальные емкости и в спецканализацию. Состав ЖРО определяется степенью загрязнения оборудования и составом дезраствора.

ЖРО спецпрачечной содержат стирочные воды с большим количеством ПАВ и комплексонов и, в редких случаях, значимое количество радионуклидов, а также воды полосканий, достаточно чистые, как по химическому, так и по радиохимическому составу. Последние, как правило, могут быть сброшены в хозфекальную канализацию.

В ходе переработки ЖРО на указанных выше объектах образуются концентраты (высокосолевые ЖРО) и отработавшие фильтроматериалы, основным из которых являются ионообменные смолы. Рассмотрим основные способы обращения с ними.

1.3.1 Переработка высокосолевых жидких радиоактивных отходов

Очевидно, что переработка ЖРО не заканчивается на стадии концентрирования, так как полученный продукт представляет еще большую опасность, чем исходные растворы. Поэтому проблема надежной локализации получаемых на установках переработки ЖРО концентратов требует своего окончательного решения. В настоящее время существуют два основных подхода к обращению с высокосолевыми ЖРО - долговременное хранение в емкостях и отверждение со связующим. Долговременное хранение ЖРО в емкостях, в общем случае, не может считаться окончательным решением проблемы вследствие малой надежности самого метода из-за постоянной угрозы несанкционированных протечек и требуемых значительных площадей для строительства новых емкостей. Кроме того, при длительном хранении происходят процессы шламовыделения и кристаллизации солей в емкостях, что при возникновении аварийной ситуации приводит к значительному

усложнению и удорожанию ремонтных работ. Поэтому более рациональным с технологической и экологической точек зрения считается отверждение полученных концентратов.

Для отверждения концентратов промышленно используют три основных метода:

- цементирование;
- битумирование;
- глубокое упаривание.

1.3.1.1 Цементирование

При цементировании ЖРО смешивают с цементом, а полученным раствором заливают специально подготовленные траншеи или емкости. Цементирование характеризуется такими преимуществами, как простота процесса, негорючесть матрицы и способность сохранять неизменно форму цементных блоков.

Для цементирования используют различные цементы: портландцемент [27 - 30], шлакоцемент [31, 32], высокоглиноземистые цементы [33, 34], цементы с высоким содержанием извести [35, 36], специальные цементы [37 - 42].

Для улучшения свойств цементного камня используют различные добавки: импрегнирующие [43 - 45], химические [46 - 48], минеральные [49] и модифицирующие [50 - 53]. Введение различных добавок направлено на улучшение таких свойств конечного продукта, как прочность, выщелачиваемость, сроки схватывания, отсутствие водоотделения, растекаемость, совместимость с ЖРО, увеличение степени наполнения и др.

Химическая совместимость различных типов ЖРО с гидравлическими цементами по данным [54] представлена в таблице 1.12.

Таблица 1.12 - Химическая совместимость ЖРО с гидравлическими вяжущими

Тип ЖРО	Совместимость
Ионообменные смолы	Плохая – хорошая*
ЖРО с боратами	Плохая – хорошая*
Сульфатные ЖРО	высокая
Тип ЖРО	Совместимость
Нитратные ЖРО	хорошая
Карбонатные и фосфатные ЖРО	хорошая
ЖРО с ПАВ	Плохая – хорошая**
ЖРО с комплексонами	плохая
Масла, органические жидкости	Плохая – хорошая***
Кислые ЖРО	Плохая – хорошая****
* – хорошая с добавками; ** – хорошая с пеногасителями; *** – хорошая с эмульгаторами; **** – хорошая с нейтрализатором.	

Существует несколько способов цементирования:

– в емкости с мешалкой, из нижней части которой цементное тесто поступает на затаривание в бочки или бетонные емкости, где хранится наливом;

– в бочке, предназначенной для хранения цементированных отходов, при перемешивании мешалкой, многократно или однократно используемой (оставляют в бочке, рисунок 1.14);

– в герметично закрытой бочке вращением ее одновременно в нескольких плоскостях (рисунок 1.13);

– в потоке смешением.

В первых трех случаях процесс проводится периодически, в последнем – непрерывно (рисунок 1.17). При объемной активности ЖРО

от 0,1 до 1 Ки/дм³ цементирование осуществляют в «горячих камерах» (рисунок 1.15).

Наиболее интересным из периодических процессов представляется смешение в герметично закрытой бочке. В этом случае не только не встает вопрос о транспортировании цементного теста, но и минимальна возможность загрязнения рабочих помещений и транспортных средств радионуклидами. Однако при больших масштабах цементирования предпочтительнее непрерывное оформление процесса - смешение в потоке и приготовление цементного раствора в объемном смесителе периодического действия с весовым дозированием компонентов компаунда (рисунок 1.16).

Установки цементирования используют как в стационарном, так и в мобильном вариантах для всех типов смесителей.

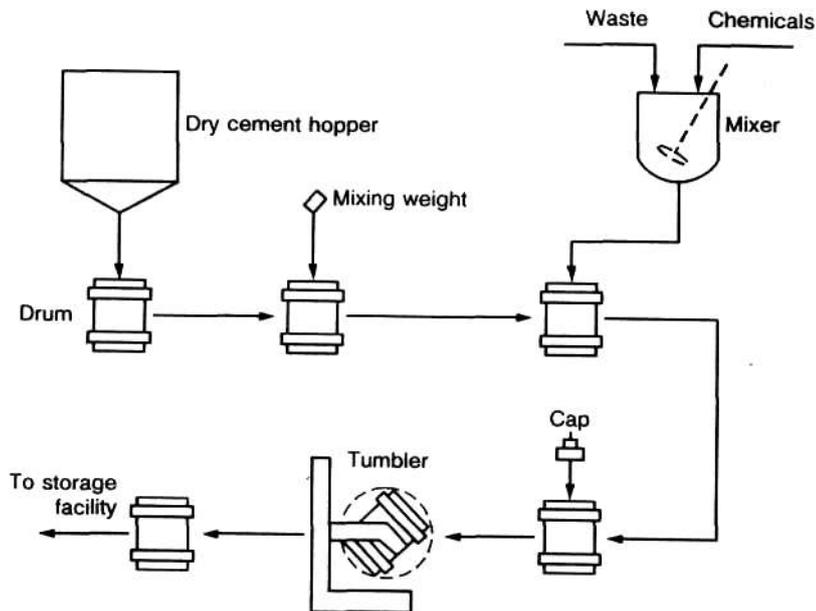


Рисунок 1.13 - Цементирование в герметично закрытой бочке
вращением

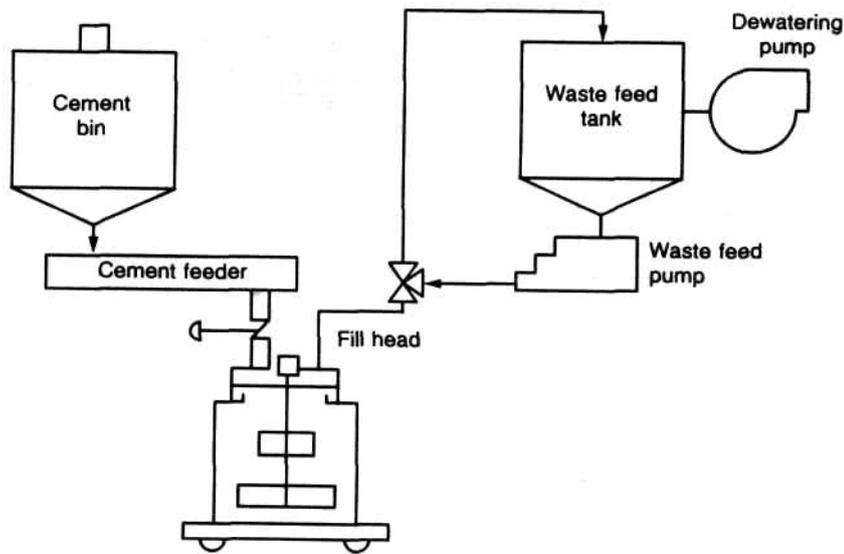


Рисунок 1.14 – Цементирование в контейнере с мешалкой

В промышленном масштабе цементирование для отверждения концентратов используется в США [55], Швеции [56], Германии и Франции. В России проводят цементирование кубовых остатков на Ростовской АЭС.

Исследования прочности включения радионуклидов в цементную массу показывают довольно высокую скорость выщелачивания при контакте с водой, что указывает на необходимость создания надежной гидроизоляции хранилищ. Прочность цементного камня зависит от количества включенных в него солей и уменьшается с увеличением солесодержания. Все это значительно удорожает стоимость хранения (захоронения).

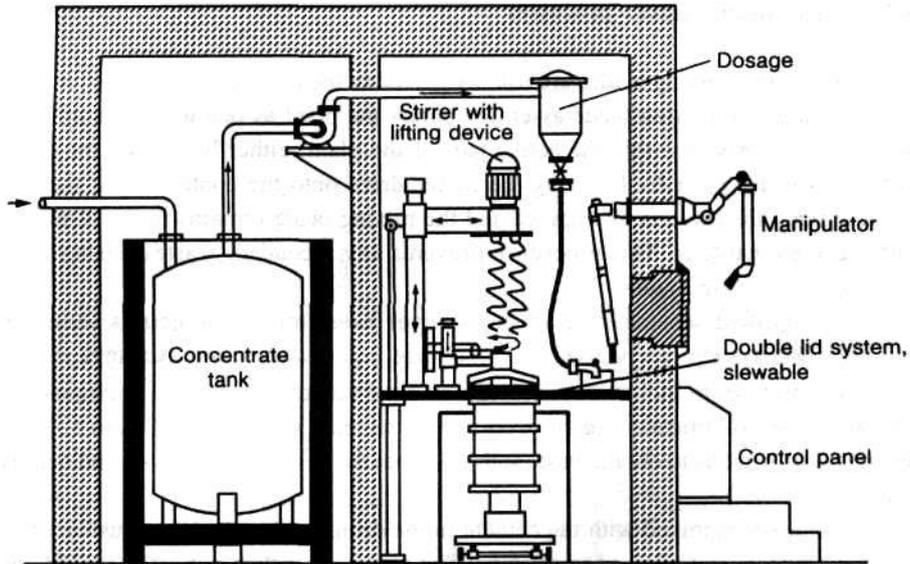


Рисунок 1.15 – Установка цементирования ЖРО в Karlsruhe Nuclear Research Centre

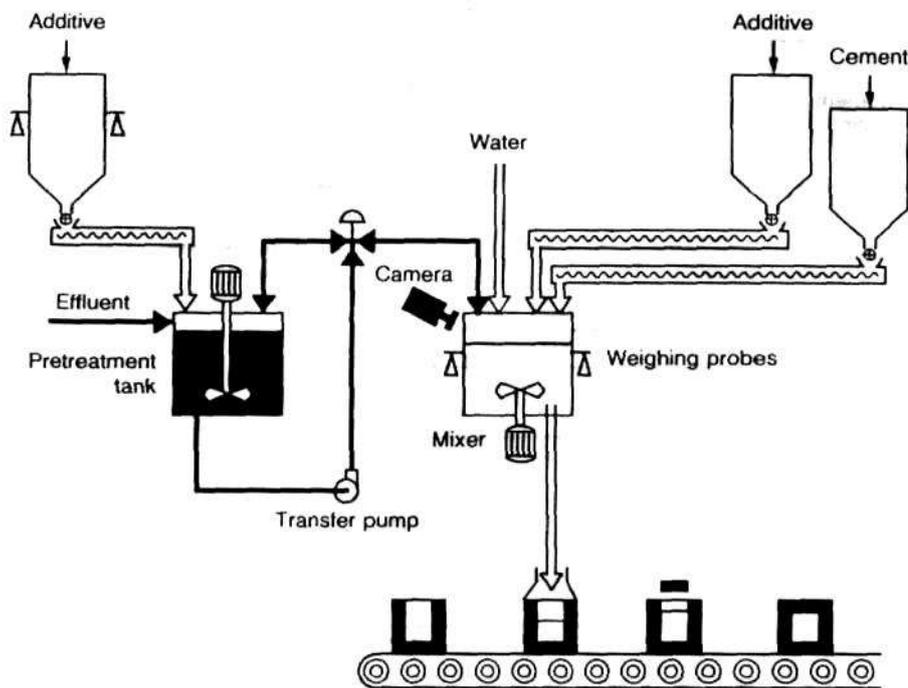


Рисунок 1.16 - Цементирование ЖРО в объемном смесителе

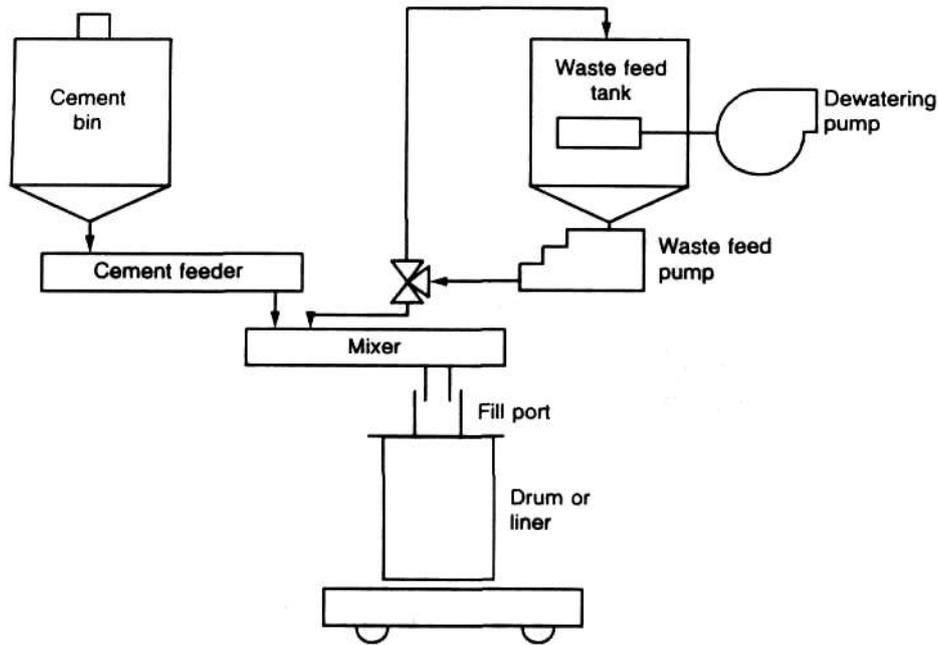


Рисунок 1.17 – Цементирование ЖРО в смесителе непрерывного действия

Существуют и нетрадиционные способы цементирования концентратов. Кубовые остатки АЭС выпаривают досуха, гранулируют, размещают в 200-литровой бочке. В таком виде хранят или пропитывают специальным цементом (cement-glass). Применение данного способа позволяет в восемь раз снизить объем РАО по сравнению с обычным цементированием. Водоцементное соотношение при этом составляет 0,3. Кондиционированный продукт не имеет пустот и не образует трещин при хранении [57].

В работе [58] предложен концептуальный комплексный подход к переработке ЖРО, образующихся на АЭС. К ним относят кубовый остаток с выпарных установок и отработавшую ионообменную смолу. По одному способу оба типа ЖРО цементируют и цементный компаунд размещают в бетонный контейнер. По другому способу с целью уменьшения объема радиоактивных отходов кубовый остаток доупаривают до 1000 г/дм^3 , а цемент добавляют лишь в количестве, необходимом для связывания остаточной влаги. Ионообменные смолы высушивают до сухого состояния

и помещают в бетонный контейнер. Все функции защитного барьера возлагаются на контейнер. Второй способ, позволяющий сократить объем отходов, не подтвержден экспериментальными данными.

Обобщенные данные по цементированию ЖРО представлены в работах [169, 170].

1.3.1.2 Битумирование

Под битумированием понимают включение радиоактивных веществ в твердый инертный материал на основе асфальтенов и битумов. Принцип битумирования состоит во включении радиоактивных шламов и солей в битумы путем отгонки влаги с получением после охлаждения твердых компаундов. Следует отметить, что при битумировании ЖРО солесодержание раствора ограничивается, с одной стороны, устойчивостью компаунда, а с другой стороны, возможностью самовоспламенения битумной массы под воздействием таких окислителей, как нитрат натрия.

Битум представляет собой продукт перегонки нефти или каменного угля. В состав битумов входят парафино-нафтены, моно- и полициклические ароматические соединения, смолы и асфальтены. Для улучшения свойств битумно-солевого компаунда в него предварительно или в процессе битумирования вводят различные добавки [59].

Битумирование концентратов имеет целый ряд ограничений по их химическому составу [60]. Концентраты ЖРО должны быть предварительно обработаны для выполнения следующих условий:

- рН раствора должен быть в интервале 7 - 9;
- коррозионно-агрессивные анионы (фториды, например, CaF_2) должны быть переведены в осадок;
- содержание “органики” (типа ТБФ) должно быть < 1 вес. %;
- концентрация каталитических агентов (хлориды железа и алюминия) не должна превышать 1 %;

– карбонаты и сульфаты натрия, являющиеся гигроскопичными соединениями, необходимо перевести в соответствующие нерастворимые соединения бария или кальция.

Битумирование проводят двумя способами: периодическим и непрерывным. В периодическом процессе после заполнения реакционного объема битумом и его расплавления вводят определенное количество ЖРО после его предварительной обработки. Процесс продолжается до тех пор, пока не испарится вся вода (остаточное содержание воды менее 2 %). Затем битумно-солевой компаунд сливают в контейнер и охлаждают [61, 62].

Непрерывное битумирование осуществляют в двух типах аппаратов: в экструдерах [63] (рисунок 1.18) и роторно-пленочных испарителях [64, 65].

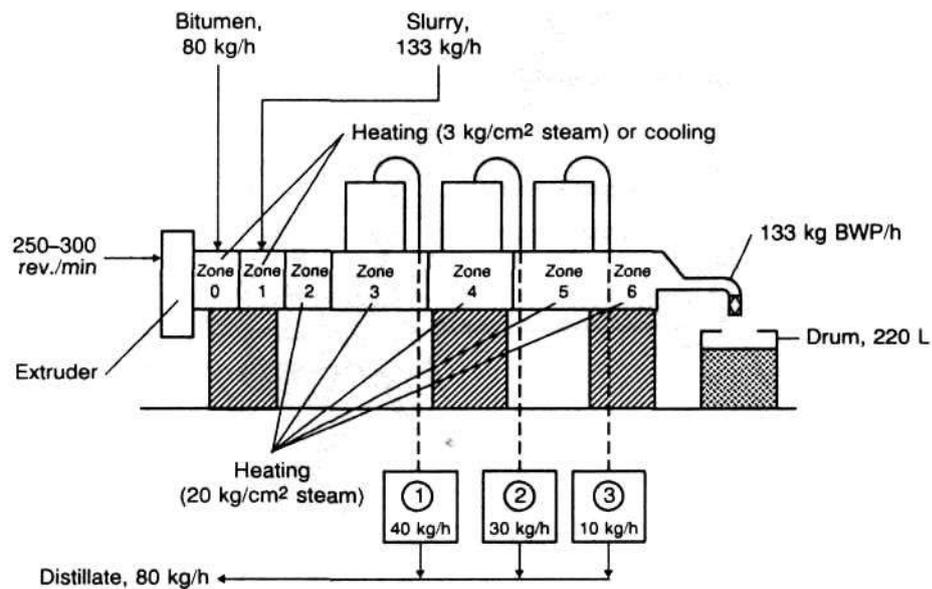


Рисунок 1.18 – Схема битумирования ЖРО в экструдере

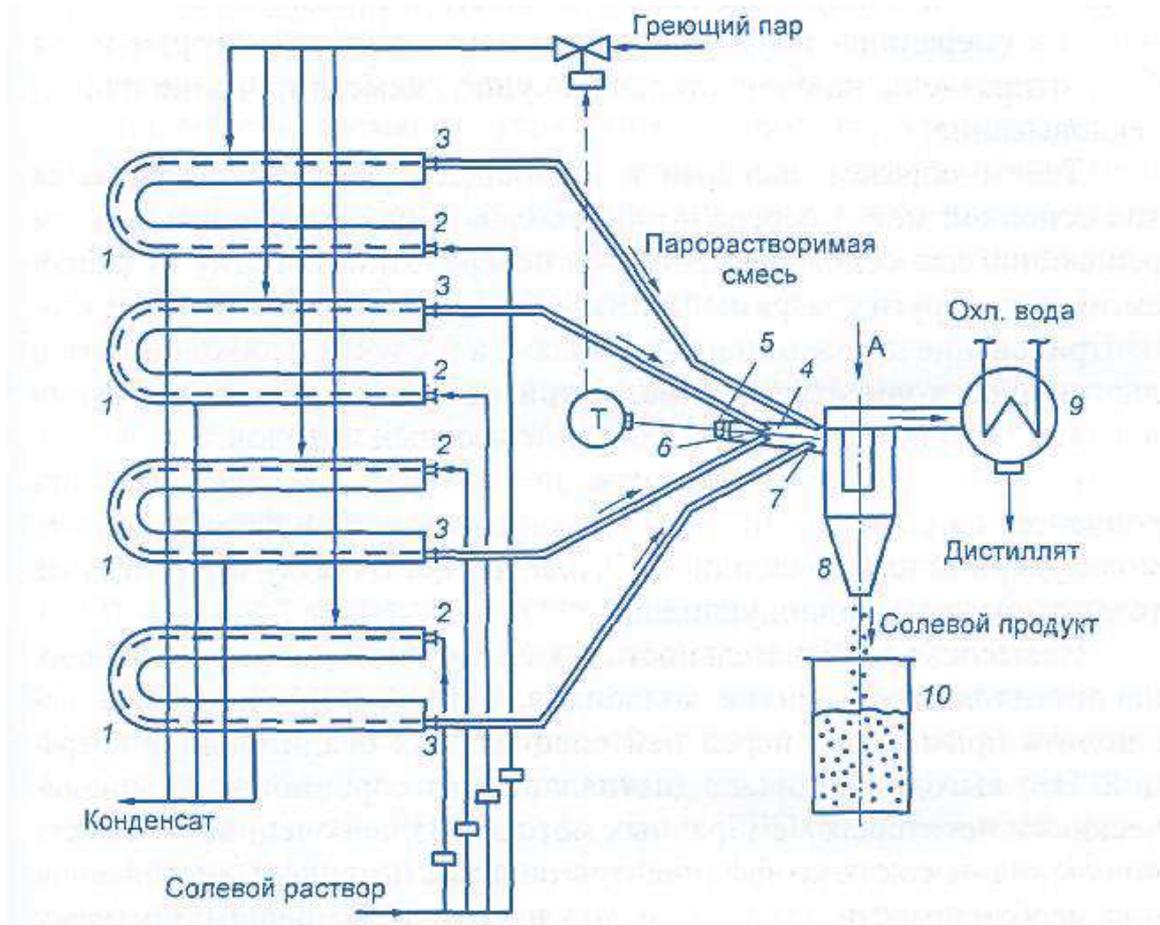
Для отверждения концентратов ЖРО среднего уровня активности битумирование используют в Бельгии (Mol), Германии (Karlsruhe), Японии (Tokai), Швейцарии (Goesgen) и странах бывшего СССР (Игналинская, Ленинградская и Калининская АЭС) [110]. При этом соленополнение битумно-солевого компаунда составляет 40 - 45 % [66, 171, 223].

Битумно-солевой компаунд превосходит цементные блоки по скорости выщелачивания радионуклидов, однако, по-прежнему основным недостатком битумирования и его продукта является пожароопасность. К недостаткам битумирования следует также отнести невысокую радиационную стойкость конечного продукта и возможность его биодegradации.

Хотя эксперименты, проведенные на ФГУП «РАДОН», показали достаточно высокую радиационную стойкость битумно-солевого компаунда Калининской АЭС [205].

1.3.1.3 Глубокое упаривание

На Нововоронежской АЭС с 1987 г. для переработки кубовых остатков используется метод глубокого упаривания, позволяющий получать солевой плав в 200-литровой бочке (рисунок 1.19). При этом объем кубового остатка сокращается в 2 - 4 раза, но плав не является долговечной формой для хранения (захоронения) радиоактивных отходов. Все функции защитного барьера выполняет только материал бочки, долговечность которого не превысит 20 лет [67, 119], поэтому ранее накопленный плав подлежит кондиционированию с применением сертифицированных упаковочных средств.



1 - прямоточные испарители; 2 — патрубки подачи исходного раствора;
 3 - патрубки выхода упаренного раствора; 4 - патрубки подвода паровой смеси к сепаратору; 5 - отверстие для датчика температуры Т; 6 - стержень датчика температуры; 7 - чувствительный элемент датчика; 8 — циклон;
 9 - конденсатор; 10 - контейнер

Рисунок 1.19 – Установка глубокого упаривания

1.3.1.4 Прочие методы отверждения

К прочим методам отверждения концентратов высокого уровня активности следует отнести:

- кальцинацию солей, содержащихся в концентрате отходов с последующим включением их в керамику;
- остекловывание ЖРО.

Под кальцинацией обычно понимают получение оксидов и других термостабильных соединений при термической обработке растворов и

солей неорганических веществ. Получаемые в результате такой обработки ЖРО оксиды могут быть в дальнейшем включены в керамику или стеклоподобные материалы. Полученные таким образом компаунды обладают высокой химической и радиационной устойчивостью. В настоящее время процессы остекловывания считаются наиболее приемлемыми процессами для решения задач долговременной изоляции радиоактивных отходов, загрязненных короткоживущими радионуклидами.

Чаще процессы кальцинации и остекловывания проводят в одном аппарате. Из трех известных способов «чистой» кальцинации (тигельная, распылительная и в «кипящем» слое) только последний нашел опытно - промышленное применение в Idaho Falls, USA [68]. Процесс проводят при температуре от 400 °С до 500 °С, а в качестве источника тепла используют жидкое топливо, распыляемое кислородом в кипящий слой.

Остекловывание высокоактивных концентратов достаточно широко используется в США. Три установки различной производительности эксплуатируются в Savannah River Plant, Hanford, West Valley для переработки отходов, образующихся при переработке ОЯТ и военных отходов. Их включают в боросиликатные стекла в керамическом плавителе [69].

Промышленное остекловывание высокоактивных концентратов производят во Франции [70, 71], Германии [72]. В Японии [73, 74] закончены пуско-наладочные испытания промышленной установки для переработки высокоактивных ЖРО и произведены первые варки стекла на реальных отходах.

Наиболее высокопроизводительная установка остекловывания высокоактивных концентратов находится в ПО «Маяк» [75, 76]. Производительность установки по раствору составляет около 400 л/ч, а по стеклу - от 100 до 110 кг/ч. В состав установки входят: керамический

плавитель, система подготовки шихты, газоочистка, узел расфасовки остеклованного продукта и вспомогательные системы. Варку фосфатных стекол проводят при температуре 900 °С, слив стекла производят в цилиндрические барабаны, которые направляют на временное контролируемое хранение. К настоящему моменту переработано более 15 тысяч кубических метров отходов с объемной активностью более 1 Ки/дм³.

Во всех описанных установках остекловывания варку осуществляют в плавителях прямого нагрева с помощью электродов из различных материалов. В последнее время появились работы по использованию других источников нагрева. Так, в Канаде для остекловывания используют плазменный нагрев [77]. При этом получают боросиликатные стекла при температуре от 1200 °С до 1400 °С. В этом режиме значительно повышается унос радионуклидов цезия от 25 до 73 %, что представляется нам совершенно неприемлемым.

Необходимо отметить, что унос летучих радионуклидов является основным технологическим недостатком остекловывания по сравнению с цементированием или битумированием [172 – 175].

Наиболее отработанным процессом включения высокоактивных концентратов в керамическую матрицу является Synroc-процесс, изобретенный в Австралии в 1979 г. [78]. Продуктом данного процесса является минералоподобный материал, в который надежно включаются радионуклиды. Это особенно важно для радионуклидов, имеющих большой период полураспада (уран, плутоний и др.). В концентраты добавляют оксиды титана, циркония и некоторые другие, кальцинируют до получения гранул, а затем подвергают горячему прессованию при давлении 13,8 МПа и температуре 1250 °С.

В последние годы появилось много работ, связанных с определением целесообразности и условий остекловывания концентратов среднего

уровня активности. Опытные работы, проведенные на ФГУП «РАДОН» на керамическом и холодном тиглях показали возможность получения высококачественного боросиликатного стекла с использованием в качестве флюса кремнезема и датолитового концентрата из кубовых остатков Калининской и Курской АЭС. Установлено, что объем остеклованных отходов в 3,7 раза меньше объема отходов при включении в битум и почти в 10 раз меньше объема цементных блоков. Хотя эти данные не учитывают объемы вторичных ЖРО, образующихся при остекловывании.

С 1998 г. установку остекловывания на базе «холодного тигля» на ФГУП «РАДОН» используют для кондиционирования ЖРО среднего уровня активности внутренних и поступающих от различных поставщиков. Схема установки представлена на рисунке 1.20.

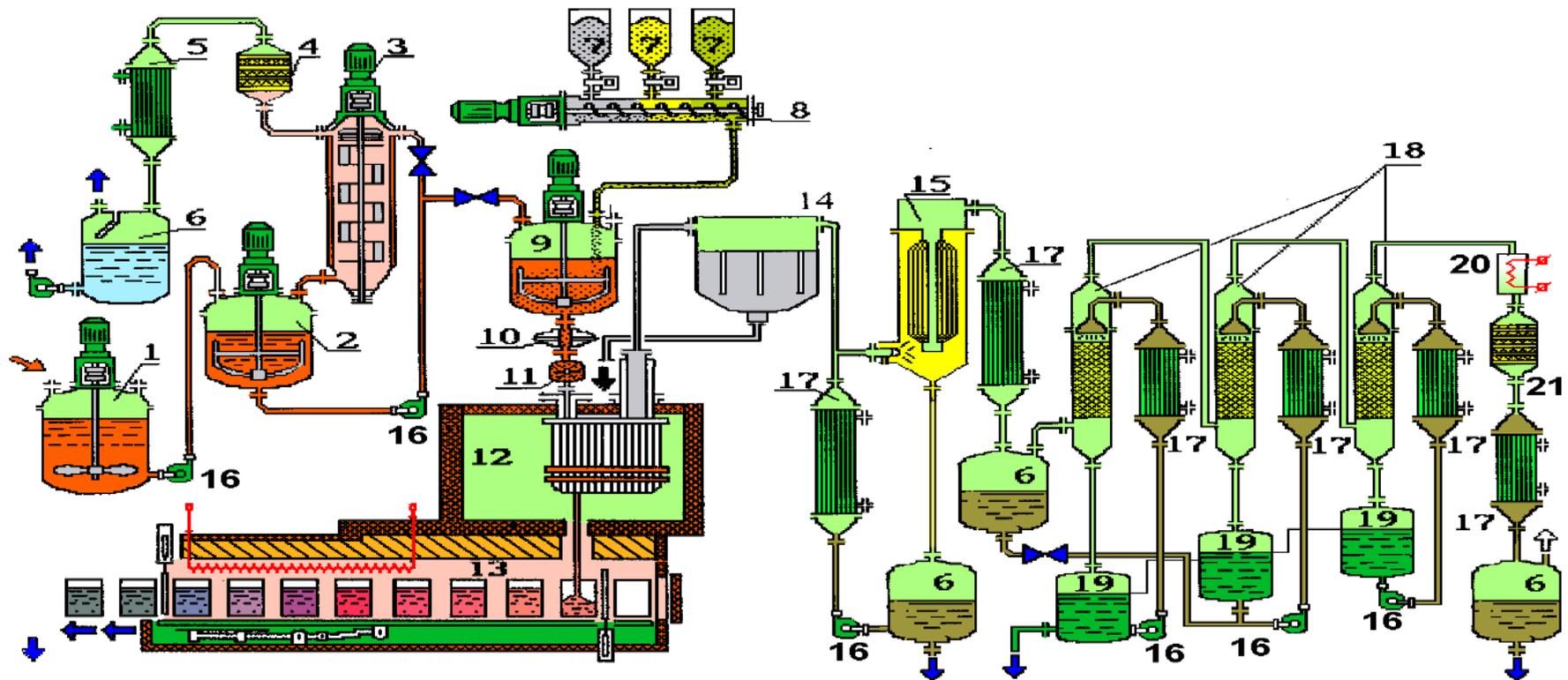
Жидкие радиоактивные отходы из приемной емкости насосом подают в сборник концентрата. Концентрирование проводят в замкнутом цикле: роторный испаритель - сборник концентрата до расчетной концентрации. Полученный концентрат самотеком поступает в смеситель пасты, куда из бункера шнековым питателем подают смесь стеклообразующих добавок. Готовая паста при помощи перистальтического насоса поступает в плавитель «холодный тигель». Стекло периодически сливается из плавителя в металлические контейнеры, проходит тепловую обработку в печи отжига и отправляется на временное хранение.

Система очистки отходящих газов удаляет из них радионуклиды и химически вредные элементы. Продукты уноса с первых ступеней очистки возвращаются в начало процесса.

1.3.1.5 Селективная очистка концентратов

Для переработки кубового остатка в Loivisa, Финляндия использовали метод селективной сорбции на ферроцианидных сорбентах с предварительной корректировкой pH и фильтрацией частиц с размером

более 0,1 мкм [79, 150 - 155]. В 1991-1992 гг. таким методом очищено более 295 м³ с объемной активностью по ¹³⁷Cs $3 \cdot 10^5$ Бк/дм³ до уровня порядка 150 Бк/дм³.



1 - хранилище; 2 - емкость концентрата; 3 - роторный испаритель; 4 - фильтр; 5, 17 - теплообменники;
 6 - емкости-сборники; 7 - стеклообразователи; 8 - шнек; 9 - смеситель; 10 - аппарат механоактивации; 11 - питатель;
 12 - блок плавителей; 13 - печь отжига; 14 - фильтр грубой очистки; 15 - фильтр тонкой очистки; 16 - насос; 18 -
 абсорбционная колонна; 19 - сборник кислоты; 20 - подогреватель; 21 - реактор

Рисунок 1.20 – Принципиальная технологическая схема установки остекловывания ЖРО

Следует отметить, что, как правило, доля собственно радиоактивных компонентов в ЖРО невелика и не превышает сотых долей массовых процентов. Основная часть отходов представляет собой неактивные компоненты, зачастую имеющие определенную технологическую ценность. Поэтому периодически поднимается вопрос об организации таких методов переработки ЖРО, которые бы позволили выделять эти компоненты с целью их повторного использования, снижая при этом солевую нагрузку на стадии локализации радиоактивной составляющей.

В кубовых остатках с солесодержанием порядка 350 г/дм^3 на Loivisa основными компонентами являются нитраты и бораты натрия. Радиоактивность кубовых остатков обусловлена, в основном, радионуклидами цезия и кобальта. Для очистки от радионуклидов используют ферроцианид калия - кобальта в гранулированном виде. Его применение позволяет очистить декантат кубового остатка от $^{137}, ^{134}\text{Cs}$ до значения объемной активности порядка 150 Бк/дм^3 (исходная объемная активность, Бк/дм^3 : $^{137}\text{Cs} - n \cdot 10^5$, $^{60}\text{Co} - n \cdot 10^3$). При этом очистки от ^{60}Co не происходит. Прошедший через колонку с сорбентом декантат кубового остатка вместе с содержащимися в нем радионуклидами ($^{137}\text{Cs} - 150 \text{ Бк/дм}^3$, $^{60}\text{Co} - n \cdot 10^3 \text{ Бк/дм}^3$) сбрасывали в Балтийское море. Шламы, содержащие основную долю ^{60}Co отверждали цементированием. Таким образом, по существующим российским нормативам имеют место нарушения по сбросам как радионуклидов, так и химических веществ (солей).

1.3.2 Переработка ионообменных смол

Методы переработки ИОС можно разделить на две группы: деструктивные и недеструктивные (включение в матрицу) [191, 192]. Как правило, перед переработкой ИОС подвергают предварительной обработке, цель которой:

- перевод в форму, необходимую для последующей переработки или кондиционирования;
- повышение эффективности последующей обработки;
- повышение безопасности.

Возможные методы предварительной обработки ИОС включают:

- удаление свободной жидкости;
- сушку и нагрев;
- измельчение;
- приготовление «пен»;
- дезактивацию.

Удаление свободной жидкости проводят перед включением в различные связующие. Это приводит к повышению коэффициента сокращения объема и совместимости с отверждающим агентом. Для удаления влаги используют центрифуги, вакуумные фильтры и др. Как правило, остаточная влажность составляет порядка 50 %.

Использование химических реагентов (метиловый спирт) не нашло промышленного применения.

Для сушки и нагрева, которые необходимы при прямом направлении на хранение ИОС и термических способах переработки, используют водяной пар (глухой) и воздух. Для этого используют различные аппараты, в т.ч. аппараты с «кипящим слоем» и роторно-пленочные испарители [80, 81]. Нагрев ИОС до 150 °С для удаления аминогрупп из анионитов необходим при последующем включении в матричный материал. Особенно это важно при цементировании, т.к. значительно повышается процент включения ИОС в цементный компаунд.

Измельчение ИОС улучшает последующую деструктивную переработку (сжигание, пиролиз, мокрое окисление и биodeградацию) и

включение в матрицу [193 – 196]. Для измельчения применяют различную технику, в т.ч. криогенную [82].

В Швеции измельчение ИОС проводят перед битумированием и пиролизом. В Германии и Австрии измельчение и сушку совмещают и используют перед сжиганием.

Приготовление «пен» проводят для придания ИОС свойств, необходимых для транспортировки и подачи в установки термической переработки (пиролиз, сжигание, остекловывание). «Пены» представляют собой трехфазную систему (ИОС – жидкость – газ). Для получения пены используют добавки и газ (воздух или инертный газ). Жидкая фаза может быть водой или эмульсией. Содержание ИОС достигает 80 % по массе. Полученную смесь легко транспортировать обычными объемными насосами.

Дезактивация (отмывка) подобна процессу регенерации ИОС, но цели другие:

– отмывка (элюирование) радионуклидов, которые адсорбируют на неорганических сорбентах. Последние легко включить в матрицу;

– отмывка (элюирование) специфических радионуклидов (например, ^{14}C), в присутствии которых ИОС после переработки (иммобилизации) не пригодны для приповерхностного хранения или для удаления летучих радионуклидов перед сжиганием.

В PLO (пилотный) процессе, который был разработан в Швеции [83], радионуклиды с органических ИОС элюируют и пропускают через колонки, содержащие цеолит и титанаты. Отработанные неорганические сорбенты высушивают и спекают для образования керамического материала. Химическая стойкость такого продукта сравнима со стойкостью продукта, который получен прямой иммобилизацией в битум. Достоинство процесса – сокращение объема в сочетании с

кондиционированным конечным продуктом. Этот процесс, однако, не применялся в полном масштабе.

Отработавшие ИОС могут содержать ^{14}C , особенно при использовании их для обработки воды реакторов с тяжелой водой. ^{14}C образуется путем активации ^{17}O в тяжелой воде, а также активацией ^{14}N и ^{13}C , которые являются компонентами стали. Присутствие этих долгоживущих радиоизотопов влияет на стратегию захоронения отработанных смол, потому что большинство приповерхностных хранилищ имеют строгие концентрационные пределы по долгоживущим радиоизотомам. Поэтому желательно удаление ^{14}C и его отдельная фиксация. Разрабатываются два метода для удаления ^{14}C из ИОС: кислотное удаление и термическое удаление.

Кислотное удаление основано на удалении всех обменных ионов из смол путем обработки кислотами. Проведенные исследования показали хорошую эффективность удаления ^{14}C с помощью HCl (более 99,9 % в пилотных тестах), но и удаление других радионуклидов из смол неизбежно [84, 85]. Отделение ^{14}C от других радионуклидов, удаляемых кислотой, должно быть исследовано перед использованием этого метода на практике. Если оно будет успешным, ИОС, обработанные кислотным удалением, почти полностью освобождаются от радионуклидов и поэтому могут быть легко сожжены.

Кислотное удаление с использованием HNO_3 и рециркуляция кислоты после сорбции радионуклидов на стекольной фритте является альтернативной обработкой. Подобная технология применяется для высокоактивных отходов и имеет преимущества в удалении ^{14}C и других радионуклидов в одном процессе, восстанавливая HNO_3 для рециркуляции, и сорбции и иммобилизации радионуклидов на стекольной фритте [84, 85]. Другие процессы термического удаления радионуклидов описаны в работах [86-88].

Кислотную (реагентную) дезактивацию также используют для снижения класса РАО ИОС [198 – 200] или для перевода ИОС в разряд не радиоактивных отходов.

Сжигание

Отработавшие ИОС можно сжигать совместно с другими горючими отходами или отдельно, в зависимости от цели процесса [89]. Сжигание отработавших смол в насыщенной кислородом атмосфере приводит к окислению исходного загружаемого материала и дает сокращение объема в 30-100 раз. Конечный коэффициент сокращения объема зависит от дальнейших методов обработки остатков от сжигания.

Было разработано несколько установок для сжигания ИОС. Эти установки включают барабанную печь или печи с кипящим слоем, или устройство для сжигания воздушной суспензии (пены).

Печи сжигания, предназначенные для обработки ИОС, более сложные, чем печи, используемые для обычных отходов, из-за проблем, связанных со сжиганием ИОС и обработкой отходящих газов. При загрузке в печь смолы имеют тенденцию образовывать большие кластеры в результате плавления перед горением, тем самым вызывая проблемы с огнеупорным материалом печи, а также проблемы, связанные с неполным сгоранием. Также, поскольку ИОС содержат значительные количества серы и азота, отходящие газы печи содержат большие количества SO_2 , SO_3 и NO_x , поэтому необходима эффективная система газоочистки. Кроме того, цезий и рутений – летучи при температуре выше $800\text{ }^{\circ}C$, что еще больше усложняет очистку отходящих газов. Тритий и ^{14}C также могут присутствовать в отходящих газах.

В большинстве случаев смолы смешивают с горючими отходами и загружают в печь в шламообразной форме. Перед сжиганием используется специальная подготовка смол. Без вспомогательной горелки температура в печи находится в пределах от $900\text{ }^{\circ}C$ до $1000\text{ }^{\circ}C$.

При сжигании ИОС образуется большой объем кислых отходящих газов. Смолы содержат 19 г серы и более 8 г азота на 1 л обрабатываемой смолы. Двуокись серы химически улавливают раствором гидроксида натрия. Эксперименты показали, что на второй стадии скруббера использование H_2O_2 при pH 8,2 приводит к наилучшему восстановлению SO_2 в отходящих газах. Выделение NO_x эффективно подавляется поддержанием температуры сжигания между 900 °C и 1000 °C при низких потоках газа, т.е. поддержание небольшого избытка воздуха при горении. Зольный остаток – сыпучий порошок, который частично растворим в воде и кислотах и поэтому должен быть иммобилизован или упакован в герметичные контейнеры перед захоронением. Количество и природа золы строго зависит от типа и характеристик смол и других сжигаемых отходов. Когда кислые отходящие газы нейтрализуют и получаемые при этом соли добавляют к золе, общее сокращение объема составляет 30 % и может быть получено сокращение веса на 20 %.

Низкоактивные ИОС с АЭС в Бельгии сжигали отдельно или совместно с другими горючими отходами. До 1994 г. смолы недостаточно просушивали и они содержали до 53 % воды, что значительно затрудняло сжигание. С 1994 г. смолы стали сушить на АЭС в качестве предварительной стадии перед обработкой, сокращая содержание воды до 25 – 35 %. Зола после охлаждения выгружается в 200-л бочки, которые стоят в ванне с водой. Бочки прессуют и загружают в 400 л бочки и заливают цементным раствором. Средний коэффициент сокращения объема, достигаемый при использовании прессования – 1,77. Общий коэффициент сокращения, полученный при сжигании ИОС, последующем прессовании золы и ее кондиционировании цементом составляет 62. С 1993 по 1996 гг. общее количество сожженных ИОС составило 167 500 кг [89]. Величина общего коэффициента сокращения объема ИОС при использовании данной технологии вызывает большие сомнения.

Опыт показал, что сжигание ИОС совместно с другими отходами – не идеально, потому что воздух для сжигания предпочтительно потребляется другими отходами, а также из-за того, что масса смолы становится покрытой большими количествами золы от других отходов. Намного лучше результаты получаются, когда смолы сжигают отдельно. Однако при этом требуется дополнительный ввод топлива для поддержания температуры в камере сжигания порядка 750 °С. Загрязненное масло или топливо подается в камеру сжигания путем впрыскивания.

Пиролиз

Пиролиз является процессом, который проводят в диапазоне температур от 500 °С до 700 °С. Во время пиролиза смолы разрушаются в инертной атмосфере, полимерные цепочки материала смолы обрываются и образуют твердый остаток (1/3 веса смолы) и газопаровую фракцию (2/3 веса смолы).

Достоинства пиролиза состоят в следующем:

- значительное сокращение объема отходов (коэффициент сокращения объема до 10).
- конечный продукт (твердый плотный пиролизный остаток) является биологически и химически устойчивым.
- почти полное отсутствие уноса радионуклидов, что вызывает большие сомнения.

Эксперименты с пиролизом в Канаде [90] и в Японии [91, 92] показали возможности этого процесса. В Германии был разработан новый концептуальный подход, который был использован Studvik в Швеции [93]. На основе этой технологии был разработан и запатентован Studvik термический процесс сокращения органики (THOR), который использует технологию преобразования пиролиз-пара [94]. В THOR процессе используется два контактных аппарата с кипящим слоем для обработки

широкого спектра твердых и жидких отходов. Твердые, сухие, гранулированные отходы, такие как уголь, графит и т.д. дозируют в пиролизатор с помощью питателя для твердых отходов. Жидкие отходы и шламы, такие как ИОС, масла и т.д. дозируют с помощью насоса.

Установка включает в себя пиролизатор (стадия 1), преобразователь-контактор (стадия 2) и фильтры. Пиролиз проводят при температуре до 800 °С. Органические компоненты разрушаются на этой стадии; полученный газ выходит из пиролизатора, а твердый остаток с радионуклидами удаляют из пиролизатора и собирают в емкости керамического фильтра. Этот остаток направляют в электрически нагреваемый преобразователь с кипящим слоем, который работает при температуре 800 °С. Преобразованные конечные остатки с низким содержанием углерода собирают в керамическом фильтре второй стадии, помещают в герметичные контейнеры и направляют на хранение.

Горячее прессование

Этот метод промышленно используется на атомной станции Philippsburg, Германия [95]. В данном процессе ИОС сушат до влажности от 12 до 50 % (зона 3) в обогреваемом аппарате с мешалкой и нагревают до температуры, необходимой для горячего прессования. Заполняют смолой специальный металлический сосуд, закрывают крышкой (зона 4) и немедленно направляют на прессование в суперкомпакторе. Из него спрессованные «блины» переносят в контейнер и после выходного дозиметрического контроля направляют на хранение. Коэффициент сокращения объема составляет порядка 6.

Среди других термических методов, которые в опытном масштабе используются для переработки ИОС, следует выделить:

- остекловывание [96, 97];
- плазменную обработку;
- кислотное разложение [98, 99];

– окисление в расплаве солей.

Перечисленные методы не нашли широкого промышленного применения для переработки ИОС.

Особо следует выделить метод мокрого окисления ИОС, с продуктом которого обращаются по-разному. Мокрое окисление заключается во взаимодействии ИОС с окислителем в присутствии катализатора при температуре 100 °С и атмосферном давлении. В качестве окислителя используют 50 % раствор пероксида водорода. Этот метод широко исследуется в Англии, США и Японии. В качестве катализаторов используют соли железа и меди. Японская фирма JGC Corporation провела полномасштабные испытания этого процесса и внедрила этот метод для переработки ИОС на АЭС. По этой технологии 99 % органических веществ ИОС растворяется с образованием углекислого газа и воды.

Продукт растворения ИОС после упаривания включают в цемент, или после отделения осадка фильтрат пропускают через сорбенты для отделения радионуклидов. Фильтрат, очищенный от радионуклидов, сбрасывают в водоемы, а осадок и отработавший сорбент включают в цемент [100]. В России последний метод усовершенствован. При его реализации после пероксидного растворения раствор ИОС направляют на дополнительное окисление озонированием совместно с кубовым остатком АЭС. После окисления отделяют осадок и пропускают фильтрат через неорганический сорбент. Такая последовательность технологических операций позволяет значительно повысить степень очистки раствора от радионуклидов и ресурс сорбента за счет более полного окисления продуктов растворения ИОС озоном, что повышает коэффициент сокращения объема и повышает качество цементного компаунда [101].

Среди других методов переработки ИОС, которые находятся на различных стадиях проработки, следует отметить:

– микроволновую сушку с последующей плазменной переработкой;

- биодegradацию [102, 197];
- переработку в плавителе «холодный тигель» [103].

Биодegradация ИОС широко изучается в Финляндии. Анаэробное разложение позволяет уменьшить объем ИОС в 10 – 20 раз, но время процесса составляет от нескольких дней до нескольких недель. Поэтому этот процесс пока не используется на АЭС Финляндии.

Включение ИОС в матричные материалы

Перед включением в матричные материалы ИОС обычно подвергают предварительной обработке. Иногда такая обработка включает только удаление транспортной воды. В качестве матричных материалов используют цемент, битум и некоторые полимеры [104 – 109, 192-197]. Сравнительные характеристики различных связующих для ИОС представлены в таблице 1.13.

В зависимости от объема перерабатываемых ИОС и их удельной активности используют различные варианты цементирования: в бочке (контейнере) с мешалкой, вращающейся бочке, в объемном смесителе. Иногда ИОС цементируют совместно с другими ЖРО. При удельной активности порядка $1 \cdot 10^{10}$ Бк/кг ИОС цементируют в «горячей» камере. Схема установки для цементирования таких ИОС в Индии, представлена на рисунке 1.21.

Таблица 1.13 - Сравнительные характеристики различных связующих для ИОС

Тип матрицы	Преимущества	Недостатки
Цемент	Легко доступна, дешевая, совместима с широким спектром РАО, высокая радиационная стойкость, негорюча	Набухание гранулированных смол может вызвать разрушение матрицы, низкое наполнение ИОС, увеличение объема при включении, высокая скорость выщелачивания радионуклидов

Продолжение таблицы 1.13

Тип матрицы	Преимущества	Недостатки
Битум	Низкая скорость выщелачивания радионуклидов, повышенное наполнение ИОС	Размягчение при умеренных температурах, набухание гранулированных смол при длительном контакте с водой, горюча и подвержена биодegradации, низкая радиационная стойкость
Полимеры	Возможность использования различных полимеров, низкая скорость выщелачивания радионуклидов, повышенное наполнение ИОС	Дороже цемента и битума, низкая радиационная стойкость

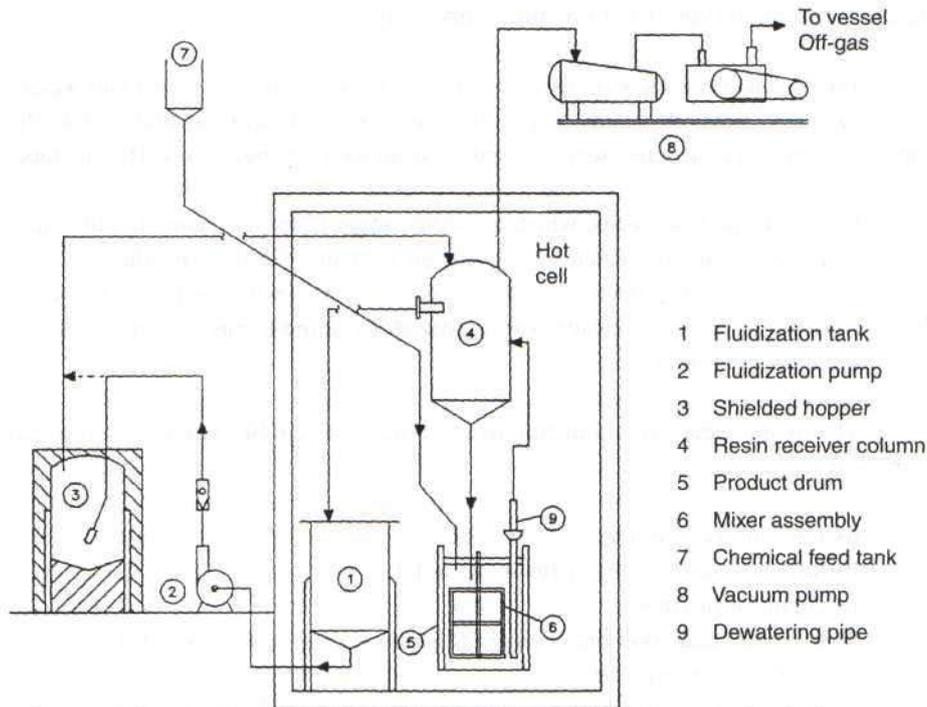


Рисунок 1.21 – Схема установки цементирования ИОС в горячей камере (Narora, India)

ИОС часто включают в цементный компаунд совместно с другими ЖРО (кубовым остатком и шламами). При этом, как правило, в компаунд

вводят как жидкие, так и твердые добавки для улучшения свойств конечного компаунда. Схема установки для совместного цементировани кубовых остатков, ИОС и шламов, которая используется в Швеции фирмой АВВ Atom, представлена на рисунке 1.22.

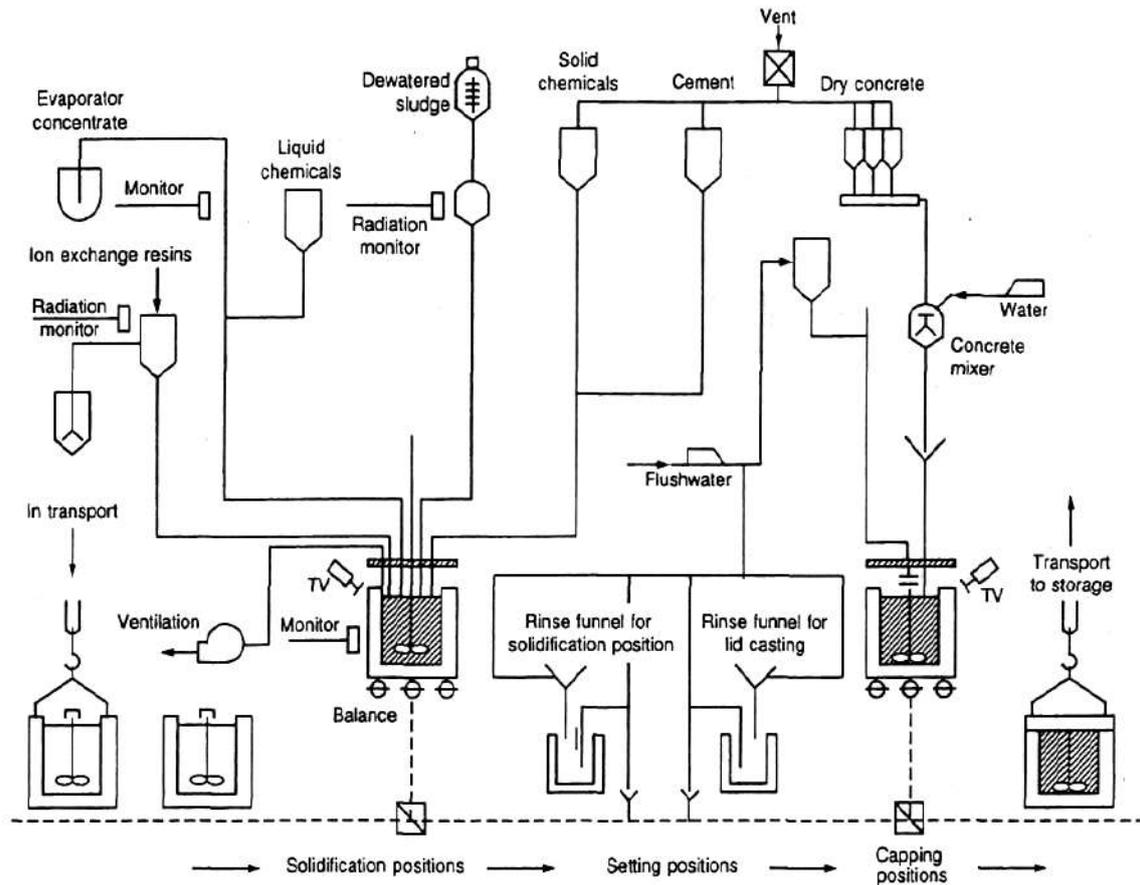


Рисунок 1.22 - Схема установки цементирования ЖРО АВВ АТОМ

На этой установке приготовление цементного компаунда проводят непосредственно в контейнере, оборудованном мешалкой. Дозирование всех компонентов осуществляют весовым методом. После приготовления компаунда и выдержки для схватывания контейнер перемещают в позицию, в которой в контейнер сверху на приготовленный цементный компаунд заливают цементный раствор, приготовленный на технической воде. После закрытия крышки контейнер направляют на хранение [54].

Цементный компаунд для включения ИОС готовят и в объемных смесителях. При этом в цементный компаунд включают также кубовые остатки и шламы.

Битумирование

Битумирование ИОС проводят совместно с кубовыми остатками. Для этих целей используют как экструдеры, так и тонкопленочные испарители. В этих аппаратах происходит практически полное обезвоживание ИОС и кубовых остатков. Схема установки, которую используют на одной из шведских АЭС, представлена на рисунке 1.23.

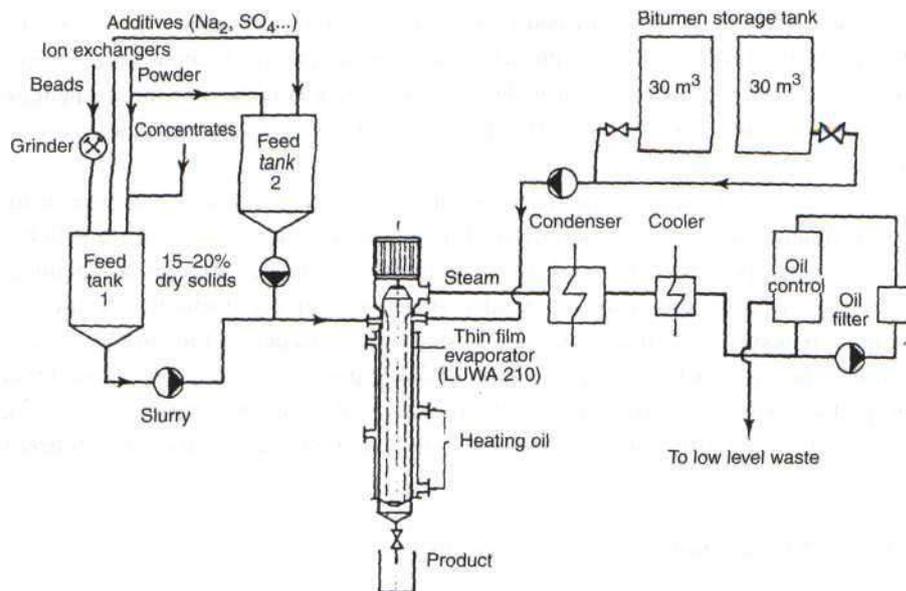


Рисунок 1.23 - Схема установки совместного битумирования ИОС и кубового остатка Vars-chuck nuclear power plant, Sweden

При включении ИОС в полимерные связующие используют термопластичные материалы (полистирол, полиэтилен) и термореактивные материалы (эпоксидные, полиэфирные смолы). Кондиционирование проводят в аппаратах периодического и непрерывного действия.

ИОС после отделения транспортной воды дозируют в контейнер, куда подают в необходимом количестве эпоксидную смолу и отвердитель. Используют одноразовую мешалку, которую оставляют в контейнере после завершения смешения. После выдержки контейнер направляют на

хранение. Отделение избыточной воды производят в центрифуге, смешение с полимерными компонентами в шнековом смесителе. Однако, вызывает большое сомнение работоспособность такой установки и качество полимерного компаунда из-за сложности дозирования нескольких компонентов.

Примеры промышленного использования полимеров для отверждения ИОС и других типов ЖРО представлены в таблице 1.14.

Таблица 1.14 - Промышленное использование полимерных связующих

Страна	Площадка	Тип отходов	Процесс
Аргентина	Atucha	ЖРО АЭС	Полиэтилен (экструдер)
Франция	Grenoble Chooz Mobile systems (COMETE 1,2)	Кубовые остатки, шламы, ИОС	Эпоксидная смола (в бочке)
		ЖРО АЭС	Эпоксидная смола (в бочке)
		ИОС	Полистирол (в бочке)
Германия	Mobile systems (FAMA) (MOWA)	ИОС	Полистирол (в бочке)
Япония	Fukushima, Shimane, Kashiwazaki, Hamaoka	ЖРО АЭС	Полиэфир (в бочке)
Нидерланды	Borssele	ЖРО АЭС	Полиэтилен (экструдер)
Швейцария	Mobile system (FAMA)	ИОС	Полистирол
Англия	Trawsfynydd	ИОС	Полистирол (в бочке)

1.4 Выводы по литературному обзору и постановка задачи исследований

Обзор показал, что для переработки ТРО используют механические, жидкостные и термические методы. Термические методы позволяют

значительно сократить объем ТРО, но для них характерно образование вторичных ЖРО. Так, при сжигании 1 т горючих ТРО может образовываться до 300 л скрубберного раствора в системе газоочистки. Снижения объемов вторичных ЖРО позволит значительно снизить стоимость обращения с РАО в целом.

Для переработки металлических РАО используют в основном механические и жидкостные методы, последние - иногда с интенсификацией электрическим полем или ультразвуком.

Среди механических методов наибольшей эффективностью обладает абразивная дезактивация (дробеструйная и дробеметная). Однако ее применение ограничено по уровню загрязнения поверхности до 50 Бк/см² или 3000 частиц/см²·мин по бета-частицам и значительно меньшими значениями по альфа-частицам.

Из жидкостных методов наибольшей эффективностью обладает ультразвуковая дезактивация, которую можно использовать при загрязнении поверхности ТРО до 10⁵ частиц/см²·мин. При этом геометрия обрабатываемой поверхности ТРО существенно не влияет на эффективность дезактивации, в отличие от электрохимической дезактивации, для которой влияние геометрии поверхности на эффективность дезактивации очень значительно. Однако недостатком ультразвуковой дезактивации является образование вторичных ЖРО, особенно при промывке. Селективное извлечение радионуклидов может позволить решить проблему вторичных ЖРО.

Как уже отмечалось, в связи со сворачиванием военных программ основными источниками образования ЖРО являются:

- АЭС;
- радиохимические предприятия;
- предприятия по переработке РАО;
- пункты хранения радиоактивных отходов (ПХРО);

– исследовательские центры.

В рамках данной работы рассмотрены проблемы обращения с РАО на указанных объектах, за исключением радиохимических предприятий (в силу специфики последних и ограниченности информации о них).

На АЭС основными ЖРО являются:

- кубовый остаток;
- пульпы фильтроматериалов, в основном, ионообменных смол (ИОС);
- плав солей.

Типичным представителем предприятия по переработке РАО является ФГУП «РАДОН», при эксплуатации установок которого образуются:

- низкосолевого ЖРО (солесодержание порядка 1 г/дм³);
- высокосолевого ЖРО (солесодержание порядка 300 г/дм³).

Характерным представителем исследовательских центров является ГНЦ РФ ФЭИ, при эксплуатации установок которого образуются:

- жидкий радиоактивный концентрат (солесодержание – 500 г/дм³, объемная активность до $3,7 \cdot 10^8$ Бк/дм³, ХПК – 100 г/дм³);
- отходы спецпрачечной;
- уран-бериллиевые ЖРО;
- отходы горячих камер.

Для переработки высокосолевого ЖРО в настоящее время используют преимущественно включение в матричные материалы, что приводит к увеличению объема конечного продукта. Это значительно повышает стоимость обращения с РАО, которая складывается в основном из стоимости переработки и захоронения. Используемый в Ловизе метод селективной сорбции радионуклидов не позволяет очистить кубовый остаток от всех радионуклидов и получить конечный продукт, пригодный

для захоронения. Хотя этот метод имеет некоторые преимущества по сравнению с включением в матричные материалы. Используемый на некоторых АЭС метод глубокого упаривания действительно позволяет сократить объем ЖРО в 2 – 4 раза. Однако получаемый плав не соответствует международным стандартам из-за высокой скорости выщелачивания радионуклидов (растворения в воде). При остекловывании образуется большое количество вторичных ЖРО, что значительно увеличивает коэффициент сокращения объема РАО. Использование селективного извлечения радионуклидов может снизить эти потери.

Для переработки ИОС используют деструктивные и недеструктивные методы. При использовании первых образуются вторичные ЖРО, во вторых – происходит увеличение объема конечного продукта. Особенно это характерно для цементированья.

В связи с изложенным выше, задачами исследований являются:

– разработать метод очистки кубовых остатков АЭС от всех радионуклидов до уровня ниже нормативных требований. Отработать технологические режимы отдельных стадий очистки;

– разработать методы переработки солевого плава АЭС;

– провести модернизацию схем обращения с ЖРО ФГУП «РАДОН»;

– исследовать возможность использования селективных сорбентов для цементированья ЖРО ГНЦ РФ – ФЭИ с высоким солесодержанием (500 г/дм^3) и высокой концентрацией органических веществ с получением конечных продуктов, пригодных для захоронения;

– изучить возможность сокращения образования вторичных ЖРО при термической переработке ТРО;

– исследовать методы дезактивации металлических РАО;

– разработать технологию селективной очистки ЖРО от радия и ДПР;

– разработать методы переработки ИОС и сорбентов, позволяющие кондиционировать ИОС без увеличения объема;

– провести проверку разработанных методов для переработки кубовых остатков АЭС, ЖРО ФГУП «РАДОН», ЖРО ГНЦ РФ ФЭИ, ЖРО ПХРО и др.

2 Методическая часть

2.1 Характеристики использованных сорбентов

В качестве сорбентов использовали материалы природного и синтетического происхождения, производство которых возможно в России, а также некоторые сорбенты, изготовленные в Чехии и Финляндии:

– клиноптилолиты месторождений Дзегви (Грузия) и Холинское (Читинская обл., Россия), зернением 0.4 - 0.63 мм;

– диоксид марганца на анионите АВ-17 (MnO_2^- АВ) и ZrO_2 на анионите АВ-17 (ZrO_2^- АВ), зернением 0,4 - 0,8 мм, изготовитель - ВНИИАЭС;

– мелкокристаллические гидратированный фосфат циркония (ГФЦ), гидратированный фосфат хрома (ГФХ), гидратированный фосфат железа (ГФЖ) и гидратированный диоксид марганца (ГДМ-275), изготовитель - НПФ «Термоксид»

– сорбент на основе ферроцианида меди (ФС-2), изготовленный в ИФХЭ РАН;

– сорбенты на основе ферроцианида никеля-калия (НЖА и НЖС), изготовленные во ВНИИАЭС и на ФГУП «РАДОН» по технологии ИФХЭ РАН;

– сорбент Термоксид-35 на основе ферроцианида никеля-калия, производства НПФ «Термоксид»;

– сорбенты с полиакрилонитрильной матрицей на основе: титаната натрия - $NaTiO$ -PAN (размер частиц от 0,2 до 0,6 мм); ферроцианида кобальта-калия - $KCoFeCN$ -PAN (размер частиц менее 0,4 мм); фосфата циркония - ZrP -PAN (размер частиц от 0,6 до 1,5 мм); диоксида марганца - MnO_2 -PAN (размер частиц от 0,6 до 0,8 мм); диоксида титана - TiO_2 -PAN (размер частиц от 0,6 до 0,8 мм); диоксида циркония - ZrO_2 -PAN (размер частиц от 0,6 до 1,5 мм), производство Чехии;

- мелкокристаллический гидратированный фосфат циркония (ГФЦ), включенный в полиакрилонитрильную матрицу, производство Чехии;
- гранулированный ферроцианид калия-кобальта, производство Финляндии.

2.2 Методы анализов

Исследование химического и радионуклидного составов исходных и конечных продуктов осуществляли с помощью следующих методов анализа:

- определение содержания катионов методом атомно-абсорбционной спектроскопии и пламенной фотометрии;
- определение содержания анионов спектрофотометрическим методом и ионной хроматографии;
- определение суммарной α -активности на сцинтилляционном детекторе;
- определение суммарной β -активности на торцевом счетчике СИ-ПБ;
- γ -спектроскопию на полупроводниковом детекторе;
- скорость выщелачивания макрокомпонентов из отвержденных вторичных отходов по стандартам МАГАТЭ и России;
- определение состава отходящих газов аспирационным методом.

2.3 Методика проведения сорбционных экспериментов в статических и динамических условиях

Для выполнения тестов в статических условиях 200 мл раствора и 0,5 г сорбента вносили в колбу на 300 мл. При периодическом перемешивании смесь выдерживали в течение определенного времени. Затем отбирали пробы растворов и определяли объемную активность гамма-излучающих радионуклидов на γ -спектрометре в фильтрате отобранной пробы.

Коэффициенты распределения (K_d) радионуклидов рассчитывали по формуле:

$$K_d = \frac{A_{\text{исх}} - A_{\text{равн}}}{A_{\text{равн}}} \cdot \frac{V}{M}, \quad (1)$$

где $A_{\text{исх}}$, $A_{\text{равн}}$ - объемная активность радионуклида в исходном и равновесном растворах соответственно, Бк/дм³;

V - объем раствора, мл;

M - масса сорбента, г.

Для проведения тестирования в динамических условиях предварительно обработанные в воде сорбенты загружали в стеклянные колонки с внутренним диаметром 1 см. Высота слоя сорбента составляла от 10 до 20 см. Исходный раствор пропускали через сорбенты с помощью перистальтического насоса со скоростью 5 колоночных объемов в час (к.о./ч). Пробы фильтрата объемом от 5 до 100 мл направляли на γ -спектрометрический анализ либо непосредственно в контейнерах для анализа (100 мл), либо после нанесения аликвоты раствора на мишень и упаривания под лампой.

2.4 Определение погрешности радиометрических измерений

Методики определения удельной (объемной) активности проб на радиометрической и γ -спектрометрической аппаратуре обеспечивали измерение активности в пробах при доверительной вероятности 0,95 с погрешностью, зависящей от скорости счета импульсов (J , имп/сек). Так, при измерении суммарной β -активности относительная погрешность (δ , %) составляла:

J	0,108	0,669	2,025	>2,025
δ	89	20	13	10

Погрешность определения суммарной β -активности пробы зависит от погрешностей определения скоростей счета пробы и эталона,

погрешности определения поправок на ослабление суммарного β -излучения в материале пробы и паспортной активности образцового источника.

Относительную доверительную погрешность определения скорости счета от пробы δ_p и эталона $\delta_{эт}$, обусловленные статистическим характером радиоактивного распада, рассчитывали по формуле:

$$\delta_{p,эм} = \pm \sqrt{\frac{U_v^2}{t} * \frac{J_c + \sqrt{J_c - J_\phi}}{(J_c - J_\phi)^2}} \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $U_v^2 = 2,09$ при доверительной вероятности 95 %;

t - время измерения пробы или эталона, сек;

J_c - скорость счета от пробы или эталона и фона, имп/сек;

J_ϕ - скорость счета от фона, имп/сек.

Относительную доверительную погрешность определения активности пробы δ_q рассчитывали по формуле:

$$\delta_q = \pm \sqrt{\delta_{эт}^2 + \delta_p^2 + \sigma_s^2 + \delta_h^2} \quad (3)$$

где δ_p - относительная погрешность определения активности образцового источника суммарного β -излучения третьего разряда (паспортное значение);

δ_s - доверительная погрешность определения коэффициента ослабления суммарного β -излучения в материале пробы (табличное значение);

δ_h - доверительная погрешность определения коэффициента образцового источника β -излучения в материале пробы, значение δ_h берут из таблицы МАКР-96.

Подобным способом рассчитывали погрешности при проведении измерений суммарного α -излучения и γ - спектрометрии.

В зависимости от активности пробы погрешность измерения изменялась в интервале от 5 до 100 %.

3 Переработка кубовых остатков АЭС

Как уже отмечали в главе 1, для очистки ЖРО от радионуклидов используют различные типы селективных сорбентов [133, 141 – 149]. Однако, в этих в процессах производят очистку в основном низкосолевых вод от отдельных радионуклидов. Известно использование неорганических сорбентов при очистке кубовых остатков на АЭС от радионуклидов цезия [121, 150 - 156].

Сравнительные характеристики различных способов переработки кубовых остатков приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Характеристики различных способов переработки кубовых остатков

Способ переработки	Коэффициент сокращения объема РАО	Качество конечного продукта	Место использования
Цементирование	От 0,9 до 1,3 включ.	Удовлетворительное	Ростовская АЭС
Битумирование	От 1,5 до 2,5 включ.	Хорошее	Ленинградская, Калининская АЭС
Глубокое упаривание	От 2 до 3 включ.	Низкое	Нововоронежская АЭС
Остекловывание	От 3 до 4 включ.	Высокое	МосНПО «Радон»
Селективная сорбция	~100	Высокое	Ловиза, Финляндия

Как видно из представленной таблицы, селективная сорбция обладает неоспоримым преимуществом по сравнению с другими способами переработки кубовых остатков по коэффициенту сокращения объема РАО. Поэтому селективная сорбция может быть выбрана как базовый способ для переработки кубовых остатков, накопленных на АЭС.

Как уже отмечалось, в кубовых остатках с солесодержанием порядка 350 г/дм³ на Ловизе основными компонентами являются нитраты и бораты натрия. Радиоактивность кубовых остатков обусловлена в основном радионуклидами цезия и кобальта. Для очистки от радионуклидов использовали ферроцианид калия - кобальта в гранулированном виде. Его применение позволило очищать декантат кубового остатка от ¹³⁷, ¹³⁴Cs до

значения объемной активности порядка 150 Бк/дм³ (исходная объемная активность, Бк/дм³: ¹³⁷Cs- $n \cdot 10^5$, ⁶⁰Co - $n \cdot 10^3$). При этом очистки от ⁶⁰Co не происходило. Прошедший через колонку с сорбентом декантат кубового остатка вместе с содержащимися в нем радионуклидами (¹³⁷Cs- 150, ⁶⁰Co - $n \cdot 10^3$ Бк/дм³) сбрасывали в Балтийское море. По существующим нормативам имеют место нарушения по сбросам радионуклидов, особенно ⁶⁰Co.

Таким образом, при использовании селективных сорбентов для переработки кубовых остатков АЭС необходимо особое внимание уделить проблеме выделения ¹³⁷Cs и ⁶⁰Co.

Кубовые остатки АЭС стран бывшего СССР могут значительно отличаться по химическому составу и рН; их радионуклидный состав определяется на 90 % радионуклидами цезия и кобальта.

Задачами данной стадии исследований было:

- тестирование различных типов сорбентов на имитаторах кубовых остатков;
- выбор наилучших сорбентов для очистки реальных кубовых остатков АЭС.

3.1 Исследования на имитаторах кубовых остатков АЭС

Модельный раствор кубового остатка АЭС с реактором типа ВВЭР готовили следующим образом: в 700 мл дистиллированной воды растворяли 200 г NaNO₃ и 150 г H₃BO₃, затем при непрерывном перемешивании корректировали рН раствора до 11,0 с помощью раствора NaOH и доводили объем раствора до 1 л. После отстаивания раствора в течение 24 ч осветленную часть раствора декантировали и вносили в декантат метки радионуклидов ¹³⁷Cs и ⁶⁰Co до объемной активности 5·10⁵ Бк/дм³ по каждому из радионуклидов.

Значения коэффициентов распределения (K_d) радионуклидов ^{137}Cs и ^{60}Co в статических условиях в модельных растворах при $\text{pH} = 11,0$ и $\text{pH} = 7,0$ представлены в таблицах 3.2 и 3.3, соответственно.

Таблица 3.2 - Коэффициенты распределения (K_d) ^{137}Cs и ^{60}Co на различных сорбентах при сорбции из модельного раствора, $\text{pH}=11$ (δ - относительная доверительная погрешность измерения)

Сорбент	^{137}Cs		^{60}Co	
	K_d , мл/г	δ , %	K_d , мл/г	δ , %
КСоFeCN-PAN	12000	15	31	13
Клиноптилолит Дзегви	223	17	20	15
Клиноптилолит Холин.	44	10	19	14
MnO_2 - АВ	< 10	10	124	10
MnO_2 -PAN	< 10	10	73	11
ZrP-PAN	< 10	10	97	10
ZrO_2 -АВ	< 10	10	52	10
ZrO_2 -PAN	< 10	10	46	10
ГФЦ	< 10	10	1300	18
NaTiO-PAN	<10	10	96	10
TiO_2 -PAN	< 10	10	69	10

Таблица 3.3 - Коэффициенты распределения (K_d) ^{137}Cs и ^{60}Co на различных сорбентах при сорбции из модельного раствора, $\text{pH}=7,0$

Сорбент	^{137}Cs		^{60}Co	
	K_d , мл/г	δ , %	K_d , мл/г	δ , %
НЖА	20000	30	620	13
ФС-2	13000	26	110	10
КСоFeCN-PAN	23000	32	250	12
ГФЦ	120	12	2800	18

Продолжение таблицы 3.3

Сорбент	^{137}Cs		^{60}Co	
	K_d , мл/г	δ , %	K_d , мл/г	δ , %
Клиноптилолит Дзегви	110	11	<10	10
Клиноптилолит Холин.	42	10	<10	10
ГДМ-275	40	10	2600	42
MnO_2 - АВ	<10	10	6500	39
NaTiO-PAN	<10	10	1500	18
$\text{MnO}_2\text{-PAN}$	<10	10	1200	15
ГФХ	<10	10	700	12
$\text{TiO}_2\text{-PAN}$	<10	10	210	10
ГФЖ	<10	10	110	10
ZrP-PAN	<10	10	99	10
$\text{ZrO}_2\text{-PAN}$	<10	10	17	10
$\text{ZrO}_2\text{-AB}$	<10	10	<10	10

На втором этапе работ проводили сорбцию в динамических условиях из модельного раствора с $\text{pH} = 11$, как наиболее характерного для кубового остатка АЭС с реакторами типа ВВЭР. Для исследований выбраны сорбенты, селективные к цезию - KCoFeCN-PAN и клиноптилолит месторождения Дзегви, и сорбенты для кобальта - $\text{MnO}_2\text{-AB}$, NaTiO-PAN и ZrP-PAN . Объем сорбента в колонке – 15 мл, расход модельного раствора – 50 – 60 мл/ч.

Результаты сорбции ^{137}Cs и ^{60}Co из модельного раствора кубового остатка представлены на рисунках 3.1 и 3.2.

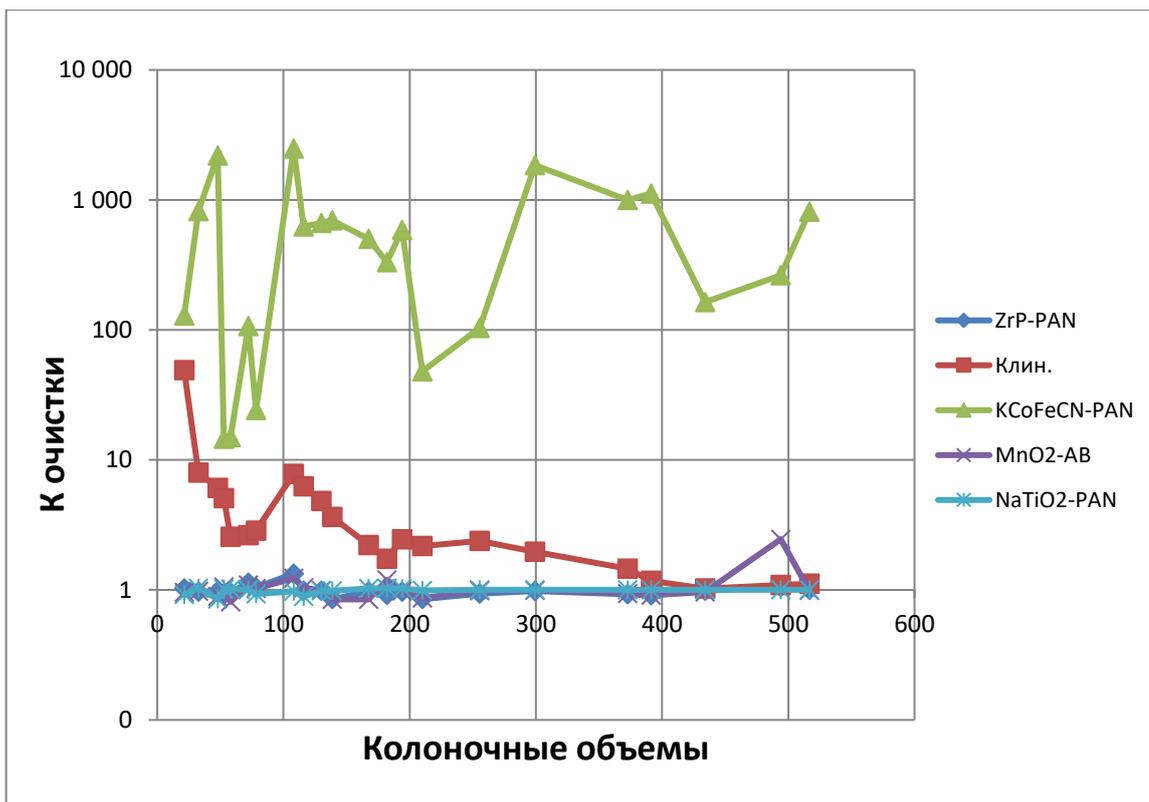


Рисунок 3.1 - Результаты сорбции ^{137}Cs из модельного раствора кубового остатка

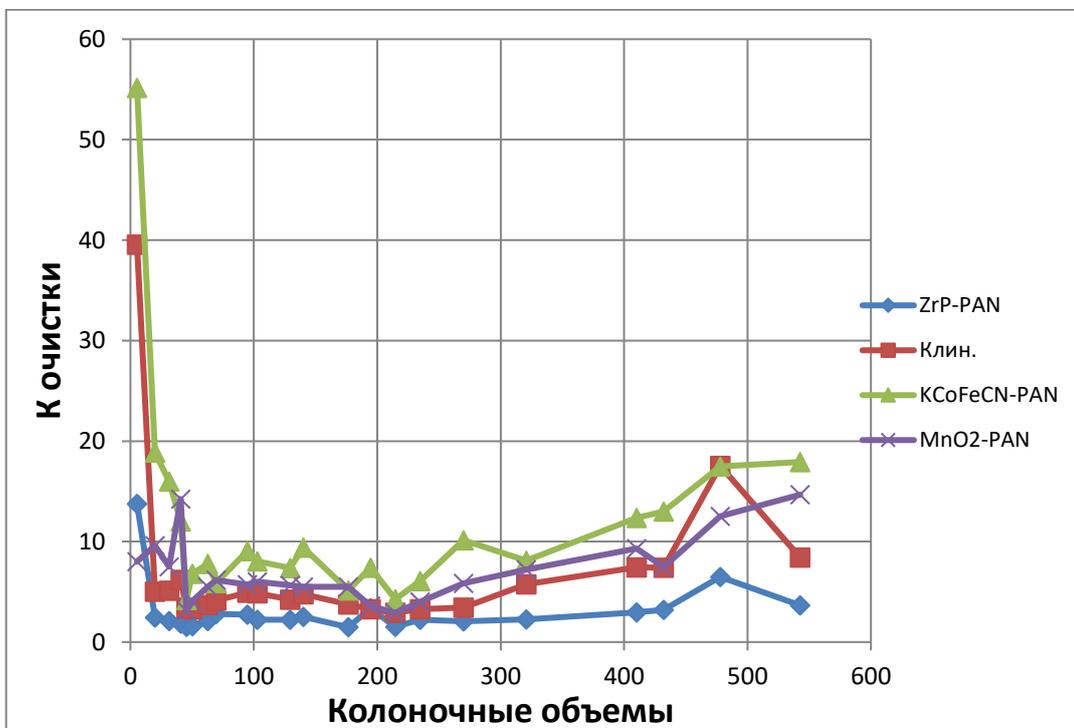


Рисунок 3.2 - Результаты сорбции ^{60}Co из модельного раствора кубового остатка

Из представленных результатов видно, что ^{137}Cs извлекается только двумя сорбентами (KCoFeCN-PAN, клиноптилолит месторождения Дзегви), причем эффективность извлечения больше у KCoFeCN-PAN. ^{60}Co извлекается всеми сорбентами, но наибольшая очистка получена на KCoFeCN-PAN. Необходимо отметить, что $K_{\text{оч}}$ на KCoFeCN-PAN по ^{60}Co значительно ниже, по сравнению с ^{137}Cs .

Таким образом:

1 Показана принципиальная возможность очистки кубовых остатков АЭС от основных радионуклидов (Cs, Co) с помощью селективных сорбентов.

2 Экспериментально установлено, что для очистки кубовых остатков АЭС от ^{137}Cs и ^{60}Co наиболее пригодными сорбентами являются ферроцианидные сорбенты, в частности KCoFeCN-PAN, обладающие большей эффективностью по сравнению с природными цеолитами и сорбентами на основе оксидов (фосфатов) переходных металлов на различных носителях.

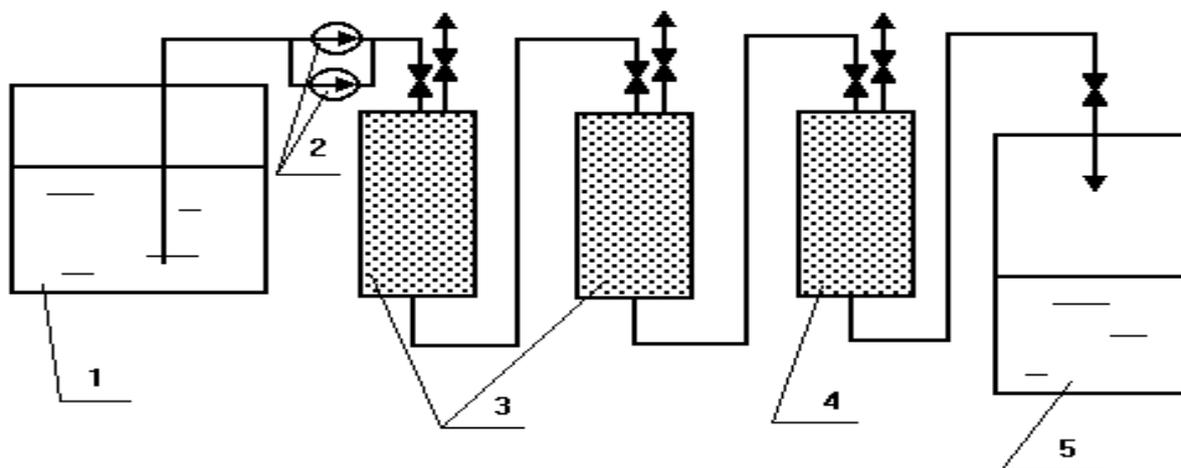
3.2 Проведение испытаний сорбентов на реальных кубовых остатках АЭС

Исходя из полученных результатов, для проведения испытаний на реальных кубовых остатках АЭС были выбраны ферроцианидные сорбенты, обладающие большей эффективностью и ресурсом по сравнению с природными цеолитами и сорбентами на основе оксидов (фосфатов) переходных металлов на различных носителях.

Перед началом испытаний сорбентов на АЭС была произведена оценка состояния хранения кубового остатка, которая показала следующее. Кубовый остаток на АЭС с реакторами типа ВВЭР представляет собой двухфазную систему, состоящую из декантата и донного осадка. Доля последнего составляет от 5 до 40 %. Основным компонентом осадка являются бораты натрия, загрязненные

радионуклидами цезия, кобальта и марганца. На АЭС с реакторами РБМК доля донного осадка незначительна (менее 1%). Основным компонентом осадка являются практически нерастворимые примеси (песок, глина и др.). Объемная активность декантата кубовых остатков составляет $n \cdot (10^6 - 10^7)$ Бк/дм³ и обусловлена в основном радионуклидами цезия, кобальта и марганца, причем доля цезия превышает 90 %.

Исследования были проведены на кубовых остатках Балаковской, Хмельницкой, Калининской, Ленинградской и Кольской АЭС. Испытания проводили на стенде, схема которого представлена на рисунке 3.3. Декантат кубового остатка из емкости на АЭС (разными способами) заливали в емкость 1 и прокачивали через три последовательно соединенных фильтра, заполненных ферроцианидными сорбентами. Полезный объем каждого из фильтров составлял 400 мл. Первый и второй по ходу раствора фильтры загружали сорбентом НЖА зернением от 0,25 до 0,8 мм. Третий фильтр заполняли сорбентом НЖС зернением от 0,25 до 0,8 мм или KCoFeCN-PAN. Декантат подавали перистальтическими насосами с расходом от 0,9 до 1,1 л/ч. Линейная скорость фильтрации составляла порядка 0,5 м/ч, а температура растворов – от 23 °С до 28 °С. В некоторых случаях производили коррекцию рН кубового остатка, при условии отсутствия кристаллообразования. В случае значительного снижения эффективности очистки первого фильтра (колонки) производили его замену. Вторая колонка становилась первой, третья - второй, свежая - третьей.



- 1 - емкость с исходным раствором; 2 - перистальтические насосы;
 3 - фильтры с сорбентом НЖА; 4 - фильтр с сорбентом KCoFeCN-PAN;
 5 - емкость для сбора фильтрата

Рисунок 3.3 – Схема стендовой установки для сорбции радионуклидов из кубовых остатков АЭС

При очистке кубового остатка АЭС необходимо решить две задачи:

– выделение радионуклидов (Cs, Co) с помощью селективных сорбентов должно обеспечивать получение солевых растворов ниже уровня 10 УВ по НРБ-99/2009 (Бк/кг, 10 УВ для ^{137}Cs - 110, ^{60}Co - 400);

– ресурс селективных сорбентов должен составлять не менее 200 колоночных объемов.

Выбор такого значения был постулирован и обусловлен необходимостью многократного сокращения объема радиоактивных отходов с учетом сложившейся ситуации на АЭС, на которых емкости для хранения ЖРО заполнены на 60 – 90 %. Оптимизация для конкретного типа ЖРО должна проводиться по трем параметрам: необходимая степень очистки, максимальный коэффициент сокращения радиоактивных отходов и минимальные эксплуатационные расходы при обращении с отработавшим сорбентом, обусловленные мощностью дозы от него, грузоподъемными механизмами и др.

Соблюдение этих условий обеспечит получение после очистки нерадиоактивных отходов, при этом коэффициент сокращения радиоактивных отходов составит порядка 200.

Результаты, полученные при проведении испытаний на пяти АЭС, представлены в таблице 3.4. На примере кубового остатка Калининской АЭС приведены результаты сорбции ^{137}Cs с заменой колонок.

Анализ полученных результатов показывает:

- ни на одной из АЭС не выполнено условие очистки по ^{137}Cs ;
- очистки от радионуклидов кобальта в процессе использования селективных сорбентов не происходит.

Таблица 3.4 - Результаты очистки кубовых остатков АЭС по ^{137}Cs с помощью селективных сорбентов (объем колонки - 400 мл, сорбенты - НЖА, НЖС, КСоFeCN-PAN, три последовательно соединенных колонки)

Наименование АЭС	Исходная активность Бк/дм ³	Объем, при котором превышает 10 УВ по Cs^{137} , к.о. *	Кол-во к.о.* до замены 1 колонки	Схема очистки
Балаковская	$1,6 \cdot 10^6$	10 УВ не превышено	37,5	1,2 - НЖА, 3 - НЖС
Калининская	$1,8 \cdot 10^7$	< 6	47,5	То же
Хмельницкая	$4,8 \cdot 10^6$	От 4,2 до 20 включ.	Замены не было	1,2 - НЖА, 3-КСоFeCN-PAN
Хмельницкая	$3,7 \cdot 10^6$	От 2,5 до 17,5 включ.	То же	То же
Ленинградская	$8,8 \cdot 10^6$	От 30,8 до 40 включ.	»	»
Кольская	$5,6 \cdot 10^7$	От 42,5 до 65 включ.	»	»
*к.о. - колоночный объем (равен объему всех колонок)				

Таким образом, хотя использование селективных сорбентов позволяет в значительной степени снизить объемную активность кубовых

остатков по ^{137}Cs , оно не обеспечивает получение нерадиоактивных растворов ни по цезию, ни по кобальту.

В емкостях кубового остатка (ЕКО) кроме декантата на АЭС с реакторами типа ВВЭР имеются значительные количества осадка. Из ЕКО-4 1-й очереди Кольской АЭС, работающей на реакторах ВВЭР, было отобрано 400 г осадка с глубины 4,5 м от люка. Осадок растворили в 3 л обессоленной воды и полученный раствор очищали от цезия на лабораторной установке, описанной выше. Разница состояла лишь в том, что объем каждой колонки составлял 8 мл. Химический и радионуклидный состав раствора определялся боратом натрия и радионуклидами Cs, Co и Mn.

При проведении процесса сорбции удельная активность ^{137}Cs в исходном растворе составляла $1,1 \cdot 10^6$ Бк/дм³, ^{60}Co – $5,9 \cdot 10^4$ Бк/дм³, ^{54}Mn – $1,2 \cdot 10^3$ Бк/дм³, объем колонки - 8 мл, сорбенты - НЖА, НЖС, КСоFeСN-РАN, использовались три последовательно соединенных колонки. Результаты сорбции ^{137}Cs представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 - Результаты сорбции ^{137}Cs из раствора кристаллических осадков емкости ЕКО-4 1-й очереди.

Прошедший объём, мл	Прошедший объём, к.о.*	Удельная активность ^{137}Cs , Бк/дм ³		
		после 1-го фильтра	после 2-го фильтра	после 3-го фильтра
300	12,5	<700	<700	<700
600	25	<700	<700	<700
800	33,3	<700	<700	<700
1000	42	1000	1000	700
1200	50	$2,8 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^3$	700
1600	67	$3,8 \cdot 10^3$	$1,4 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^2$
2000	83	$8,6 \cdot 10^3$	$1,5 \cdot 10^3$	$8,7 \cdot 10^2$

*к.о. - колоночный объем

Эффективность очистки по цезию была несколько выше, чем в случае с декантатом кубового остатка. Однако очистки от ^{60}Co и марганца не наблюдали и в этом случае.

Отсутствие очистки кубовых остатков от ^{60}Co на сорбентах, по-видимому, объясняется формой нахождения ^{60}Co в кубовых остатках. В кубовых остатках ^{60}Co , известный как хороший комплексообразователь, может присутствовать в виде различных органических комплексов. Образование органических комплексов обусловлено использованием при эксплуатации АЭС таких веществ, как ЭДТА, щавелевая кислота, различные моющие средства и др. Эти вещества могут образовывать с ^{60}Co комплексы, не склонные к сорбции.

Низкую эффективность сорбентов по ^{137}Cs можно связать с отравляющим действием на сорбенты различных органических соединений, присутствие которых характеризуется показателем ХПК. Наибольший ресурс по цезию был отмечен на кубовых остатках Балаковской АЭС, имеющих самый низкий ХПК (порядка $2 \text{ г O}_2/\text{дм}^3$), а для кубовых остатков Калининской и Хмельницкой АЭС, в которых ХПК составляет от 6 до $8 \text{ г O}_2/\text{дм}^3$, ресурс был наименьшим.

Поэтому дальнейшие исследования были направлены на:

- изучение влияния концентрации различных комплексонов и pH на сорбцию указанных радионуклидов;
- поиск методов разрушения комплексов, связывающих ^{60}Co , с целью последующего его выделения различными способами;
- поиск возможностей повышения ресурса селективных по ^{137}Cs сорбентов.

3.3 Изучение влияния различных факторов на сорбцию радионуклидов

Были проведены эксперименты по определению влияния концентрации этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) и pH на сорбцию ^{60}Co и ^{137}Cs из раствора, моделирующего ЖРО Калининской АЭС. В экспериментах использовали сорбенты $\text{MnO}_2\text{-AB}$ и гидратированный фосфат циркония (ГФЦ) для кобальта, а также ферроцианидные сорбенты - для цезия. Масса сорбентов составляла от 1 до 0,5 г. Отношение объема раствора к массе сорбента: $(100 \div 50)/1$. После внесения сорбента раствор выдерживали в течение определенного времени, а затем производили отбор проб.

В растворе ЭДТА с концентрацией $1 \cdot 10^{-5}\text{H}$ при использовании сорбента $\text{MnO}_2\text{-AB}$ коэффициент распределения ^{60}Co уменьшается в диапазоне от 38 до 50 раз, а при использовании сорбента ГФЦ - от 71 до 78 раз. Сорбция ^{60}Co практически прекращается при концентрации ЭДТА более $1 \cdot 10^{-3}\text{H}$.

Щавелевая кислота практически не оказывает влияния на сорбцию ^{60}Co и ^{137}Cs . При концентрации ЭДТА, равной $1 \cdot 10^{-2}\text{H}$, коэффициент распределения ^{137}Cs резко падает. Это можно объяснить двумя причинами: образованием сорбционно неактивных форм цезия в растворе и разрушении (химическом растворении) сорбента. Первое предположение подтверждается отсутствием очистки кубовых остатков АЭС по ^{137}Cs при повторном пропускании через свежие сорбенты, а второе - изменением цвета раствора в ходе данных экспериментов при концентрации ЭДТА, равной $1 \cdot 10^{-2}\text{H}$.

3.4 Исследование процессов выделения радионуклидов коррозионного происхождения

На первом этапе исследований для разрушения комплексов, связывающих ^{60}Co , в качестве окислителей были использованы бихромат калия, перманганат калия и пероксид водорода. Исследования проводили на реальных кубовых остатках Калининской и Ленинградской АЭС, представляющих два типа реакторов: ВВЭР и РБМК. Опыты проводили при следующих условиях:

- объем обрабатываемой пробы составлял от 50 до 200 мл;
- введение окислителя в различных количествах производили при перемешивании раствора;
- после введения окислителя раствор перемешивали в течение нескольких часов,
- опыты проводили при комнатной температуре, а также при температуре от 50 °С до 70 °С;
- ход реакции оценивался визуально по изменению окраски фильтрата;
- при исчезновении фиолетовой окраски перманганата проводили фильтрацию раствора через фильтр «синяя лента»;
- в фильтрате определяли радионуклидный состав и ХПК.

При использовании указанных окислителей существенное снижение объемной активности кубового остатка Калининской АЭС по ^{60}Co (более 50 %) наблюдали лишь в случае использования перманганата калия. Результаты опытов по окислению кубового остатка Калининской АЭС KMnO_4 приведены в таблице 3.6. Как видно из результатов опытов, даже при очень больших добавках KMnO_4 (до 70 г/дм³) полного окисления ЖРО не было достигнуто. Однако по мере снижения окисляемости можно проследить соосаждение ^{60}Co .

Таблица 3.6 - Результаты окисления кубового остатка Калининской АЭС при использовании KMnO_4

Номер эксперимента	Количество вводимого KMnO_4 , г/дм ³	ХПК фильтрата, г O_2 /дм ³	Объемная активность фильтрата, Бк/дм ³		
			¹³⁷ Cs	¹³⁴ Cs	⁶⁰ Co
1	0	7,4	$1,9 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^6$	$2,7 \cdot 10^5$
2	20	5,7	$1,9 \cdot 10^7$	$6,5 \cdot 10^6$	$1,7 \cdot 10^5$
3	40	3,4	$1,9 \cdot 10^7$	$5,8 \cdot 10^6$	$4,4 \cdot 10^4$
4	50	2,9	$1,8 \cdot 10^7$	$5,6 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^4$
5	60	2,3	$1,9 \cdot 10^7$	$5,9 \cdot 10^6$	$9,7 \cdot 10^3$
6	70	2,1	$1,9 \cdot 10^7$	$5,8 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^4$
7	80	2,4	$2,0 \cdot 10^7$	$6,1 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^4$

Дополнительные эксперименты показали, что температура существенно влияет на глубину окисления и сосаждение ⁶⁰Co. Поэтому был проведен опыт окисления кубового остатка Калининской АЭС при кипячении и добавлении 70 г/дм³ перманганата в течение 3 часов. В результате после фильтрации осадка был получен раствор с объемной активностью по ⁶⁰Co $1,3 \cdot 10^3$ Бк/дм³.

Окисление кубового остатка Ленинградской АЭС также проводили при кипячении с перманганатом (по данным перманганатной окисляемости). Результаты представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 - Результаты окисления кубового остатка Ленинградской АЭС при использовании KMnO_4

Номер эксперимента	Количество вводимого KMnO_4 , % от стехиометрически необходимого	Объемная активность фильтрата по ⁶⁰ Co, Бк/дм ³
1	0	$4,4 \cdot 10^4$
2	100	$3,4 \cdot 10^3$
3	150	$8,1 \cdot 10^2$
4	200	$< 3,1 \cdot 10^2$

Для кубового остатка Ленинградской АЭС получена более высокая степень очистки от ⁶⁰Co [135]. Следует отметить, что при использовании в качестве окислителя перманганата калия доля образующегося осадка

диоксида марганца составляет от 5 до 20 % от объема исходного кубового остатка в зависимости от типа (Ленинградская АЭС, Калининская АЭС). Такое большое количество осадка сводит на нет основное преимущество технологии селективной сорбции по сравнению с другими методами переработки кубовых остатков, которое заключается в многократном снижении объема вторичных радиоактивных отходов. Поэтому дальнейшие работы были направлены на поиск других окислителей, при использовании которых доля осадка была бы незначительной (менее 1 %) и окислительный потенциал которых позволял бы разрушать наиболее устойчивые комплексы.

В этом плане перспективным является использование таких методов, как озонирование и электрохимическое окисление.

Озонирование осуществляли кислородно-озоновой смесью, генерируемой озонатором ОЗОН-К1 в стаканах объемом от 0,5 до 1 л, помещенных в термостат. Паспортная производительность озонатора по озону составляла 1 г/ч. В качестве газораспределительного устройства использовали пластину из пористой керамики.

В процессе озонирования при изменении окраски раствора периодически производили отбор проб. Озонирование заканчивали после достижения постоянного во времени значения удельной активности по ^{60}Co . Отобранные пробы перед γ -спектрометрическим анализом фильтровали через бумажный фильтр “синяя лента” и колонки с KCoFeCN-PAN для отделения основной доли ^{137}Cs с целью повышения точности и разрешающей способности анализа.

Озонированию были подвергнуты кубовые остатки Калининской, Курской, Ленинградской и Кольской АЭС. Процесс проводили в интервале рН от 1 до 13 при температурах от 20 °С до 60 °С и исходной активности кубовых остатков по ^{60}Co - $1,5 \cdot 10^6$ Бк/дм³, по ^{54}Mn - $1,5 \cdot 10^5$ Бк/дм³). В ходе исследований было установлено, что наиболее эффективно процесс

протекает при температуре 60 °С и рН = 11 - 12. Результаты озонирования кубового остатка Кольской АЭС при различных рН при температуре 60 °С представлены в таблице 3.8.

Таблица 3.8 - Результаты озонирования кубовых остатков Кольской АЭС при различных рН

рН	Расход озона		Объемная активность фильтрата, Бк/дм ³				K _{оч} по ⁶⁰ Со	K _{оч} по ⁵⁴ Mn
	г/дм ³ раствора	% от стех.	¹³⁷ Cs	¹³⁴ Cs	⁶⁰ Со	⁵⁴ Mn		
1*	5,45	34	<1,0·10 ³	<1,0·10 ³	4,1·10 ⁵	4,0·Е4	3,7	3,75
	6,89	44	<1,0·10 ³	<1,0·10 ³	3,4·10 ⁵	3,4·Е4	4,4	4,4
	93,0	59	<1,0·10 ³	<1,0·10 ³	6,7·10 ⁵	4,8·Е4	2,2	3,12
	18,29	115	<1,0·10 ³	<1,0·10 ³	4,5·10 ⁵	5,0·Е4	3,3	3,0
7,8	23,5	148	<1,0·10 ³	<1,0·10 ³	3,9·10 ⁵	<1,0·10 ³	3,8	>150
12	4,5	28	3,4·10 ⁴	5,0·10 ³	1,5·10 ⁵	<1,0·10 ³	10,0	>150
	7,19	45	1,8·10 ³	6,0·10 ²	3,8·10 ⁴	<1,0·10 ³	39,5	>150
	10,55	67	<1,0·10 ³	<8,0·10 ²	3,3·10 ⁴	<1,0·10 ³	45,5	>150
	18,9	120	<1,0·10 ³	<1,0·10 ³	5,3·10 ³	<1,0·10 ³	283,0	>150
	23,6	150	<1,0·10 ³	<1,0·10 ³	<1,0·10 ³	<1,0·10 ³	>1500	>150

*раствор разбавлен обессоленной водой в соотношении 1:1.

В ходе озонирования кубовых остатков происходит несколько процессов. Разрушение комплексов кобальта и марганца. В тоже время, происходит образование твердой фазы гидроксидов и оксидов переходных металлов (Fe, Ni, Cr и др.), присутствующих в исходном кубовом остатке. На гидроксидах и оксидах, возможно, и происходит соосаждение радионуклидов кобальта и марганца за счет адсорбционных процессов. Полнота окисления комплексов и определяет степень извлечения радионуклидов Со и Mn. Концентрация образующегося при озонировании осадка зависит от состава кубового остатка и составляет для исследованных растворов от 1 до 4 г/дм³, что с учетом сгущения осадка не превышает 1 об. % от исходного. Таким образом, объем вторичных

радиоактивных отходов при озонировании соответствует принятой концепции переработки кубовых остатков АЭС.

Кроме озонирования, для окисления кубовых остатков исследован электрохимический метод. Обработке были подвергнуты кубовые остатки пяти АЭС.

Кубовый остаток объемом 250 мл заливали в стакан, в котором размещали два электрода (анод и катод). Напряжение на электроды подавали от регулируемого источника постоянного тока. Для снижения концентрационной поляризации электродов раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки. В качестве материала электродов использовали платину. В ходе эксперимента контролировали значения напряжения и силы тока. Для очистки электродов от отложений производили переполюсовку электродов каждые 6 часов.

Отбор проб осуществляли при пропускании определенного количества электричества ($\text{вт}\cdot\text{ч}/\text{дм}^3$). Подготовка проб к анализу была такой же, как и при других процессах окисления.

Результаты электроокисления на примере кубового остатка Кольской АЭС представлены в таблице 3.9.

Как видно из таблицы 3.9, использование электрохимического окисления без корректировки pH (9 - 10) позволяет очистить кубовые остатки Кольской АЭС до уровня объемной активности ниже $1,76\cdot 10^3$ Бк/ дм^3 как по ^{60}Co , так и по ^{54}Mn . Доля образующегося при окислении осадка была такой же, как при озонировании. Однако сравнение технологической приемлемости обоих способов предопределило наш выбор в дальнейших исследованиях в пользу озонирования из-за образования водорода при электрохимическом окислении.

Таблица 3.9 - Результаты электроокисления кубового остатка Кольской АЭС при различных рН

рН	I, А	V, В	Q, (Вт·ч)/дм ³	Объемная активность полученного раствора, Бк/дм ³				K _{оч} ⁶⁰ Со	K _{оч} ⁵⁴ Mn
				¹³⁷ Cs	¹³⁴ Cs	⁶⁰ Со	⁵⁴ Mn		
1	От 3 до 4 включ.	От 5 до 5,5 включ.	969	<1·10 ³	<1·10 ³	2,1·10 ⁵	<1·10 ³	7,1	>15
			1449	<1·10 ³	<1·10 ³	2,0·10 ⁵	<1·10 ³	7,5	>15
От 9 до 10 включ.	От 3 до 4 включ.	От 5 до 5,5 включ.	1028	6,8·10 ³	<1·10 ³	1,3·10 ³	<1·10 ³	1,5·10 ³	>15
			1523	1,8·10 ³	<1·10 ³	<8,5·10 ²	<2,5·10 ²	>1,76·10 ³	>6·10 ²

Основные результаты работ следующие.

1 При использовании трех методов окисления: перманганатного, озонирования и электрохимического возможно извлечение радионуклидов коррозионного происхождения из кубовых остатков АЭС до необходимого уровня. Полнота извлечения определяется полнотой окисления кубовых остатков.

2 При перманганатном окислении извлечение указанных радионуклидов происходит на образующемся в результате восстановления перманганата осадке диоксида марганца. Соосаждение радионуклидов происходит на дополнительно вводимом в кубовый остаток коллекторе. В результате, в зависимости от типа кубового остатка (ХПК) объем осадка составляет от 5 до 20 % от исходного. Такие значения противоречат принятой концепции многократного уменьшения объема радиоактивных отходов, поэтому данный способ является технологически неприемлемым.

3 В процессах озонирования и электрохимического окисления достигается более глубокое окисление кубовых остатков, за счет чего повышается эффективность выделения радионуклидов коррозионного происхождения. Это обусловлено большим окислительным потенциалом озона и электрохимического окисления по сравнению с перманганатным окислением. Соосаждение радионуклидов коррозионного происхождения происходит на образующемся при окислении осадке оксидов и гидроксидов переходных металлов, присутствующих в исходном кубовом остатке. Т.е. соосаждение протекает на коллекторе, компоненты которого

находятся в исходном кубовом остатке, и введение дополнительного коллектора не требуется. За счет этого доля образующего в этих процессах осадка составляет $< 1 \%$, что укладывается в принятую концепцию многократного сокращения объема радиоактивных отходов.

С помощью указанных способов возможна обработка как декантатов кубовых остатков, так и растворов, полученных при растворении донных отложений.

4 Электрохимическое окисление позволяет проводить процесс без коррекции рН, что выгодно отличает его от озонирования. Однако при электрохимическом окислении кубовых остатков неизбежно происходит выделение водорода.

По-прежнему “узким” местом при электрохимическом окислении остается ресурс работы электродов и их очистка от отложений. К тому же, процесс электрохимического окисления характеризуется большими энергозатратами. По указанным причинам в дальнейших работах в качестве базового метода разрушения комплексных соединений, присутствующих в кубовых остатках, было выбрано озонирование.

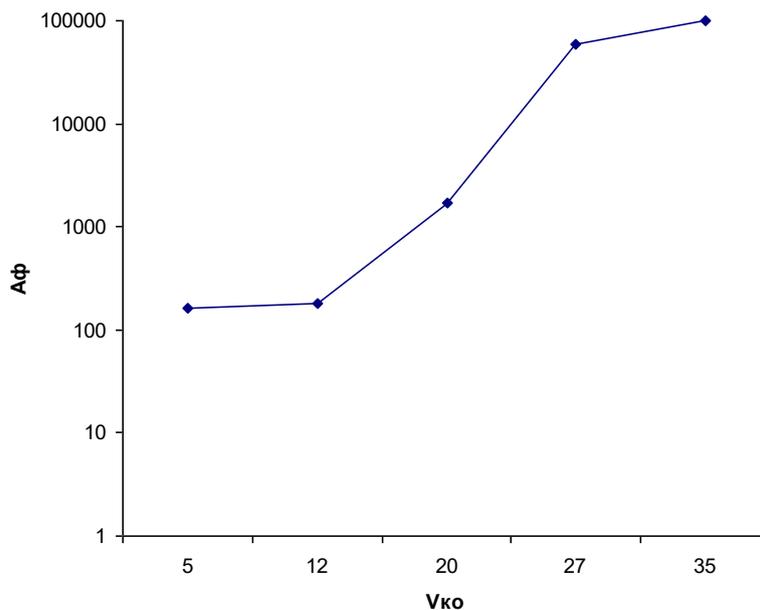
3.5 Изучение влияния предварительного окисления на сорбцию радионуклидов цезия из кубовых остатков АЭС и выбор сорбента

Очистку неокисленных и окисленных кубовых остатков в лабораторных условиях проводили на установке, состоящей из емкости исходного раствора, перистальтического насоса и двух последовательно соединенных сорбционных колонок, заполненных сорбентом марки Термоксид-35. Объем сорбента в каждой колонке - 15 см^3 , высота слоя сорбента - 60 см, скорость пропускания раствора - $60 \text{ см}^3/\text{ч}$. В качестве исходного раствора использовали реальный кубовый остаток Калининской АЭС со следующими характеристиками:

общее солесодержание, $\text{г}/\text{дм}^3$ 540,
содержание боратов, $\text{г}/\text{дм}^3$ 130,

ХПК, мг $O_2/дм^3$ 6140,
 рН.....11,3,
 объемная активность ^{137}Cs , Бк/ $дм^3$ $1,4 \cdot 10^7$.

Выходная кривая сорбции ^{137}Cs из неокисленного кубового остатка на сорбенте Термоксид-35 приведена на рисунке 3.4.



$A_{ф}$ – объемная активность ^{137}Cs на выходе из второй колонки, Бк/ $дм^3$, $V_{ко}$ – объем пропущенного раствора, отнесенного к единице объема сорбента в колонке

Рисунок 3.4 - Выходная кривая сорбции ^{137}Cs из кубового остатка Калининской АЭС на сорбенте Термоксид-35.

Представленные на рисунке 3.4 результаты показывают, что проскок цезия наступает после пропускания около 15 колоночных объемов (к.о.) кубовых остатков. Низкий ресурс работы сорбента Термоксид-35 связан с растворением сорбционно-активной составляющей сорбента (ферроцианида никеля-калия) за счет комплексообразования с входящими в состав кубовых остатков органических комплексообразующих соединений (Трилона Б, оксалат - ионов).

Для уменьшения негативного влияния органических веществ кубовый остаток перед сорбцией подвергали озонированию с использованием озонатора с производительностью по озону 1 г/ч. Удельный расход озона для разрушения органических соединений составил от 3 до 3,5 г O_3 на 1 г органических веществ в кубовом остатке. Показатель ХПК раствора после озонирования составил 50 мг $O_2/дм^3$. Выходная кривая сорбции ^{137}Cs на сорбенте Термоксид-35 из кубового остатка Калининской АЭС после озонирования приведена на рисунке 3.5.

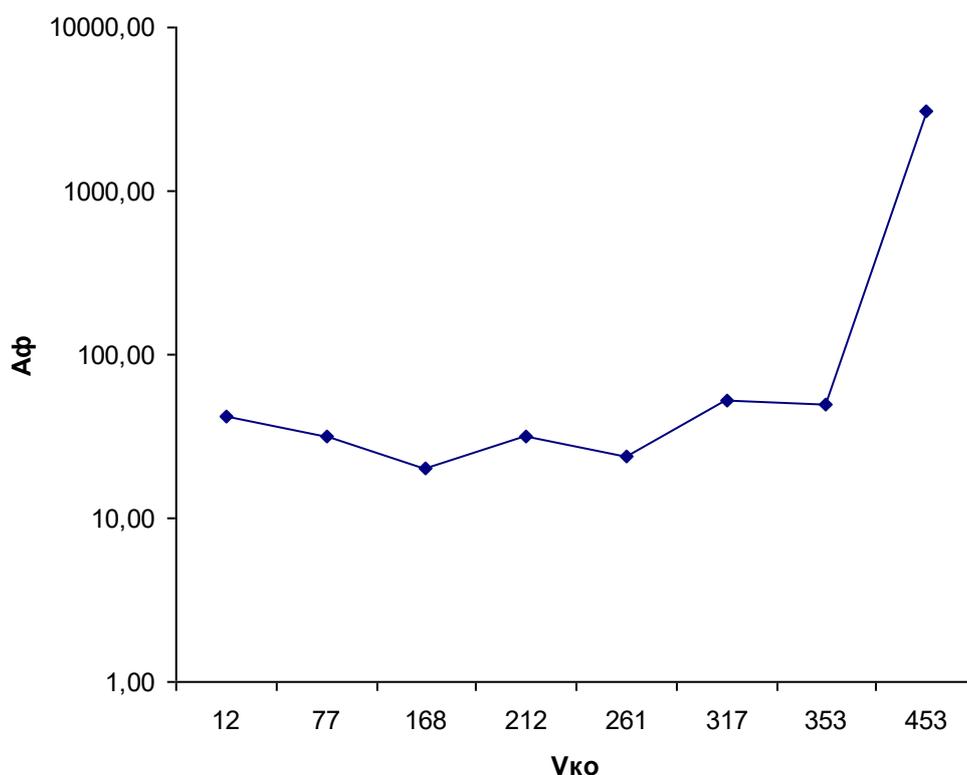


Рисунок 3.5 - Выходная кривая сорбции ^{137}Cs из кубового остатка Калининской АЭС на сорбенте Термоксид-35 после озонирования

Полученные результаты показали, что предварительное озонирование кубового остатка позволяет резко увеличить эффективность извлечения цезия за счет разрушения присутствующих в растворе органических веществ. При применении предварительного озонирования

ресурс очистки сорбента Термоксид-35 увеличился в 25 раз и составил около 350 к.о [167].

Для изучения влияния природы сорбента на извлечение цезия из окисленных кубовых остатков АЭС были испытаны ферроцианидные сорбенты, промышленно выпускаемые в мире. Среди них были использованы: НЖА и Термоксид-35 (Россия), HCF (Финляндия), KCoFeCN-PAN (Чехия). Российские сорбенты являются ферроцианидами, нанесенными на неорганический носитель. В чешском сорбенте в качестве носителя используют полиакрилонитрил. Финский сорбент является гранулированным ферроцианидом калия-кобальта без носителя. Его использовали для очистки кубовых остатков на атомной станции Loivisa.

Установка для проведения сорбции состояла из соединенных последовательно: емкости с исходным раствором, перистальтического насоса, стеклянной колонки с сорбентом и емкости для сбора фильтрата.

Внутренний диаметр сорбционной колонки составлял 1 см. Сорбент перед заполнением колонки отмучивали водой. Объем сорбента составлял 16 мл. Раствор подавали в колонки со скоростью 40 мл/ч. Процесс проводился при температуре 30 °С.

Эксперименты проводили на предварительно окисленных кубовых остатках Калининской АЭС. Значения рН растворов выдерживали в интервале от 11,2 до 11,5.

Сравнительные испытания этих сорбентов показали, что наибольшую эффективность и наибольший ресурс имеет сорбент Термоксид-35 (рисунок 3.6). Так, при исходной объемной активности $1,3 \cdot 10^7$ Бк/дм³ по ¹³⁷Cs (рН = 11,5) коэффициент очистки после пропускания 300 колоночных объемов для различных сорбентов составил:

Термоксид-35.....	$5 \cdot 10^4$,
НЖА.....	$2,7 \cdot 10^3$,
KCoFeCN-PAN.....	$1 \cdot 10^3$,

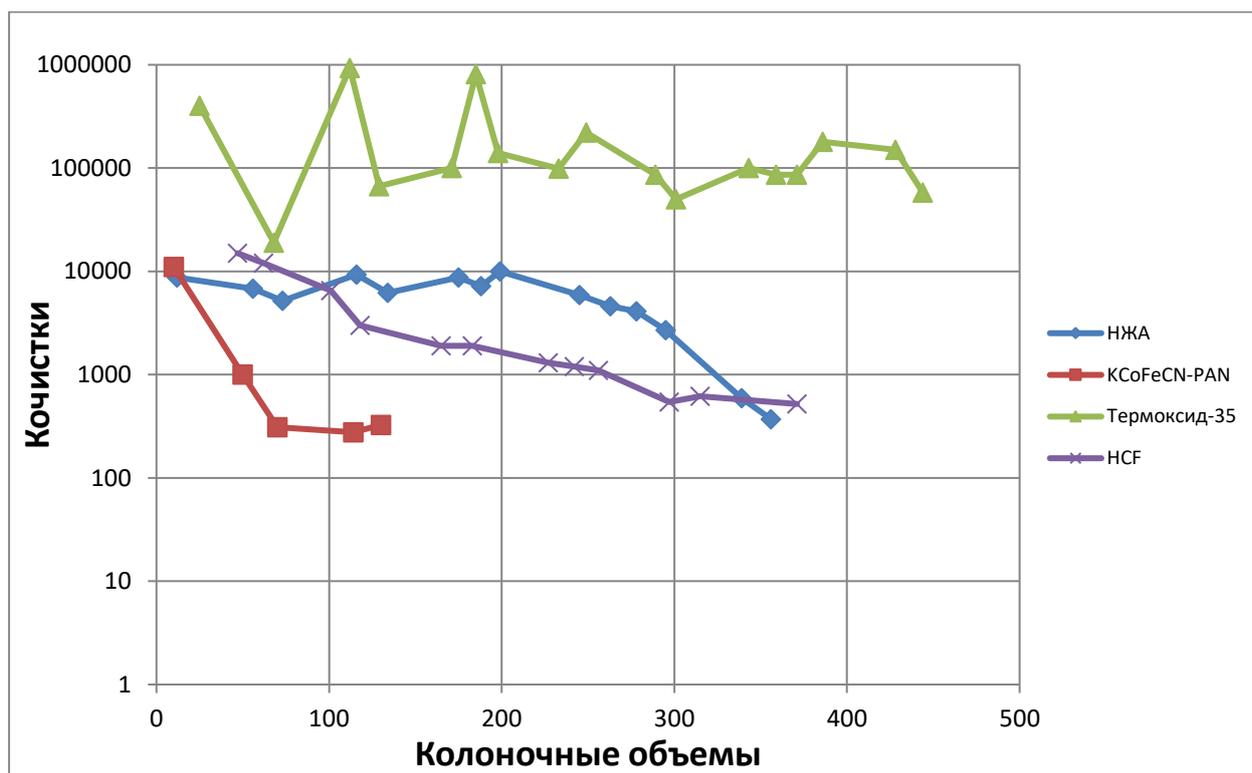
HCF..... $6 \cdot 10^2$.

Рисунок 3.6 - Результаты сорбции ^{137}Cs в динамических условиях на различных сорбентах

Для изучения влияния линейной скорости фильтрации окисленные кубовые остатки АЭС пропускали через ферроцианидные сорбенты со скоростью фильтрации в интервале от 0,2 до 2,0 м/ч при различной высоте фильтрующего слоя. Установлено, что для обеспечения полного извлечения радионуклидов цезия при скорости фильтрации от 1,0 до 2,0 м/ч высота фильтрующего слоя сорбента Термоксид-35 должна составлять от 400 до 600 мм.

Таким образом, в качестве сорбентов для извлечения цезия из окисленных кубовых остатков АЭС возможно использовать ферроцианидные сорбенты, наилучшим из которых является Термоксид-35.

3.6 Характеристика отходов, образующихся при выделении радионуклидов из кубовых остатков АЭС

В ходе предыдущих работ было установлено, что при проведении предварительного окисления кубовых остатков, последующих фильтрации и сорбции, объемная активность кубовых остатков по основным радионуклидам снижается до уровня менее 1000 Бк/дм³. В результате этих технологических операций вторичными отходами являются:

– осадок со стадии фильтрации после проведенного окисления кубовых остатков, в который перешли радионуклиды коррозионного происхождения;

– отработавший сорбент, в котором в основном содержатся радионуклиды цезия;

– кубовый остаток, очищенный от основных радионуклидов.

Объемная активность сгущенного осадка (концентрация взвесей порядка 80 г/дм³), полученного при озонировании кубового остатка Калининской АЭС составила порядка $1 \cdot 10^7$ Бк/дм³ по ⁶⁰Со, что почти на два порядка выше, чем в исходном кубовом остатке. Объемная активность сгущенного осадка, полученного при озонировании кубового остатка Кольской АЭС (концентрация взвесей порядка 80 г/дм³), равнялась $7,2 \cdot 10^7$ Бк/дм³ по ¹³⁷Cs и $7,5 \cdot 10^7$ Бк/дм³ - по ⁶⁰Со. Таким образом, в результате прошедшего сосаждения объемная активность образовавшегося осадка оказалась сравнимой с объемной активностью исходного декантата кубового остатка. Это указывает на то, что при обращении с осадком, например, при его цементировании, можно соблюдать те же меры радиационной безопасности, что и с декантатом кубовых остатков.

В ходе ранее проведенных работ для отделения осадка использовали фильтрацию на бумажных фильтрах и микрофильтрацию. Для окончательного выбора способа отделения осадка его подвергли седиментационному анализу по методу Авдеева [212].

В опытах использовали осадки, полученные при озонировании кубовых остатков Калининской и Курской АЭС. Основная доля частиц имеет размеры в интервале от 0,1 до 10 мкм (таблица 3.10). Такие частицы могут быть надежно отделены на фильтрующих перегородках с размерами пор более 0,1 мкм. Для обеспечения надежного транспорта подобных двухфазных систем с помощью насосов необходимо поддерживать концентрацию взвесей не более 100 г/дм³. Поэтому при достижении таких концентраций необходимо выводить из процесса большую часть этой композиции.

Таблица 3.10 - Гранулометрический состав осадка, образовавшегося при озонировании кубового остатка Калининской АЭС

Размер частиц (R), мкм	Доля частиц, %	Rmin - Rmax, мкм
< 0,1	1,2	От 0,0 до 0,1 включ.
0,1	10,9	От 0,1 до 1,0 включ.
1	20,5	От 1 до 3 включ.
3	15,4	От 3 до 5 включ.
5	22,7	От 5 до 10 включ.
10	10,6	От 10 до 15 включ.
15	5,5	От 15 до 20 включ.
20	4,9	От 20 до 30 включ.
30	2,1	От 30 до 40 включ.
40	1,3	От 40 до 50 включ.
50	0,8	От 50 до 60 включ.
60	0,6	От 60 до 70 включ.
70	0,4	От 70 до 80 включ.
80	0,3	От 80 до 90 включ.
90	0,3	От 90 до 100 включ.
100	2,3	> 100

Полученный таким образом концентрат со стадии фильтрации можно включать в цемент.

Удельная активность отработавшего сорбента может достигать значений от 10⁹ до 10¹⁰ Бк/кг, причем активность обусловлена в основном радионуклидами цезия. Для определения способа обращения с такими отходами нами был проведен ряд экспериментов.

Было изучено выщелачивание цезия из отработавшего сорбента, как предварительно отвержденного, так и без отверждения. В качестве способа отверждения была опробована пропитка сорбента вяжущим материалом непосредственно в аппарате. Такой выбор был обусловлен простотой и безопасностью его осуществления. В качестве вяжущего использовали портландцемент и тонкомолотый портландцемент с удельной поверхностью от 8 до 10 тыс. см²/г.

Сорбент НЖА после пропускания через него кубового остатка Калининской АЭС с удельной активностью порядка $1,3 \cdot 10^9$ Бк/кг в стеклянной трубке с помощью перистальтического насоса заполняли вяжущей смесью. Заполнение производили снизу колонки. Подачу вяжущей смеси прекращали при появлении смеси над слоем сорбента. Внутренний диаметр трубки составлял 1 см, а высота - 10 см. Объем вяжущей смеси для пропитки равнялся порядка 50 % от объема сорбента. При этом объем полученного отвержденного композита увеличивался на 5 - 10 %.

При использовании раствора портландцемента обеспечить пропитку сорбента оказалось невозможным в интервале водоцементных отношений от 0,3 до 0,8. Происходило либо водоотделение, либо забивание сорбента, которое наблюдалось при заполнении колонки как сверху, так и снизу.

При использовании раствора тонкомолотого портландцемента пропитка сорбента была равномерной в интервале водоцементных отношений от 0,5 до 1,0. Полученный образец отвержденного сорбента при водоцементном соотношении 0,8 после выдержки в течение 28 суток испытали на выщелачивание по стандартной методике. Результаты этих работ в сравнении с неотвержденным образцом представлены в таблице 3.11.

Как видно из таблицы 3.11, в начальный период скорость выщелачивания из отвержденного сорбента значительно ниже, чем из

неотвержденного. В последующем скорости выщелачивания для обоих образцов практически выровнялись. Это связано с тем, что в начале испытаний снижение выщелачивания из отвержденного образца обеспечивала его матрица. Примерно через 10 суток скорости выщелачивания из обоих образцов стали определяться, в основном, свойствами самого сорбента.

Таблица 3.11 - Результаты выщелачивания ^{137}Cs из отработавшего сорбента

Время отбора, сут.	Скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут)	
	с отверждением	без отверждения
1	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$
7	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$
28	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-4}$
56	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
112	$2,2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$

Хотя в рамках данных экспериментов не удалось получить отвержденный сорбент, удовлетворяющий требованиям нормативных документов по прочности на сжатие, проведенные работы показали, что:

– сам по себе отработавший сорбент, находящийся в колонке, обладает достаточно высокой химической стойкостью и по крайней мере по скорости выщелачивания не уступает цементным компаундам. Корпус колонки может обеспечить выполнение требований по прочности конечного продукта, то есть отработавший сорбент можно непосредственно в аппарате (колонне) направлять на долговременное хранение (захоронение);

– в случае ужесточения требований со стороны надзорных органов к прочности конечного продукта она может быть повышена путем пропитки сорбента вяжущим материалом непосредственно в аппарате.

В развитие второго положения были проведены работы по отверждению отработавшего сорбента непосредственно в аппарате с помощью высокопроникающих цементов. Получены образцы

отвержденного таким способом неактивного сорбента НЖА с использованием высокопроницающих цементов объемом 30 л. Прочность полученных образцов превышала 10 МПа на 28 сутки твердения.

Очищенный от радионуклидов кубовый остаток является, в соответствии с работами [208 - 209], химически токсичным отходом 3 класса опасности (малотоксичный). Такие отходы по СНиП 2.01.28-85 «Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию» после сушки можно захоранивать навалом в траншеях с последующей обваловкой при скорости фильтрации подстилающего грунта $1 \cdot 10^{-8}$ см/с [210 - 211]. Такие скорости фильтрации характерны для глинистых пород.

Для получения сухих солей из очищенного от радионуклидов кубового остатка для АЭС с реакторами ВВЭР может быть рекомендован аппарат типа УГУ-500. Это многосекционный теплообменник «труба в трубе», который успешно эксплуатируется на многих АЭС России, Украины и Армении.

Очищенный от радионуклидов кубовый остаток можно рассматривать как ценное сырье для получения щелочи, азотной и борной кислот. Однако реализация данного способа представляется маловероятной, поэтому он не рассматривался в рамках данной работы.

Из рассмотренных способов обращения с очищенным от радионуклидов кубовым остатком представляется наиболее перспективным захоронение сухих солей на полигонах промышленных отходов. Это объясняется следующими причинами:

- имеется некоторая нормативная база [210 – 211];
- простота и низкая стоимость переработки;
- небольшие площади, необходимые для захоронения.

Так, в соответствии с проведенными нами расчетами, для захоронения сухих солей, полученных из кубового остатка Курской АЭС

($V = 45000 \text{ м}^3$) по предлагаемой технологии, требуется всего 1 гектар земли при глубине траншеи 4 м [217]. При этом надо учитывать, что на Курской АЭС накоплено в 2 - 3 раза больше кубового остатка, чем на любой АЭС стран СНГ.

3.7 Разработка принципиальной технологической схемы переработки кубовых остатков АЭС

По результатам проведенных исследований процесс переработки декантата кубовых остатков АЭС должен включать предварительную обработку и последующую селективную сорбцию радиоцезия. Предварительная обработка включает две стадии: окисление органических комплексов и отделение образующегося при этом осадка. Целью предварительной обработки является:

- разрушение органических комплексов, связывающих радионуклиды кобальта, марганца и других переходных металлов;
- отделение образующегося осадка, на котором соосаждается основная доля (более 99 %) радионуклидов коррозионного происхождения;
- разрушение органических веществ, отравляющих селективные сорбенты.

В результате после сорбции получается нерадиоактивный кубовый остаток.

Вторичными радиоактивными отходами при этом являются:

- осадок со стадии предварительной обработки с удельной активностью на уровне исходного кубового остатка, обогащенный радионуклидами Co и Mn;
- отработавший сорбент с удельной активностью в сотни раз выше удельной активности исходного кубового остатка.

Все образующиеся отходы должны быть кондиционированы. Для осадка с предварительной обработки может быть рекомендовано цементирование, которое используется на некоторых АЭС. Наиболее

простой способ кондиционирования отработавшего сорбента - размещение сорбента в фильтре-контейнере, конструкция которого обеспечивает долговременное хранение. Для отверждения очищенного от радионуклидов кубового остатка, представляющего собой химически вредный отход, возможно использование сушки или глубокое упаривание с получением плава с последующем захоронением на полигоне промышленных отходов. Объем же вторичных радиоактивных отходов не превышает 1 % от исходного. Таким образом, данный способ позволяет сократить объем радиоактивных отходов не менее чем в 100 раз [132, 134, 136, 157, 159].

При разработке технологической схемы процесса следует учесть, что кубовый остаток состоит не только из декантата, но и из донного осадка. Но, как показали проведенные исследования, раствор, полученный при растворении осадка кубового остатка, может быть переработан аналогично декантату.

Все изложенное выше позволяет предложить технологическую схему переработки кубовых остатков АЭС, представленную на рисунке 3.7.

Кубовый остаток из хранилища ЖРО в виде декантата подвергают предварительной обработке перед селективной сорбцией радиоцезия. Предварительная обработка включает две стадии: окисление органических комплексов и отделение образующегося при этом осадка.

На стадии окисления органических комплексов используют озонирование. На стадии отделения осадка – фильтрацию. Выделенный осадок отверждают цементированием.

Раствор после предварительной обработки направляют на селективную сорбцию цезия на ферроцианидных сорбентах. Сорбцию производят на двух последовательно соединенных аппаратах, последний из которых выполняет роль фильтра-гарантера. Замену селективных сорбентов производят после пропускания не менее 200 колоночных

объемов очищаемого раствора. Отработавший сорбент непосредственно в аппаратах (фильтрах-контейнерах) поступает в хранилище твердых отходов.

После селективной сорбции объемная активность раствора по основным радионуклидам (^{137}Cs , ^{60}Co) не превышает 10 УВ по НРБ-99/2009. Этот раствор отверждают и направляют на полигон промышленных отходов. Отверждение осуществляют на установке, изготовленной в общепромышленном варианте, что значительно снижает ее стоимость.

После переработки декантата из хранилища ЖРО приступают к периодическому растворению солевых отложений (осадка) водой и последующему выделению радионуклидов из полученного раствора по описанной выше схеме вплоть до полного удаления осадка из ЕКО.

Таким образом проводят переработку кубовых остатков на АЭС с реакторами типа ВВЭР. На АЭС с реакторами РБМК осадок из хранилища ЖРО не растворяют, а направляют на отверждение, так как он практически не содержит водорастворимых соединений.

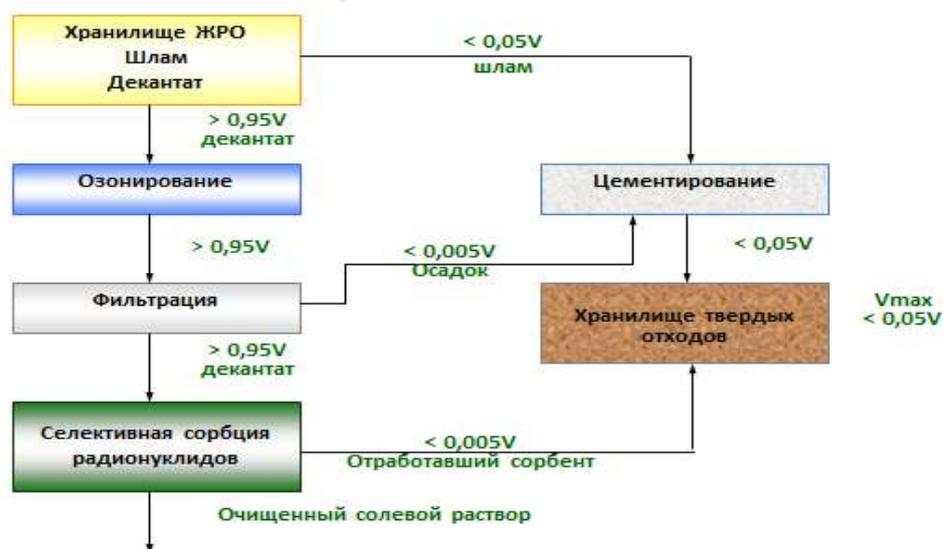


Рисунок 3.7 - Принципиальная технологическая схема переработки кубовых остатков АЭС

Наиболее «узкими» стадиями в представленной схеме являются озонирование, фильтрация и селективная сорбция. Поэтому эти процессы и необходимое для их проведения оборудование были включены в состав пилотной установки для проведения укрупненных испытаний на реальных кубовых остатках Кольской АЭС и БН-350. При разработке установки были приняты во внимание следующие рассуждения.

Как следует из назначения узла озонирования, он должен обеспечить интенсивное окисление ЖРО озоно-кислородной смесью для дальнейшего разделения жидкой фазы и осадка, образующегося в процессе окисления. Поскольку вопросы разделения решаются вполне удовлетворительно известными методами фильтрации с использованием соответствующего оборудования, основной проблемой создания узла озонирования является наиболее оптимальный выбор концепции технологического процесса и типов конструкции аппаратов для смешения фаз, а также ведения химической реакции. В обобщённом рассмотрении узел озонирования должен иметь ёмкости для накопления ЖРО, контактные аппараты для смешения фаз и ведения химических реакций, насосное оборудование и запорно-регулирующую арматуру. Производительность, габариты, эксплуатационные параметры и стоимость создания узла озонирования при этом должны быть наиболее оптимальными. С учётом особенности процесса - образование в ЖРО при окислении полидисперсных твёрдых частиц с плотностью больше плотности ЖРО - при выборе методов контакта (смешения) фаз должны быть исключены те, у которых возможно изменение рабочих параметров вследствие осаждения частиц и забивания ими гидравлических и газовых трактов внутри контактных аппаратов.

Из анализа научно-технической литературы [218] известно, что производительность химических реакций между слаборастворимыми газами и примесями в жидкости лимитируется интенсивностью массопереноса через межфазную поверхность (скоростью растворения

реагирующего газа), скоростью обновления жидкости вблизи межфазной поверхности и скоростью химической реакции.

Скорость химической реакции может быть увеличена при увеличении температуры. С учётом типа жидкости (водный раствор), общих требований к блоку и имеющихся параметров освоенных промышленностью насосов и арматуры, а также термической устойчивости озона подогрев целесообразно вести до температуры не более 60 °С.

Концентрация окисляемых примесей в зоне контакта фаз максимальна в начальный период контакта и убывает по мере протекания химической реакции, в том числе за счёт разбавления продуктами реакции. Поэтому для поддержания высокой скорости реакции необходимо принять меры по интенсивному обновлению среды у поверхности контакта, например, турбулентными вихрями или другими гидродинамическими воздействиями, обеспечивающими значительное «скольжение» фаз.

Улучшение массоотдачи газа в слой жидкости может быть достигнуто увеличением градиента концентраций в газовой фазе, увеличением поверхности контакта.

Градиент концентраций в газовой фазе может быть увеличен за счёт увеличения парциального давления растворяемого газа над межфазной поверхностью. Однако в связи с ограниченным значением давления подачи озono-воздушных смесей у освоенных промышленностью озонаторов (от 0,7 до 1,0 ати), этот путь в данном случае может быть эффективно использован только при применении сжатия газожидкостной смеси непосредственно после смешения, например, с использованием эжекторных устройств.

Увеличение поверхности контакта может быть достигнуто несколькими путями:

– распыление жидкости в газовой фазе. Этот метод характеризуется малым временем контакта фаз (время падения капель) и требует применения циркуляционных насосов и распыляющих устройств с малыми поперечными сечениями, которые сильно изменяют свои параметры или полностью забиваются при подаче в них полидисперсных суспензий;

– плёночное контактирование газа и жидкости на поверхности насадок специальной, часто очень сложной конструкции. Этот метод так же мало приемлем для сред, содержащих полидисперсные частицы. Кроме того, аппараты, основанные на применении метода, обладают чрезвычайно высокой металлоёмкостью, сложны и дороги в изготовлении;

– барботаж газа через слой жидкости. В этом методе используют несколько путей увеличения поверхности контакта. Прежде всего, это уменьшение диаметра отверстий, в том числе применение металлических пористых элементов. Как указывалось выше, этот путь ведёт к забивке отверстий (пор) частицами образующегося осадка.

На основании вышеизложенного, в качестве метода интенсификации массообмена следует выбрать метод генерирования периодически нестационарных полей скорости и давления с использованием гидродинамических эжекторов. В качестве источника энергии для создания приповерхностных вихрей может служить перекачивающий насос. Применение этого метода позволяет обеспечить увеличение поверхности массопередачи и градиента концентраций в зоне реакции по сравнению с барботажными абсорберами. Максимальный диаметр пузырьков в зоне турбулентного перемешивания для зоны смешения водяного эжектора с перепадом на сопле $\cong 5$ ати будет составлять не более 20-30 мкм, что затруднительно получить другими методами. Таким образом, в состав узла озонирования должны входить: эжектор для создания необходимой поверхности массообмена и разделительный аппарат с указанными функциями.

3.8 Испытание стендовой установки

В качестве фильтра в стендовой установке использовали цилиндрический аппарат объемом 0,3 л с фильтрацией через внутреннюю боковую поверхность ($S=0,025 \text{ м}^2$) на Кольской АЭС и мембранную центрифугу «Золушка» на БН-350. В качестве фильтрующей перегородки использовали материал из пористой нержавеющей стали с покрытием из оксида титана с размерами пор порядка 0,1 мкм.

Высоту колонок для сорбции радионуклидов, по сравнению с лабораторными экспериментами, увеличили до 600 мм при линейной скорости фильтрации порядка 1,5 м/ч.

Стендовые испытания проводили на установке, состоящей из трех узлов:

- озонирования;
- фильтрации;
- селективной сорбции радионуклидов.

Узел озонирования включал емкости, насос, трубопроводы, запорную арматуру и эжектор, в который подавали озон. Узел фильтрации включал мембранную центрифугу «Золушка», насос, трубопроводы и запорную арматуру. Узел сорбции включал емкости, перистальтические насосы, две колонки, заполненные сорбентом «Термоксид Т-35», трубопроводы и запорную арматуру. Объем сорбента в каждой колонке - $0,4 \text{ дм}^3$, высота слоя сорбента - 60 см, скорость пропускания раствора - $2 \text{ дм}^3/\text{ч}$. При испытаниях использовали реальные кубовые остатки Кольской АЭС и БН-350 (г. Актау, Казахстан). Химический и радионуклидный состав кубовых остатков приведен в таблице 3.12.

Таблица 3.12 - Химический и радионуклидный состав кубовых остатков (КО) АЭС

Тип ЖРО	Общее солесодержание, г/дм ³	ХПК, мгО ₂ /дм ³	рН	Объемная активность, Бк/дм ³				
				¹³⁷ Cs	⁶⁰ Co	⁵⁴ Mn	⁹⁰ Sr	Σα
КО Кольской АЭС (ЕКО-2/1)	520	6100	10,2	7,8·10 ⁷	1,5·10 ⁶	7,4·10 ⁴	-	-
КО БН-350 (Б-02/3)	70	704	9,4	1,3·10 ⁸	5,5·10 ⁴	-	7,4·10 ³	1,4·10 ⁴
КО БН-350 (Б-03/2)	502	5400	13,1	2,7·10 ⁸	6,7·10 ⁴	-	4,8·10 ³	6,7·10 ³

Кубовые остатки перед селективной сорбцией подвергали озонированию с использованием озонатора с производительностью по озону 40 г/ч. Удельный расход озона для разрушения органических соединений составил 3,5 г О₃ на 1 г органических веществ в кубовом остатке. ХПК кубовых остатков после озонирования составляло от 30 до 50 мг О₂/дм³. Обработанные озоном кубовые остатки фильтровали через мембранную центрифугу с размером пор 0,1 мкм. Полученный фильтрат направляли на сорбцию цезия сорбентом Термоксид-35. Результаты очистки представлены в таблице 3.13.

Таблица 3.13 - Результаты стендовых испытаний очистки кубовых остатков (КО) АЭС

Тип ЖРО (номер емкости)	Объемная активность раствора, Бк/дм ³	
	После озонирования и фильтрации	После сорбции
КО Кольской АЭС (ЕКО-2/1)	¹³⁷ Cs – 7,8·10 ⁷	¹³⁷ Cs – <37
	¹³⁴ Cs – 1,8·10 ⁷	¹³⁴ Cs – <3,7
	⁶⁰ Co – <37	⁶⁰ Co – <37
	⁵⁴ Mn – <3,7	⁵⁴ Mn – <3,7
КО БН-350 (Б-02/3)	¹³⁷ Cs – 1,3·10 ⁸	¹³⁷ Cs – от 3,7 до 37 включ.
	⁶⁰ Co – <37	⁶⁰ Co – <3,7
	⁹⁰ Sr – <3,7	⁹⁰ Sr – <3,7
	Σα – <3,7	Σα – <3,7

Продолжение таблицы 3.13.

Тип ЖРО (номер емкости)	Объемная активность раствора, Бк/дм ³	
	После озонирования и фильтрации	После сорбции
КО БН-350 (Б-03/2)	¹³⁷ Cs – 2,8·10 ⁸	¹³⁷ Cs – от 3,7 до 37 включ.
	⁶⁰ Co – <37	⁶⁰ Co – <3,7
	⁹⁰ Sr – <3,7	⁹⁰ Sr – <3,7
	∑α – <3,7	∑α – <3,7

Как видно из таблицы 3.13, проведение предварительного озонирования и фильтрации кубовых остатков позволяет достичь глубокой очистки от цезия на стадии сорбции на сорбенте Термоксид-35. Объемная активность ¹³⁷Cs снижается практически на шесть порядков и составляет не более 37 Бк/дм³.

Проведение озонирования и микрофильтрации способствует также удалению радионуклидов кобальта, марганца, стронция, альфа - излучателей. Очистка достигается за счет разрушения комплексов данных радионуклидов с органическими лигандами и последующего соосаждения с осадками гидроксидов железа, никеля.

Всего в процессе испытаний переработано 0,1 м³ кубовых остатков Кольской АЭС и 0,1 и 0,05 м³ кубовых остатков АЭС БН-350 с солесодержанием 70 и 502 г/дм³, соответственно [137, 167].

3.9 Испытания опытной установки очистки кубовых остатков

Опытные испытания очистки кубовых остатков проводили на установке, смонтированной в ГНЦ РФ - ФЭИ, г. Обнинск. Исходные кубовые остатки подвергали озонированию с использованием озонатора с производительностью по озону 2,5 кг/ч. Процесс заканчивали при достижении ХПК кубовых остатков менее 50 мг О₂/дм³. Обработанные озоном кубовые остатки фильтровали через плоскорамный микрофильтрационный модуль с диаметром пор 0,1 мкм и производительностью по фильтрату до 0,5 м³/ч. Полученный фильтрат направляли на сорбцию цезия сорбентом Термоксид-35. Объем сорбента в

фильтре - контейнере составлял 40 дм^3 , высота слоя сорбента - 60 см, скорость пропускания раствора - $100 \text{ дм}^3/\text{ч}$. При испытаниях использовали реальные кубовые остатки, привезенные с Курской и Калининской АЭС. Химический и радионуклидный состав кубовых остатков приведен в таблице 3.14, а полученные результаты испытаний – в таблице 3.15.

Таблица 3.14 - Химический и радионуклидный состав кубовых остатков (КО) АЭС

Тип ЖРО	Общее солесодержание, г/дм ³	ХПК, мгО ₂ /дм ³	рН	Объемная активность, Бк/дм ³		
				¹³⁷ Cs	⁶⁰ Co	⁵⁴ Mn
КО Курской АЭС	320	8020	12,1	$3,4 \cdot 10^6$	$1,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^4$
КО Калининской АЭС	150	6200	11,2	$3,6 \cdot 10^6$	$4,1 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$

Таблица 3.15 - Результаты испытаний опытной установки очистки кубового остатка (КО) АЭС от радионуклидов в ГНЦ РФ ФЭИ, г. Обнинск

Тип ЖРО	Объемная активность раствора, Бк/дм ³	
	После озонирования и фильтрации	После сорбции
КО Курской АЭС	¹³⁷ Cs – $3,4 \cdot 10^6$	¹³⁷ Cs – <37
	⁶⁰ Co – <37	⁶⁰ Co – <37
	⁵⁴ Mn – <37	⁵⁴ Mn – <3,7
КО Калининской АЭС	¹³⁷ Cs – $3,6 \cdot 10^6$	¹³⁷ Cs – <37
	¹³⁴ Cs – $1,6 \cdot 10^6$	¹³⁴ Cs – <37
	⁶⁰ Co – 56	⁶⁰ Co – <37
	⁵⁴ Mn – <37	⁵⁴ Mn – <37

Представленные в таблице 3.15 результаты показывают, что проведение предварительного озонирования, фильтрации кубовых остатков и последующей сорбции позволяет достичь глубокой очистки от всех радионуклидов, присутствующих в кубовых остатках. Объемная активность ¹³⁷Cs снижается практически на пять порядков и составляет не более 37 Бк/дм³.

На стадии микрофльтрации происходит эффективное удаление радионуклидов кобальта и марганца, объемная активность которых снижается до уровня менее 37 Бк/дм³.

Всего в процессе испытаний было переработано 4 м³ кубовых остатков Курской АЭС и 4 м³ кубовых остатков Калининской АЭС [158, 167].

Испытания стендовых и опытной установок показали, что отдельные стадии требуют доработки. В частности, по озонированию для повышения эффективности процесса выполнены следующие мероприятия.

1 Проведены испытания различных эжекторов и сопел для озонирования ЖРО. Выбраны наиболее эффективные эжектор и сопло, которые создают большую поверхность массообмена.

2 Проведены испытания по влиянию местоположения эжектора относительно емкости, в которой находятся окисляемые ЖРО. Установлено, что для эффективного массообмена между эжектором и емкостью с ЖРО должны отсутствовать горизонтальные участки. На промышленной установке, на каждой емкости должен быть установлен отдельный эжектор.

3 Высота расположения эжектора над емкостью может изменяться от 0.2 до 3 м. Определен оптимальный внутренний диаметр трубопровода после эжектора, который равняется 50 мм. Глубина заглубления трубопровода под уровень жидкости в емкости для озонирования должна быть ~ 1 м.

4 Во избежание выноса пены при озонировании декантатов в стартовый период необходимо вводить пеногаситель. Проведен выбор пеногасителя на кубовых остатках Калининской АЭС, наиболее эффективным из которых оказался пеногаситель Пента – 465. Ориентировочный расход пеногасителя 10 г/м³ декантата.

Т.к. образующийся при озонировании кубового остатка осадок имеет полидисперсный состав, предложено отделять осадок в две стадии. В качестве грубого фильтра опробованы:

- насыпные фильтры;
- рукавные фильтры с различными фильтроматериалами.

В качестве тонкого фильтра опробованы:

- различные конструкции аппаратов с мембранами типа “TRUMEM” (плоскостные, дисковые с вращающейся мешалкой, с вращающимися дисками типа «Золушки»);
- керамические фильтры.

По результатам испытаний рекомендованы для промышленной установки: в качестве грубого фильтра - рукавный фильтр с фильтрующим материалом из нержавеющей сетки с диаметром пор 5 – 10 мкм в два слоя, а в качестве тонкого фильтра - керамический с диаметром пор 0,1 мкм [121].

Технологические и технические решения, полученные в ходе стендовых и опытных испытаний, были реализованы в промышленной установке по переработке кубовых остатков Кольской АЭС [161, 167]. Очищенные от радионуклидов кубовые остатки после упаривания до солевого плава направляют в хранилище неактивных отходов.

3.10 Описание аппаратно - технологической схемы переработки кубовых остатков Кольской АЭС

Проведенные исследования позволили разработать промышленную установку селективной очистки кубовых остатков для Кольской АЭС. Установка была изготовлена (генеральный подрядчик – ЗАО «РАОТЕХ») и в 2007 г. была пущена в опытную эксплуатацию.

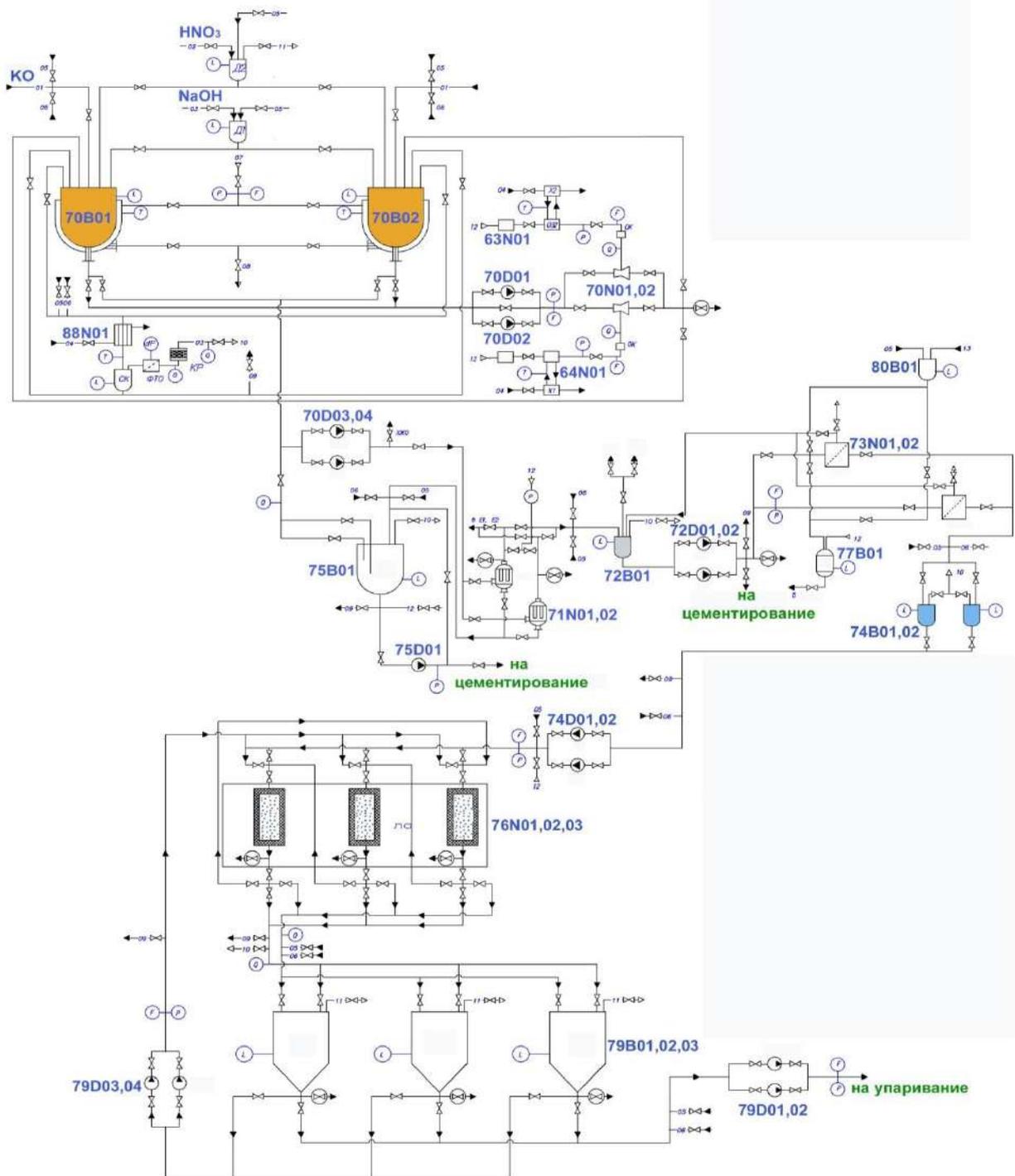
Принципиальная технологическая схема установки представлена на рисунке 3.8. Кубовый остаток (декантат) из зданий ХЖО направляют в одну из емкостей 70В01, 70В02, в которых производят корректировку рН

до значения 11 - 12 с использованием 50 % раствора NaOH из дозатора Д1. Перемешивание в емкостях осуществляется насосами. Кубовый остаток с помощью пара при необходимости нагревают до 60 °С. Вводят расчетное количество пеногасителя в емкость и приступают к озонированию. Для этого включают насос 70D01, 70D02 и производят подачу озона в эжектор 70N01 от озонатора 64N01, электроды которого охлаждают водой с помощью холодильника. Озон производят из кислорода, который получают с помощью генераторов кислорода 63N01. Насосы 70D01, 70D02 работают поочередно, дублируя друг друга. Озонирование происходит в периодическом режиме в контуре: емкость – насос – эжектор - емкость. Основные параметры процесса (рН, Т) поддерживают с помощью подачи раствора щелочи (по показаниям рН-метра) и подачи пара в рубашку емкости (при необходимости).

Отходящие газы из емкости охлаждают в теплообменнике 88N01. Конденсат из сборника конденсата СК самотеком через гидрозатвор возвращается в емкость. Далее газы очищают от аэрозолей и остатков озона в фильтре тонкой очистки ФТО и каталитическом реакторе КР и направляют в грязную сдувку.

Проводят озонирование до достижения контрольного значения объемной активности по кобальту в фильтрате отбираемой на анализ пробы. Наличие двух емкостей необходимо для исключения длительных остановок процесса на проведение анализа.

Далее производят корректировку рН азотной кислотой из дозатора Д2 до значения порядка 11 и приступают к фильтрации. Для этого раствор с помощью насоса 70D03, 70D04 пропускают через фильтр 71N01,2 в емкость 72B01, а из нее насосом 72D01,02 – через фильтр 73N01,2. В фильтре 71N01,2 происходит отделение крупных взвесей, а в 73N01,2 – мелких. Пермеат из фильтра 73N01,2 поступает в емкость 74B01, 74B02, а концентрат возвращается в емкость 72B01.



В – емкости, D – насосы, N – фильтры, теплообменник

Рисунок 3.8 – Технологическая схема очистки кубового остатка

Кольской АЭС

Периодически производят обратную промывку фильтра 71N01,2 с помощью сжатого воздуха в емкость 75B01 и отбор проб раствора перед фильтром 73N01,2 и пермеата для определения оптической плотности и объемной активности по ^{60}Co . По результатам анализов периодически направляют концентрат либо в емкости 70B01, 2, либо на цементирование.

Шлам после обратной промывки отстаивается в емкости 75B01, из которой декантат периодически откачивают с помощью насоса 70D03, 70D04 с двух уровней. Контролируют прозрачность декантата нефелометрически. При накоплении определенного объема не осветляемого шлама перекачивают его на установку цементирования насосом 75D01.

Периодически производят регенерацию мембранного фильтра 73N01,2 раствором азотной кислоты из дозатора 80B01 заполнением. Регенерат из фильтра сливают в емкость 77B01, из которой его направляют в емкости 70B01,02 после завершения в них процесса озонирования.

Из емкости 74B01, 74B02 пермеат одним из насосов-дозаторов 74D01, 74D02 прокачивают через два последовательно соединенных фильтра-контейнера 76N01, 76N02 с ферроцианидным сорбентом Т-35 в одну из трех контрольных емкостей 79B01-79B03. В случае, если объемная активность кубового остатка выше установленного уровня по $^{134,137}\text{Cs}$, фильтрат одним из насосов 79D03, 79D04 направляют в фильтр-контейнер 76N01-3 на доочистку от $^{134,137}\text{Cs}$. Если объемная активность кубового остатка ниже установленного уровня по $^{134,137}\text{Cs}$, кубовый остаток, очищенный от радионуклидов, направляют на установку концентрирования (глубокого упаривания) насосами 79D01, 79D02. Использование запорной арматуры позволяет осуществлять любую последовательность пропускания кубового остатка через фильтры-контейнеры и заполнения емкостей.

После заполнения одной из емкостей 79В01-79В03 производят переключение на другую и контрольный анализ из уже заполненной емкости. Третья емкость необходима на случай доочистки раствора из заполненной емкости.

После выработки ресурса первого по ходу раствора фильтра-контейнера производят его отключение. Промывают водой и удаляют свободную жидкость сжатым воздухом. Проводят замену фильтра-контейнера. Второй фильтр-контейнер становится первым, третий - вторым и т.д. Отработавший фильтр-контейнер направляют в хранилище твердых отходов.

3.11 Опытная эксплуатация промышленной установки селективной очистки кубовых остатков на Кольской АЭС

Проведение пусконаладочных работ установки ионоселективной очистки на Кольской АЭС.

Пусконаладка включала 2 этапа:

- «холодные испытания» на имитаторе кубового остатка;
- Испытания на кубовом остатке из ЕКО – 5 первой очереди.

В качестве имитатора использовали раствор следующего состава:

техническая вода, м ³	3,
ЭДТА, кг.....	6,
Щавелевая кислота, кг.....	6,
Хлорид железа (III), кг.....	6,
Моющее средство, л.....	0,5.

После разогрева имитатора скорректировали рН до значения 11,3 путем ввода 50 % NaOH при помощи насоса – дозатора и приступили к озонированию.

Результаты озонирования первой партии имитатора приведены в таблице 3.16.

После окончания процесса озонирования скорректировали pH имитатора до значения 10,2 путем ввода 20 % азотной кислоты и произвели фильтрацию проозонированного имитатора через предварительные фильтры (перед началом фильтрации 34 мин производили намыв фильтрующего слоя) и через мембранные. Результаты фильтрации приведены в таблицах 3.17 и 3.18.

Таблица 3.16 - Результаты озонирования имитатора

Общее время озонирования	Расход имитатора, м ³ /ч	Расход озон-кислородной смеси, м ³ /ч	Температура, °С	pH	Оптическая плотность 490 нм/ 1 см	XПК, мг/дм ³
0	36,7	41,3	67,1	12,3		1000
30	36,8	41,5	68,3	-	0,4	300
60	36,3	41,6	69,0	-	0,035	150
90	36,3	40,5	69,0	12,06	0,015	<50

Таблица 3.17 - Результаты предварительной фильтрации имитатора

Общее время фильтрации, мин	Расход фильтрата, м ³ /ч	Давление на входе в фильтр, МПа	Пропущенный объем, м ³	Оптическая плотность 400 нм/ 1 см
0	1,95	0,14		0,012
8	1,98	0,25		-
22	1,98	0,22		-
38	1,98	0,23	0,528	0,012
52	1,98	0,2	0,99	
80	1,98	0,19	1,914	0,012
125	1,98	0,27	3,399	0,012

Таблица 3.18 - Результаты мембранной фильтрации имитатора

Общее время, мин	Расход раствора, м ³ /ч	Расход пермеата, м ³ /ч	Давление на входе в фильтр, МПа	Пропущенный объем	Оптическая плотность 400 нм/ 1 см
0	19,29	3,34	0,05	0,00	-
4	16,38	6,1	0,2	0,31	0,010
11	16,29	6,07	0,21	1,02	0,010
26	16,12	5,83	0,21	2,51	0,010

Холодные испытания показали работоспособность всех аппаратов и в дальнейшем перешли к переработке кубового остатка из ЕКО - 5.

Результаты анализа кубового остатка из ЕКО – 5 первой очереди представлены в таблице 3.19.

Таблица 3.19 - Результаты гамма – спектрометрического анализа исходного кубового остатка, Бк/дм³

⁶⁰ Co	¹³⁴ Cs	¹³⁷ Cs	⁵⁴ Mn
9,0·10 ⁵	1,2·10 ⁷	1,2·10 ⁸	1,6·10 ⁴

Испытания на кубовом остатке проводили с разбавлением его технической водой, уменьшая соотношение КО : вода от 1 : 100 до 1 : 1. В последнем случае ввели около 2000 л кубового остатка и довели его объем технической водой до 4 м³. Перемешали, проанализировали полученный кубовый остаток. После нагрева до 60 °С и корректировки рН до 12 приступили к озонированию.

Результаты озонирования представлены в таблице 3.20.

Таблица 3.20 - Результаты ведения технологического процесса по контуру озонирования

Общее время, мин	Расход ЖРО	T, °C	Расход озono-кислородной смеси, кг/ч	Разрежение на эжекторе, МПа	ХПК мг/дм ³	Оптическая плотность D ⁴⁰⁰ ₅₀	⁶⁰ Co, Бк/дм ³
исх.	-	-	-	-	3000	3,6	5,12·10 ⁵
0	47,5	42,9	43,2	-0,02	-	-	-
30	-	-	-	-	-	3,1	-
60	45,28	46,9	-	-0,02	-	2,6	-
90	-	-	-	-	-	2,5	-
120	-	-	-	-	1675	0,85	3,5·10 ⁵
150	-	-	-	-	-	0,8	-
180	45,2	56,3	43,15	-0,03	-	0,9	-
240	45,2	61,1	43,1	-0,03	-	0,95	3,5·10 ⁵
270	-	-	-	-	-	0,82	-
300	-	-	-	-	1800	0,46	2,2·10 ⁵
330	-	-	-	-	-	0,44	-
360	45,25	66,1	42,97	-0,03	790	0,27	4,7·10 ⁴
420	45,25	67,4	42,72	-0,03	475	0,21	3,18·10 ¹
450	-	-	-	-	375	0,2	-
480	-	-	-	-	300	0,2	2,8·10 ¹
585	45,3	71,9	42,5	-0,03	67	0,2	6,04·10 ¹

После завершения озонирования приступили к предварительной фильтрации, результаты которой представлены в таблице 3.21.

Таблица 3.21 - Результаты ведения технологического процесса по контуру предварительной фильтрации

Общее время, мин	Расход фильтрата, м ³ /ч	Пропущенный объём, м ³	Давление на входе в фильтр, МПа	рН	Оптическая плотность *D ⁴⁰⁰ ₅₀
0				11,05	
30	3,25		0,26		0,2
60					0,2
90	2,0	3,1	0,26		0,2

После завершения предварительной фильтрации приступили к мембранной фильтрации, результаты которой представлены в таблице 3.22.

Таблица 3.22 - Результаты ведения технологического процесса, радиометрии и химических анализов по контуру мембранной фильтрации

Общее время, мин	Расход ЖРО, м ³ /ч	Расход пермеата, м ³ /ч	Давление на входе в фильтре, МПа	рН	Коэффициент пропускания	⁶⁰ Со, Бк/дм ³	¹³⁷ Сs, Бк/дм ³
30	15,7		0,25	11,98	3,9		
		2,4		10,11	68		
50	15,6		0,27	11,91	2,8		
		1,35		9,76	67	2,5·10 ²	4,4·10 ⁷

К – концентрат, П - пермеат

Далее пермеат после корректировки рН был направлен на ионоселективную очистку через фильтр - контейнеры 1 и 2. При проведении радиометрических анализов отбирали по 1000 мл пробы и производили измерения в сосуде Маринелли. Результаты представлены в таблице 3.23.

Таблица 3.23 - Результаты ведения технологического процесса, радиометрии и химических анализов по контуру ионоселективной сорбции

Общее время, мин	Точка отбора	pH	Коэффициент пропускания	^{60}Co , Бк/дм ³	^{137}Cs , Бк/дм ³
60	ФК 1	10,49	5,5	$2,3 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^1$
60	ФК 2	10,7	5,6	$2,50 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^1$
300	А - 13	10,66	5,7	$<1,1 \cdot 10^2$	$<1,1 \cdot 10^1$

Из очищенного от радионуклидов кубового остатка на узле глубокого упаривания был получен солевой плав, результаты анализа которого представлены в таблице 3.24.

Таблица 3.24 - Результаты гамма - спектрометрического анализа солевого плава

Нуклид	Удельная активность Бк/кг	МЗУА Бк/кг для ТРО
К-40	$2,61 \cdot 10^3$	$1,0 \cdot 10^5$
Со-58	менее МДА	$1,0 \cdot 10^4$
Со-60	$1,29 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^4$
Сs-134	менее МДА	$1,0 \cdot 10^4$
Сs-137	$1,04 \cdot 10^2$	$1,0 \cdot 10^4$

Внешний вид аппаратов установки переработки кубового остатка представлен на рисунке 3.9, а конечного продукта (плава) - на рисунке 3.10.



Рисунок 3.9 - Генератор озона и фильтр - контейнер



Рисунок 3.10 - Бочки с плавом

В процессе пусконаладочных испытаний комплекса переработки ЖРО Кольской АЭС была проверена работоспособность отдельных узлов и всего комплекса в целом, включая комплексную проверку состоятельности применяемой технологии.

Результаты, полученные в процессе проведения пусконаладочных испытаний, соответствуют техническим требованиям на комплекс переработки ЖРО. Решением Государственной комиссии комплекс принят

в опытно-промышленную эксплуатацию сроком на 6 месяцев с последующим переходом в режим промышленной эксплуатации.

С 2007 г. установка находится в промышленной эксплуатации. Производительность установки в 2007 г. составляла, м³/ч:

узла предварительной фильтрации ЖРО.....от 1,0 до 1,8;

узла мембранной фильтрации ЖРО.....от 1,0 до 3,9;

узла ионоселективной очистки ЖРО.....0,5.

При этом в узле озонирования ХПК снижали с 3 - 4 г О₂/дм³ до значений менее 50 мг/дм³. Работа предварительных и мембранных фильтров обеспечивала очистку проозонированного кубового остатка от образующегося осадка. При этом объемная активность фильтрата по ⁶⁰Со составляла значение ниже 410 Бк/дм³.

При последовательном пропускании фильтрата после мембранных фильтров через два фильтра – контейнера, заполненных ферроцианидным сорбентом Термоксид-35 объемная активность по ¹³⁷Cs не превышала 110 Бк/дм³. Характерные значения накопленной активности в фильтрах – контейнерах представлены в таблице 3.25.

Таблица 3.25 - Значения активности, накопленной в фильтрах-контейнерах при очистке в 2007 г.

Номер ФК	Активность сорбента в ФК,		Удельная активность сорбента в ФК, Бк/кг	Пропущенный объем ЖРО через ФК, к.о.
	Бк	Ки		
ФК 10/4	1,1·10 ¹²	29,7	9,2·10 ⁹	1920
ФК 8/5	1,2·10 ¹²	32,4	1,0·10 ¹⁰	1637
ФК 3/2	1,1·10 ¹²	29,7	9,2·10 ⁹	1847

Основными недостатками, выявленными в ходе эксплуатации установки в 2007 г., были:

– недостаточная производительность узла озонирования (от 0,2 до 0,3 м³/ч вместо 0,5 м³/ч);

– низкая эффективность очистки по ^{60}Co на кубовых остатках из некоторых емкостей первой очереди.

Первый недостаток был устранен за счет изменения расположения эжектора и подводящих трубопроводов к емкостям 70B01, 70B02. При монтаже установки была допущена ошибка. Трубопроводы от эжектора до указанных емкостей были расположены горизонтально. В результате в трубопроводах происходило разделение газовой и жидкой фаз, что и снижало производительность узла озонирования. После размещения эжекторов вертикально над емкостями на расстоянии 2 м от крышки емкостей 70B01, 70B02 производительность узла озонирования превысила $0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ по кубовому остатку.

Второй недостаток был обусловлен формой нахождения ^{60}Co в КО в некоторых емкостях. В КО радионуклид ^{60}Co может находиться не только в виде комплексов с ЭДТА, а в виде более сложных и устойчивых комплексов, возможно, неорганических. Например, в виде $^{60}\text{CoCrK}$, где К - комплексон. Как показывает опыт работ, проведенных ранее, хроматы оказывают негативное влияние на очистку от ^{60}Co .

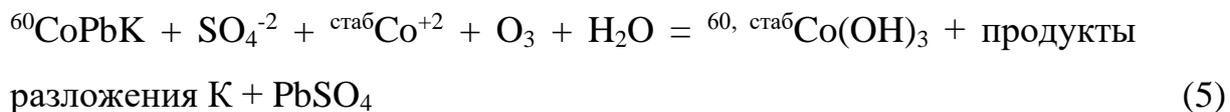
В некоторых случаях при повышенной концентрации хроматов в КО (более $100 \text{ мг}/\text{дм}^3$) резко снижалась эффективность очистки по ^{60}Co . Если попытаться выделить хроматы из КО, то возможно повысить эффективность очистки. Наименьшей растворимостью из известных соединений хроматов обладает хромат свинца. Поэтому для выделения хроматов из КО использовали раствор нитрата свинца.

В присутствии хроматов при добавлении ионов свинца в присутствии сульфатов, которые имеются в КО, с участием комплекса $^{60}\text{CoCrK}$ может происходить следующая реакция:



В результате данной реакции происходит выпадение сульфатов и хроматов в осадок в виде соединений свинца и замещение хрома на свинец

в комплексе. При воздействии озона на этот комплекс в присутствии сульфатов и введении носителя – стабильного кобальта (стаб) может происходить реакция:



В результате данной реакции происходит разрушение комплекса и выпадение в осадок как стабильного кобальта, так и сульфата свинца. ${}^{60}\text{Co}$ соосаждается на $\text{Co}(\text{OH})_3$.

Для подтверждения данных гипотез в лабораторных экспериментах по выделению ${}^{60}\text{Co}$ из проблемных ЖРО Кольской АЭС использовали КО из емкостей ЕКО-4, ЕКО-5 первой очереди, а также смесь ЕКО-3 с ЕКО-4 в соотношении 7/1. Данные анализов представлены в таблице 3.26.

Таблица 3.26 - Радионуклидный и химический состав кубовых остатков

Индекс емкости	Удельная активность КО в емкости, Бк/кг			Солесодержание, г/дм ³	ХПК, мг/дм ³
	⁶⁰ Со	¹³⁴ Сs	¹³⁷ Сs		
ЕКО-3	$2,45 \cdot 10^4$	$5,48 \cdot 10^4$	$2,47 \cdot 10^6$	134	1540
ЕКО-4	$1,89 \cdot 10^5$	$1,65 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^7$	584	4950
ЕКО-5	$1,61 \cdot 10^5$	$1,60 \cdot 10^6$	$3,62 \cdot 10^7$	740	5450

Кубовые остатки после разбавления подвергали озонированию при температуре 60 °С при различных условиях в мерном цилиндре с использованием озонатора с производительностью по озону до 10 г/ч. Необходимую поверхность массообмена создавали с помощью газораспределительного устройства из пористой керамики. После проведения озонирования и ферроцианидного осаждения кубовые остатки пропускали через фильтр «синяя лента». Фильтраты направляли на γ -спектрометрический анализ. Для повышения эффективности очистки от ${}^{60}\text{Co}$ дополнительно проводили осаждение хроматов, присутствующих в кубовом остатке, на разных этапах озонирования. Для осаждения хроматов вводили раствор нитрата свинца. Озонирование проводили в щелочной

среде при рН порядка 11,4. Эксперименты проводили при следующих режимах:

1 Озонирование в щелочной среде до ХПК < 50 мг/дм³ без выделения хроматов;

2 Озонирование в щелочной среде до ХПК < 50 мг/дм³ +осаждение хроматов в конце озонирования с последующим отделением осадка от озонирования и хроматов;

3 Озонирование в щелочной среде до ХПК < 50 мг/дм³ +осаждение хроматов + фильтрация осадка + введение коллектора $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ + озонирование до достижения постоянной во времени удельной активности по ⁶⁰Со.

Результаты анализов фильтратов, полученных в различных режимах озонирования, представлены в таблице 3.27.

Таблица 3.27 - Результаты анализов фильтратов, полученных в различных режимах озонирования

Тип ЖРО	Индекс пробы	Оптическая плотность фильтрата после осаждения хроматов Д, отн. ед.	Режим обработки	Удельная активность фильтрата, Бк/кг	
				¹³⁷ Cs	⁶⁰ Со
ЕКО – 4	4 - 4	0,24	1	$8,4 \cdot 10^4$	$1,42 \cdot 10^4$
ЕКО – 4	4 - 5	0,015	2	$1,82 \cdot 10^4$	$1,07 \cdot 10^4$
ЕКО – 4	4 - 2	0,015	3	$2,67 \cdot 10^4$	27,6
ЕКО – 5	5 - 1	0,015	3	$1,21 \cdot 10^4$	43,4
Смесь ЕКО-3 и ЕКО – 4	С - 2	0,1	3	$4,38 \cdot 10^3$	$3,63 \cdot 10^3$

Чтобы определить влияние полноты осаждения хроматов на эффективность очистки по ⁶⁰Со в лабораторном эксперименте на смеси кубовых остатков из ЕКО-3 и ЕКО-4 нитрат свинца был введен в недостатке (проба С-2). Об этом свидетельствует оптическая плотность фильтрата после осаждения хроматов после введения расчетной дозы нитрата свинца (Д=0,1).

Как видно из таблицы 3.27, при практически полном выделении хроматов ($D=0,015$) кубовые остатки ЕКО-4 и ЕКО-5 можно очистить от ^{60}Co до значений ниже контрольных. Неполное выделение хроматов приводит к значительному ухудшению очистки от ^{60}Co .

В дальнейшем эксперименты были продолжены на КО первой очереди Кольской АЭС из ЕКО-4 и ЕКО-6, эффективность очистки по ^{60}Co которых по штатной технологии была низкой. Выделение хроматов из КО можно провести с использованием гидразин - гидрата. При его добавлении происходит восстановление Cr^{+6} до Cr^{+3} и образуется осадок гидроксида хрома (III). В КО при этом может происходить следующая реакция:



При воздействии озона на этот комплекс в присутствии носителя – стабильного кобальта может происходить следующая реакция:



К

Т.е. происходит разрушение комплекса и выпадение в осадок стабильного кобальта, при этом ^{60}Co соосаждается на $\text{стаб}^{60}\text{Co}(\text{OH})_3$.

Исходя из данных гипотез, для повышения эффективности очистки КО от ^{60}Co была опробованы дополнительные технологические операции – выделение хроматов, отделение осадка с последующим доозонированием фильтрата с коллектором (Co^{+3}) в течение 1 часа. Для выделения хроматов использовали два метода:

– осаждение в виде хромата свинца при добавлении нитрата свинца (режим 1);

– осаждение в виде гидроксида хрома (III) при добавлении в качестве восстановителя гидразин – гидрата (режимы 2), при этом Cr^{+6}

восстанавливается до Cr^{+3} и происходит образование осадка гидроксида хрома (III).

Результаты озонирования с отделением хроматов из КО Кольской АЭС и доозонированием представлены в таблице 3.28. Режимы 2 отличаются последовательностью проведения операций и значениями pH, при которых проводили технологические операции и дополнительное озонирование с коллектором.

Таблица 3.28 – Результаты обработки КО Кольской АЭС

№ ЕКО	Тип режима	Удельная активность фильтрата по ^{60}Co , Бк/кг
ЕКО-4	1	220
ЕКО-6	1	33
ЕКО-4	2	130
ЕКО-6	2	<1,3
ЕКО-6	2	$3,4 \cdot 10^3$
ЕКО-6	2	$2,0 \cdot 10^3$
ЕКО-6	2	$2,5 \cdot 10^3$
ЕКО-6	2	700
ЕКО-6	2	$2,1 \cdot 10^3$
ЕКО-6	2	$1,2 \cdot 10^3$
ЕКО-6	2	700
ЕКО-6	2	620
ЕКО-6	2	270

Как видно, использование некоторых режимов позволяет очистить КО Кольской АЭС от ^{60}Co до значений ниже требуемых. Сравнивая между собой осаждение хроматов нитратом свинца и восстановление гидразином, следует отметить, что при добавлении нитрата свинца, кроме хроматов, в осадок переходят и сульфаты, присутствующие в КО Кольской АЭС. Это приводит к большому расходу нитрата свинца и, соответственно, к увеличению объема осадка (от 10 до 20 об. % от исходного), что значительно сокращает коэффициент сокращения объема РАО при переработке. При восстановлении гидразином в осадок переходят только хроматы. Объем осадка не превышает 0,3 об. % (рисунок 3.11).



а)

б)

а - гидразином, б - нитратом свинца

Рисунок 3.11 – Внешний вид осадка при выделении хроматов из КО Кольской АЭС:

Результаты радионуклидного анализа с использованием бета- и ЖС-спектрометрии пробы КО из ЕКО-4, полученной после обработки в режиме 2, представлены в таблице 3.29. Как видно, удельная активность по отдельным нуклидам значительно меньше значений границ отнесения к радиоактивным отходам (ПЗУА) за исключением цезия, который будет очищен на стадии сорбции.

Таблица 3.29 - Результаты определения удельной активности, Бк/кг, КО ЕКО-4 после обработки в режиме 2

^{137}Cs	^{60}Co	^{99}Tc	^{90}Sr	^{63}Ni	^{40}K	^{14}C	^3H
$5,2 \cdot 10^3$	98	< 64	< 41	$4,4 \cdot 10^2$	$3,8 \cdot 10^2$	$2,8 \cdot 10^3$	$8,9 \cdot 10^3$

В лабораторных экспериментах по изучению селективной сорбции, чтобы полностью воспроизвести условия фильтрации в фильтре-контейнере, применяемом на Кольской АЭС, использовали четыре фильтра, заполненных сорбентом Термоксид-35 (рисунок 3.12). Высота каждого фильтра составляла 30 см, а объем $V = 7,5$ мл, т.е. два лабораторных фильтра по высоте загрузки соответствовали одному

фильтру-контейнеру. Отбор проб фильтрата проводили после второго и четвертого фильтра (колонки).

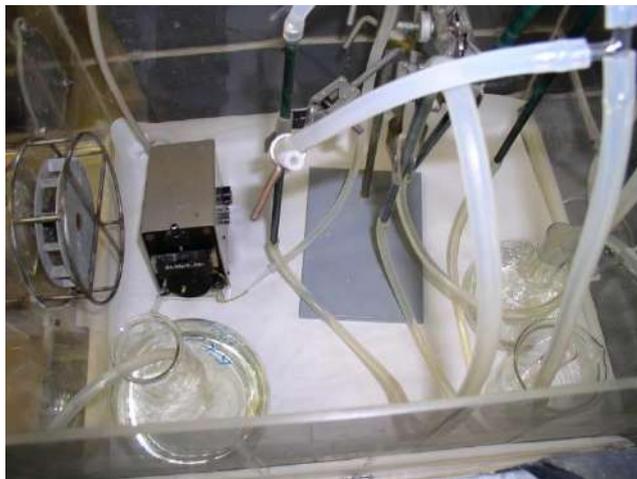


Рисунок 3.12 – Внешний вид установки для сорбции

Предварительно окисленный КО заливали в емкость и прокачивали через четыре последовательно соединенных фильтра, заполненных сорбентом Термоксид-35. КО подавали перистальтическим насосом со скоростью от 40 до 65 мл/ч. Температура растворов составляла от 20 °С до 23 °С.

Контролировали следующие параметры:

- радионуклидный состав исходного раствора и фильтратов после второго и четвертого фильтра;
- общий объем пропущенного раствора;
- скорость пропускания растворов (периодической хронометрией).

Результаты процесса сорбции ^{137}Cs из окисленного КО емкости ЕКО-4 Кольской АЭС представлены в таблице 3.30.

Таблица 3.30 - Сорбционная очистка окисленного Кольской АЭС на сорбенте Термоксид-35

Индекс отбора	МЭД от первой колонки, Р/ч	Точка отбора, после колонки	Объем, мл	Общий объем, мл	Общий объем, к.о.*	Объемная активность фильтрата ^{137}Cs , Бк/дм ³
1		4	180	180	12	$\leq 3,8$
2	0,058	2	100	280	8,7	$\leq 3,8$
3		4	645	925	61,7	$\leq 3,8$
4		4	310	1235	82,3	$\leq 3,8$
5	0,226	2	100	1335	89	$\leq 3,8$
6	0,285	4	680	2015	134	$\leq 3,8$
7		4	280	2295	153	$\leq 3,8$
8		2	100	2395	160	$\leq 3,8$
9	0,450	4	680	3075	205	$\leq 3,8$
10		4	280	3355	224	$\leq 3,8$

*к.о. – колоночный объем

Опираясь на полученные результаты, предлагаем использовать следующую последовательность технологических операций при очистке проблемных КО Кольской АЭС от радионуклидов:

1 - озонирование исходного КО при рН 11 – 12 до ХПК < 50 мг О₂/дм³;

2 - осаждение хроматов гидразином;

3 - отделение осадка фильтрацией;

4 - дополнительное озонирование фильтрата с коллектором;

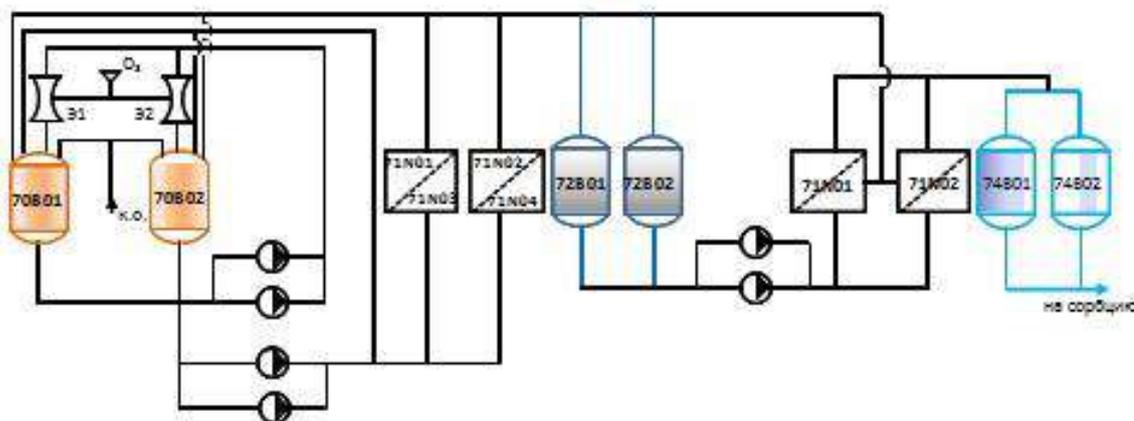
5 - отделение осадка фильтрацией;

6 - сорбция радионуклидов цезия из фильтрата на ферроцианидном сорбенте;

7 - глубокое упаривание фильтрата после сорбции. Образующийся плав не будет относиться к радиоактивным отходам.

Для реализации этой технологии на Кольской АЭС в составе промышленной установки имеется две группы предварительных фильтров. На одной группе фильтров возможно отделение осадка после

озонирования и осаждения хроматов, на второй – отделение осадка после дополнительного озонирования с коллектором (рисунок 3.13).



70B01,02 – емкость приемная; 71N01-04 – фильтр предварительный,
72B01,02 – емкость фильтрата; 73N01,02 – фильтр мембранный;
74B01,02 – емкость пермеата; Э1,2 - эжекторы

Рисунок 3.13 - Принципиальная схема обработки кубовых остатков
Кольской АЭС

Последовательность операций обработки должна была быть следующей. Емкость 70B01 заполняют проблемным КО, корректируют рН до 11 - 12 и начинают озонирование. В ходе озонирования поддерживают рН в диапазоне от 11 до 12 путем добавления раствора щелочи. Периодичность контроля рН и измерения ХПК определяют опытным путем (1 – 3 часа). При достижении значения ХПК менее 50 мг/дм³ останавливают озонирование.

Через пробоотборник заливают порциями (по 50 л) раствор гидразина в емкость 70B01, производят перемешивание с помощью насоса в течение 10 - 15 минут в контуре: 70B01, насос эжектор, 70B01. Отбирают пробу, в фильтрате которой определяют оптическую плотность. Контролируют рН и корректируют при необходимости до величины порядка 11. Выключают насос. Введение раствора гидразина производят

до достижения оптической плотности в фильтрате отбираемой пробы значения менее 0,05.

Переходят к фильтрации осадка, образовавшегося при озонировании и введении гидразина. В начальный период фильтрацию проводят следующим образом. Из емкости 70B01 раствор насосом подают на фильтры 71N01,03. При этом раствор по байпасной линии из емкости 70B01 поступает в нее же, а фильтрат - так же в емкость 70B01. Производят отбор фильтрата. При отсутствии взвесей (оптическая плотность фильтрата в интервале 0-0,05) переключают арматуру так, чтобы фильтрат после фильтров 71N01,03 поступал в емкость 70B02. Производят фильтрацию раствора из емкости 70B01 через фильтры 71N01,03 в емкость 70B02 до срабатывания датчика нижнего уровня в 70B01.

После завершения фильтрации в емкость 70B02 добавляют расчетное количество раствора нитрата кобальта и озонируют раствор в контуре: емкость 70B02 – насос – эжектор – 70B02 до снижения удельной активности ^{60}Co в фильтрате отбираемой пробы менее 410 Бк/кг. Фильтруют полученный раствор через фильтры 71N02,04 в емкость 72B01 или 72B02. В дальнейшем фильтрат направляют на селективную сорбцию.

Использование данной технологии позволит значительно сократить затраты на захоронение. Коэффициент сокращения объема РАО при такой переработке проблемных КО составляет от 80 до 100 [162].

Стоимость обращения с радиоактивными отходами складывается, в основном, из стоимости переработки и захоронения кондиционированного продукта. При переработке 1 м³ кубового остатка по предлагаемой технологии образуется:

– радиоактивный отработавший сорбент (РАО 3 класса) в фильтре-контейнере (ФК). Принимаем ресурс сорбента 2000 колоночных

объемов. Объем отработавшего сорбента с учетом геометрии:
 $ФК = 1 \text{ м}^3/2000 \cdot 3 = 0,0015 \text{ м}^3$;

– радиоактивный цементный компаунд (ЦК) от осадка со стадий фильтрации (РАО 3 класса). Принимаем массу осадка – 1 масс. %, отношение осадок/цемент = 0,6. Тогда масса ЦК составит $10 \text{ кг} + 10/0,6 \text{ кг} = 26,7 \text{ кг}$. При плотности $1,8 \text{ кг/дм}^3$ общий объем ЦК равняется $14,8 \text{ дм}^3$;

– порядка 1 м^3 нерадиоактивного раствора, из которого получают $0,75 \text{ м}^3$ сухих солей.

При цементировании 1 м^3 кубового остатка образуется $1,7 \text{ м}^3$ ЦК. Стоимость захоронения радиоактивных отходов зависит от класса РАО. В России стоимость захоронения 1 м^3 отходов в приповерхностных сооружениях составляет:

– для радиоактивных отходов 3 класса – 140 тыс. руб.;

– для ОНАО, к которым будут относиться нерадиоактивные сухие соли по данным зарубежных авторов, – 200 долларов США, или 14 тыс. руб. Но поскольку тарифы на ОНАО в России отсутствуют, принимаем стоимость захоронения ОНАО как стоимость захоронения РАО 4 класса – 40 тыс. руб.

Стоимость цементирования 1 м^3 среднеактивных ЖРО цементованием по данным ФГУП «РАДОН» составляет 300 тыс. руб., а переработки кубового остатка, по данным Кольской АЭС – 400 тыс. руб. Сравнительная оценка стоимости обращения с кубовыми остатками АЭС с использованием цементирования и с применением предлагаемой технологии с последующим захоронением представлена в таблице 3.31. Как видно из таблицы 3.31, предлагаемая технология позволяет значительно сократить затраты на обращения с кубовыми остатками АЭС.

Таблица 3.31 - Сравнение различных способов переработки 1 м³ кубового остатка

Способ переработки	Объем радиоактивных отходов, м ³	Объем ОНАО, м ³	Стоимость переработки, тыс. руб./м ³	Суммарная стоимость захоронения отходов, тыс. руб.	Стоимость обращения, тыс. руб.
Цементирование	ЦК – 1,7	0	300	140 * 1,7 = 238	300 + 238 = 538
Селективная сорбция	0,0015+0,0148 = 0,0163	0,75	400	0,0163*140 + 0,75*40= 32,3	400 + 32,3 = 432,3

3.12 Выводы по главе 3

1 Проведены исследования по выделению ¹³⁷Cs и ⁶⁰Co из имитаторов кубовых остатков АЭС с помощью различных селективных неорганических сорбентов. Определены основные селективные характеристики различных сорбентов для выделения радионуклидов цезия, кобальта, марганца и др. из высокосолевых ЖРО, содержащих большое количество органических веществ. Для проведения испытаний на реальных кубовых остатках АЭС выбраны ферроцианидные сорбенты.

2 Проведена оценка состояния хранения кубовых остатков на пяти АЭС. Кубовый остаток на АЭС с реакторами типа ВВЭР представляет собой двухфазную систему, состоящую из декантата и донного осадка. Доля последнего составляет от 5 до 40 %. На АЭС с реакторами РБМК донный осадок практически отсутствует.

3 На пяти АЭС испытаны селективные сорбенты для очистки от радионуклидов декантата кубового остатка и раствора, полученного при растворении осадка. Установлено, что использование ферроцианидных сорбентов не позволяет очистить кубовый остаток до необходимого уровня не только от радионуклидов коррозионного происхождения, но и от радионуклидов цезия. Изучено влияние органических веществ на процессы сорбции радионуклидов цезия и кобальта.

4 Предложено для селективного извлечения радионуклидов Co и Mn проводить разрушение комплексов, связывающих радионуклиды, методом

окисления. Испытаны методы перманганатного окисления, озонирования и электрохимического окисления. Установлено, что при озонировании и электрохимическом окислении происходит соосаждение радионуклидов коррозионного происхождения на образующемся при окислении осадке оксидов и гидроксидов переходных металлов, присутствующих в кубовых остатках, без введения дополнительного коллектора. При этом происходит очистка от радионуклидов коррозионного происхождения до необходимого уровня.

5 Установлено, что предварительное окисление кубовых остатков повышает эффективность очистки ферроцианидных сорбентов по цезию, а также увеличивает их ресурс более, чем в 10 раз.

6 Разработан способ переработки кубовых остатков АЭС, заключающийся в озонировании кубового остатка с последующей его фильтрацией и селективной сорбции радионуклидов из фильтрата. Данный способ позволяет сократить объем радиоактивных отходов в 100 и более раз.

7 Показано негативное влияние присутствия хромат-ионов в кубовых остатках АЭС на эффективность очистки от ^{60}Co на стадии озонирования. Для снижения влияния хромат-ионов предложено проводить восстановление хромат-ионов гидразином с последующим отделением осадка гидроксида хрома (III), что значительно повышает эффективность очистки по ^{60}Co [160, 163, 164, 217].

8 Предложены способы обращения с вторичными отходами. Осадок со стадии фильтрации цементируют и направляют на долговременное хранение. Отработавший сорбент в фильтрах – контейнерах направляют на долговременное хранение. Очищенный от радионуклидов кубовый остаток после отверждения направляют на полигон промышленных отходов.

9 Разработана технологическая схема переработки кубовых остатков АЭС. Основные элементы предложенной технологической схемы реализованы в стендовой установке и успешно испытаны на кубовом

остатке Кольской АЭС с реактором БН-350 (г. Актау, Казахстан) и на опытной установке на первой в мире АЭС (г. Обнинск).

10 По результатам проведенных испытаний построена промышленная установка переработки кубовых остатков на Кольской АЭС с производительностью по очищенным ЖРО 500 л/ч. Проведена пусконаладка этой установки и пуск в промышленную эксплуатацию. Даны рекомендации по оптимизации отдельных стадий процесса промышленной установки. К 2021 г. на Кольской АЭС получено более 3000 т нерадиоактивных солей из накопленного кубового остатка. Коэффициент сокращения объема радиоактивных отходов составил 80. В настоящее время завершено строительство промышленной установки на Смоленской АЭС и ведется изготовление промышленных установок на Курской и Белоярской АЭС.

4 Переработка солевых плавов, накопленных на АЭС

На АЭС России и Украины с реакторами ВВЭР накоплены значительные количества солевых плавов. На каждой станции, где используют установки глубокого упаривания для получения плава из кубового остатка, количество 200 л бочек достигает 10 тысяч и более. Плавы представляют собой смесь, в основном, нитратов и боратов натрия и калия с удельной активностью от $1 \cdot 10^7$ до $1 \cdot 10^8$ Бк/кг. Хранят плавы в 200-литровых бочках со сроком безопасной эксплуатации не более 5 лет. Такой вид хранения представляет серьезную угрозу окружающей среде. Солевой плавы являются хорошо растворимым в воде материалом с высокой скоростью выщелачивания радионуклидов.

4.1 Лабораторные эксперименты по переработке плавов АЭС

Нами предложено и опробовано три варианта переработки плавов АЭС.

Первый вариант заключается в растворении плава и последующей обработке, включающей окисление, отделение образующегося при окислении осадка и селективную очистку на ферроцианидных сорбентах. В результате такой обработки вторичными радиоактивными отходами являются:

- осадок со стадии фильтрации, который можно включить в цементный компаунд;

- отработавший сорбент, размещенный в фильтре-контейнере.

Очищенный от радионуклидов раствор может быть обработан по одному из следующих способов:

- сброшен в море; такую практику использовали на АЭС Ловиза, Финляндия;

- закачан в подземный горизонт;

- после сушки (упаривания) направлен на полигон промышленных отходов.

В пользу этого варианта переработки плава свидетельствуют:

- возможность переработки раствора плава на установке совместно с кубовым остатком;
- высокий коэффициент сокращения радиоактивных отходов (от 50 до 100);
- создание установок селективной очистки кубового остатка на АЭС России. На Кольской АЭС с 2007 г. эксплуатируют установку ионоселективной очистки кубового остатка производительностью 500 л/ч.

Недостатком первого варианта является образование отработавших фильтров-контейнеров, имеющих высокую стоимость (порядка 30 000 долларов США за шт.).

Второй вариант заключается в расплавлении плава, добавлении стеклообразующих добавок и варке боросиликатного стекла в плавителе типа «холодный тигель».

Достоинствами этого варианта являются:

- высокий коэффициент сокращения радиоактивных отходов ($\sim 3 - 5$);
- отличное качество кондиционированного продукта (скорость выщелачивания ^{137}Cs менее $1 \cdot 10^{-6}$ г/см²/сут).

Недостатки второго варианта:

- высокая стоимость переработки из-за большого энергопотребления процесса остекловывания;
- значительное количество вторичных ЖРО. Они образуются в процессе очистки отходящих газов из плавителя. Вторичные ЖРО представляют собой азотную кислоту, загрязненную радионуклидами, хлоридами и сульфатами, находящимися в плаве.

Третий вариант заключается в растворении плава, окислении полученного раствора, выделении радионуклидов на вводимых коллекторах и отдельном обращении с полученным осадком и раствором.

Осадок, в котором содержится более 99 % радиоактивности, направляют на остекловывание, а раствор - или на глубокое упаривание, или на цементирование. Остеклованный продукт поступает на хранение в хранилище твердых радиоактивных отходов, а отвержденный продукт из раствора – на промполYGON промышленных отходов или специально организованное на территории АЭС хранилище для отходов по классификации МАГАТЭ – “exempt waste”. Стоимость хранения таких отходов в мировой практике в сотни раз меньше, чем стоимость хранения среднеактивных отходов.

Преимущества третьего варианта:

– высокий коэффициент сокращения радиоактивных отходов (порядка 50 – 100);

– значительно меньшая стоимость переработки по сравнению с прямым остекловыванием (объем осадка не превышает 1 – 2 % от объема плава);

– отличное качество кондиционированного продукта с включением более 99 % радиоактивности из плава в стеклоподобный продукт.

Недостатком третьего варианта является необходимость создания трех типов установок на одной АЭС (очистки от радионуклидов, остекловывания осадка, цементирования раствора или глубокого упаривания).

По всем трем вариантам в лабораторных условиях проведены эксперименты на плаве Нововоронежской АЭС.

Химический и радионуклидный составы плава Нововоронежской АЭС представлены в таблицах 4.1, 4.2.

Таблица 4.1 - Химический состав плава, масс. %

Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Fe ²⁺	Al ³⁺	NO ₃ ⁻	CO ₃ ⁻	Cl ⁻	BO ₃ ⁻	SiO ₂
От 12 до 20 включ.	От 1 до 4 включ.	От 3 до 5 включ.	< 1	< 1	От 18 до 23 включ.	От 10 до 15 включ.	< 1	От 25 до 33 включ.	От 1 до 5 включ.

Таблица 4.2 - Результаты радиометрического и гамма-спектрометрического анализа плава, Бк/кг

$\Sigma \beta$ по ^{137}Cs	$\Sigma \beta$ по $^{90}\text{Sr}+^{90}\text{Y}$	$\Sigma \beta$ по ^{90}Y $E\beta > 1,0 \text{ МЭВ}$	$\Sigma \alpha$ по ^{239}Pu	^{137}Cs	^{134}Cs	^{60}Co
$7,5 \cdot 10^6$	$4,3 \cdot 10^6$	$4,2 \cdot 10^4$	$< 1,5$	$6,7 \cdot 10^6$	$6,6 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^3$

На первом этапе были проведены эксперименты по определению водоустойчивости плава. Для этого стакан с плавом поместили в стакан объемом 200 мл и залили дистиллированной водой для определения скорости выщелачивания. Уровень воды во внешнем стакане был на 1 см выше верхнего края внутреннего стакана. Площадь выщелачивания образца приняли равной площади сечения внутреннего стакана, в котором находился плав Нововоронежской АЭС. В соответствии с НП-093-14 (пункт 29) [214], допускается захоранивать плав, который не включен в формообразующую матрицу. Изменение внешнего вида образца во времени представлено на рисунке 4.1.



а)

б)

в)

г)

а – через 1 сутки, б – через 35 суток, в – через 60 суток,

г – через 90 суток

Рисунок 4.1 - Внешний вид образцов

Скорость выщелачивания по ^{137}Cs из образца плава на 28 сутки равнялась $2,0 \cdot 10^{-1} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$. Как видно, образец плава растворился наполовину за 35 суток и продолжал растворяться.

Таким образом, плав не является водоустойчивым продуктом и должен быть кондиционирован перед захоронением.

По первому варианту эксперименты включали в себя три этапа:

- растворение плава при различных рН для определения растворимости;
- окисление полученного радиоактивного раствора при помощи различных окислителей;
- очистка полученного раствора с помощью сорбентов НЖС или Термоксид -35.

Растворение плава проводили следующим образом. В три стакана залили по 100 мл дистиллированной воды, скорректировали рН во втором стакане до 12, в третьем – до 13. В каждый стакан вносили плав порциями по 2 г, каждую новую порцию вносили после полного растворения предыдущей. Во втором и третьем стакане после внесения очередной порции плава корректировали рН (во втором – до 12, в третьем – до 13). Стаканы были оборудованы магнитными мешалками. Если очередная порция плава не растворялась полностью в течение 4 ч, то процесс растворения считали завершенным.

Результаты экспериментов по растворению плава приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 - Химический и радионуклидный состав раствора плава Нововоронежской АЭС

рН	Солесодержание, г/дм ³	ХПК, мг/дм ³	ВО ₃ , г/дм ³	Σβ, Бк/дм ³	Σα, Бк/дм ³	¹³⁷ Cs, Бк/дм ³	¹³⁴ Cs, Бк/дм ³	⁶⁰ Co, Бк/дм ³
9	30,76	239	10,7	3,9·10 ⁵	<1	3,4·10 ⁵	3,8·10 ²	1,2·10 ²
12	121,20	552	43,3	8,7·10 ⁵	<1	8,5·10 ⁵	9,5·10 ²	3,7·10 ²
13	134,00	790	47,1	9,6·10 ⁵	<1	9,5·10 ⁵	1,4·10 ³	3,4·10 ²

В дальнейшем растворение плава проводили при рН= 12.

Для предварительного окисления раствора плава были опробованы:

- пероксид водорода;

- пероксидно – перманганатное окисление;
- озонирование.

Пероксид водорода обладает достаточно высоким окислительным потенциалом и широко используется для очистки сточных вод. Более 50 % производимого в мире пероксида водорода расходуется на очистку сточных вод. Для повышения окислительной способности пероксид применяют с катализатором (Fe^{+2}) - реакция Фентона. При использовании пероксида в обрабатываемый раствор не вводится никаких дополнительных компонентов, следовательно, не приводит к образованию вторичных отходов.

Перманганат калия в щелочной среде имеет более высокий окислительный потенциал, чем пероксид водорода. Однако при использовании перманганата для окисления органических веществ в обрабатываемом растворе образуется большое количество диоксида марганца, который является вторичным отходом. Чтобы сократить количество вторичных отходов при использовании перманганата, необходимо с помощью пероксида водорода, использование которого не приводит к образованию вторичных отходов, предварительно окислить все возможные органические вещества, а затем уже проводить доокисление трудноокисляемых веществ с помощью перманганата.

Выбор метода озонирования для деструктивного окисления растворов обусловлен его преимуществами по сравнению с другими методами очистки [176 – 182], перечисленными ниже:

- озонирование является практически безотходным способом очистки, поскольку озон синтезируют из кислорода воздуха и продуктом его распада также является кислород, т.е. в ходе процесса очистки не происходит образования вторичных загрязнений растворов;

- озон является одним из немногих окислителей, участвующих в природных химических и биохимических процессах, следствием чего

является его совместимость (до определенных пределов) с окружающей средой;

– использование озона как одного из наиболее сильных окислителей позволяет комплексно решать проблему очистки растворов как от органических, так и неорганических загрязнений.

Озонирование проводили при температуре 60 °С и рН порядка 12. Температуру поддерживали с помощью жидкостного термостата. В нем был размещен сосуд с обрабатываемым ЖРО, в который озон вводили с помощью газораспределительного устройства из пористой керамики. Коррекцию рН осуществляли раствором NaOH с концентрацией 500 г/дм³. В процессе озонирования контролировали следующие параметры:

– дозу озона, прошедшего через ЖРО, в процентах от стехиометрии по значению ХПК раствора плава; рН;

– оптическую плотность в фильтрате отбираемой пробы;

– ХПК.

При снижении рН до величин менее 11 добавляли раствор щелочи в озонируемый раствор. Эксперимент по озонированию проводили до постоянного во времени значения оптической плотности в фильтрате отбираемой пробы. В ходе озонирования цвет фильтрата раствора изменился от желтого с зеленой опалесценцией до бесцветного. Оптическая плотность фильтрата после озонирования относительно дистиллированной воды составила 0,01 при толщине кюветы 1 см и длине волны 490 нм. Полученный раствор после пропускания через фильтр «синяя лента» использовали для очистки на неорганических сорбентах.

Пероксидное окисление растворенного плава

После корректировки рН, введения катализатора (Fe⁺², 50 мг/дм³) и нагревания кубового остатка до температур от 60 °С до 80 °С с помощью перистальтического насоса дозировали раствор пероксида водорода 50 % с определенной скоростью до постоянной оптической плотности (Д) в

фильтрате отбираемой пробы. Фильтрацию производили через фильтр «синяя лента».

Результаты пероксидного окисления раствора плава представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 - Результаты пероксидного окисления растворенного плава

Время, мин	0	30	90	120	150	210	240	270	300
T, °C	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Объем H ₂ O ₂ , мл/дм ³ раствора	0	30	75	105	135	200	235	265	300
D ₄₉₀ ¹⁰	0,225	0,15	0,08	0,03	0,025	0,025	0,025	-	-
D ₄₉₀ ⁵⁰	-	-	-	-	-	0,076	0,06	0,045	0,045
pH	3	3	-	-	-	2,25↑ 3,15	2,05	1,7	1,25↑ 3,05
↑ - корректировка pH									

Пероксидно – перманганатное окисление растворенного плава

Данный процесс заключается в проведении сначала пероксидного окисления, а затем в доокислении перманганатом калия. Пероксидное окисление проводили по указанному выше алгоритму. Затем корректировали pH ЖРО в щелочную область и вводили раствор KMnO₄ (50 г/дм³) при температуре от 80 °C до 100 °C. Введение перманганата проводили до сохранения во времени фиолетовой окраски KMnO₄. Избыток перманганата удаляли пероксидом водорода. Образовавшийся осадок отделяли на фильтре.

Сорбционная очистка окисленного раствора плава

Сорбционную очистку проводили на сорбентах НЖС или Термоксид-35. Окисленный раствор плава с помощью перистальтического насоса пропускали через колонку с сорбентом. Объем сорбента 8 мл, скорость фильтрации 20, 40 мл/ч. Перед сорбционной очисткой pH раствора корректировали до значения 9 – 11.

Результаты сорбционной очистки приведены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 - Результаты сорбционной очистки окисленного раствора

Окислитель	Пропущенный объем, мл	Расход, мл/ч	Объемная активность фильтрата, Бк/дм ³			Сорбент
			$\Sigma \beta$ по ¹³⁷ Cs	¹³⁷ Cs	⁶⁰ Co	
Исходный (перед окислением)			$1,2 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	$4,2 \cdot 10^3$	
озон	100	40		$2,5 \cdot 10^3$	5,4	НЖС
озон	100	40		$3,8 \cdot 10^1$	< 3,7	Т-35
	200			$7,2 \cdot 10^1$	< 3,7	
	300			$3,2 \cdot 10^1$	< 3,7	
	400			$4,4 \cdot 10^2$	< 3,7	
	500			$1,5 \cdot 10^2$	< 3,7	
H ₂ O ₂	100	20	$4,7 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^2$	< 3,7	Т-35

В состав стекла включали от 30 до 80 масс. % плава. В качестве стеклообразующих добавок использовали: Na₂CO₃, CaO, SiO₂ (песок). Режим варки для всех образцов стекол заключался в нагреве до температуры 1200 °С в течение двух часов и выдержке при этой температуре до одного часа.

Составы стекольной шихты, режим варки и визуальное описание образцов стекол представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 - Характеристики и составы стекол

Индекс стекла	Состав шихты	Содержание, масс. %	Режим варки			Описание образцов
			Температура нагрева T_{\max} , °C	Время нагрева до T_{\max} , ч	Выдержка при T_{\max} , ч	
СНВП-1	Соли плава Na ₂ CO ₃ CaO SiO ₂ (песок)	30 15 10 45	1200	2	1	Расплав слился хорошо. Стекло с пузырьками, бесцветное, прозрачное.
СНВП-2	Соли плава Na ₂ CO ₃ CaO SiO ₂ (песок)	60 0 5 35	1200	1,5	1	Расплав слился хорошо. Стекло с пузырьками, бесцветное, прозрачное.
СНВП-3а	Соли плава Na ₂ CO ₃ CaO SiO ₂ (песок)	45 0 5 50	1200	1,5	1	Расплав вязкий. Стекло с крупными пузырями, бесцветное, прозрачное.
СНВП-3	Соли плава Na ₂ CO ₃ CaO SiO ₂ (песок)	45 0 5 50	1200	2	1	Расплав слился хорошо. Стекло с крупными пузырями, бесцветное, прозрачное.
СНВП-4	Соли плава Na ₂ CO ₃ CaO SiO ₂ (песок)	50 0 5 45	1200	2	1	Расплав слился хорошо. Стекло с крупными пузырями, бесцветное, прозрачное.
СНВП-5	Соли плава SiO ₂ (песок)	70 30	1200	2	1	Расплав слился хорошо. Стекло с крупными пузырями, бесцветное, прозрачное.

Максимальный коэффициент сокращения объема радиоактивных отходов ($K_v = 2,6$) был достигнут на составе, включающем 70 масс. % плава и 30 масс. % песка. При этом был получен стеклоподобный материал, отвечающий регламентированным требованиям [111].

По третьему варианту опробовано ферроцианидное осаждение радионуклидов после предварительного пероксидного и пероксидно-перманганатного окисления раствора плава.

После завершения окисления перед ферроцианидным осаждением рН раствора корректировали до значения от 9,0 до 9,7. Осадок ферроцианида никеля (из расчета 1 г на литр раствора) готовили в объеме раствора путем введения раствора нитрата никеля и раствора ферроцианида калия. После внесения реактивов раствор выдержали в течение 2 ч и отфильтровали через фильтр “синяя лента”.

Результаты ферроцианидного осаждения приведены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 - Объемная активность фильтрата после ферроцианидного осаждения из окисленного раствора плава

Окислитель	$\Sigma\beta$, Бк/дм ³	¹³⁷ Cs, Бк/дм ³	⁶⁰ Co, Бк/дм ³
H ₂ O ₂ + KMnO ₄	1,7·10 ³	1,2·10 ³	<10
H ₂ O ₂		1,1·10 ³	6,3·10 ¹

В дальнейшем было приготовлено несколько литров раствора плава. Раствор окислили с помощью пероксида водорода и перманганата калия, а затем провели ферроцианидное осаждение. Отделили осадок (шлам) и из него сварили стекла.

Из-за высокой влажности шлама (77 масс. %) во избежание расслаивания пасты, в которую кроме солей плава вводили стеклообразующие добавки, часть двуокиси кремния внесли в виде аэросила.

Результаты экспериментов по варке стекла и приготовления шихты представлены в таблицах 4.8, 4.9.

Таблица 4.8 - Характеристики стекол на основе шлама

Индекс стекла	Состав шихты	Содержание, масс. %	Режим варки			Описание образцов
			Температура нагрева T_{max} , °C	Время нагрева до T_{max} , ч	Выдержка при T_{max} , ч	
СШНВП-1	шлам Na_2CO_3 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ H_2O SiO_2 (песок) SiO_2 (аэросил)	50 10 10 28 7	1200	2	0,5	Расплав слился хорошо. Стекло коричневое, непрозрачное, однородное.
СШНВП-2	шлам Na_2CO_3 $Ca_2(BO_3)_2 \cdot 2H_2O$ SiO_2 (песок) SiO_2 (аэросил)	50 20 5 20 5	1200	2	0,5	Расплав слился хорошо. Стекло коричневое, непрозрачное, однородное.

Таблица 4.9 - Реологические свойства пасты на основе шлама

Индекс пасты	Состав	Содержание, масс. %	Влажность, масс. %	Растекаемость, см
ПШНВП-1	шлам Na_2CO_3 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ H_2O SiO_2 (песок) SiO_2 (аэросил)	50 10 10 28 7	$61,3 \pm 1,2$	$16,5 \pm 1,0$
ПШНВП-2	шлам Na_2CO_3 $Ca_2(BO_3)_2 \cdot 2H_2O$ SiO_2 (песок) SiO_2 (аэросил)	50 20 5 20 5	$62,1 \pm 1,2$	$20,0 \pm 1,0$

Проведенные эксперименты показали, что все три варианта принципиально возможно реализовать в промышленном масштабе. На данной стадии работ сложно оценить эксплуатационные затраты по трем вариантам, поэтому проведем сравнение по затратам на захоронение отходов, образующихся при использовании трех технологий. При этом

следует учесть, что затраты на захоронение зачастую являются определяющими в себестоимости всего процесса обращения с отходами при сравнимых эксплуатационных расходах на переработку.

4.2 Технико-экономическая оценка переработки плавов АЭС

По первому варианту при растворении 1 т (670 л) солей образуется 8 м³ ЖРО. В результате последующих озонирования и фильтрации образуется 40 л шлама. При пропускании фильтрата через сорбент, ресурс которого составляет 1000 колоночных объемов, получается 8 л отработавшего сорбента. Кроме этого, образуется очищенный от радионуклидов раствор, который направляют на установку глубокого упаривания. Шлам после озонирования и фильтрации поступает на цементирование. При цементировании из 40 л шлама получается 64 л цементного компаунда (ЦК). Из очищенного от радионуклидов раствора при глубоком упаривании образуется 660 л сухих солей, которые являются нерадиоактивным отходом.

Таким образом, при переработке 1 т плава по первому варианту образуется:

- радиоактивные отходы 3 класса: 8 л отработавшего сорбента (ОС) и 64 л ЦК;
- нерадиоактивные отходы - 660 л сухих солей.

По второму варианту при переработке 1 т (670 л) солей образуется 1,43 т стекла, или 640 л. В системе газоочистки установки остекловывания образуется скрубберный раствор, объем которого после нейтрализации составляет 250 л. Т.к. основная часть радионуклидов при остекловывании улавливается на стадии фильтрации системы газоочистки, скрубберный раствор является очень низкорadioактивным отходом (ОНРАО), т.к. его удельная активность не превышает $1 \cdot 10^6$ Бк/кг. При его последующем цементировании образуется 400 л ЦК, который также относится к ОНРАО.

Таким образом, при переработке 1 т плава по второму варианту образуется:

- радиоактивные отходы 3 класса (стекло) - 640 л;
- ОНРАО (ЦК) - 400 л.

По третьему варианту при растворении 1 т (670 л) солей образуется 8 м³ ЖРО. В результате последующих озонирования, введения коллекторов и фильтрации образуется 80 л шлама, в котором находится более 99 % радионуклидов, и порядка 8 м³ фильтрата. Шлам после фильтрации поступает на остекловывание. При остекловывании из 80 л шлама получается 30 кг стекла, или 13,5 л, а также 70 л нейтрализованного скрубберного раствора из газоочистки. При цементировании этого раствора получается 112 л цементного компаунда, который является ОНРАО, т.к. его удельная активность не превышает $1 \cdot 10^6$ Бк/кг. Из очищенного от основной массы радионуклидов раствора образуется 660 л сухих солей, который является ОНАО, т.к. его удельная активность не превышает $1 \cdot 10^4$ Бк/кг. Таким образом, при переработке 1 т плава по третьему варианту образуется:

- радиоактивные отходы (3 класс) – 13,5 л стекла;
- ОНРАО - 112 л ЦК;
- ОНАО: 660 л плава.

Стоимость захоронения отходов зависит от уровня их активности. По оценкам различных авторов, стоимость захоронения 1 м³ отходов за рубежом в приповерхностных сооружениях составляет:

- радиоактивных отходов среднего и низкого уровня активности - от 5 до 10 тыс. долларов США;
- ОНАО – 200 долларов США;
- нерадиоактивных отходов – 50 долларов США.

В соответствии с данными [219], в России стоимость захоронения 1 м³ отходов составляет:

- РАО 3 класса - 158 тыс. руб.;
- ОНРАО – четких данных нет, принимаем для расчета как РАО 4 класса - 49 тыс. руб.;
- нерадиоактивных отходов – четких данных нет, принимаем для расчета как РАО 6 класса – 155 руб.

Количество образующихся отходов и стоимость их захоронения в приповерхностных сооружениях при использовании трех вариантов переработки плава приведены в таблице 4.10.

Еще одним вариантом обращения с накопленными плавами может быть размещение 200-литровых бочек в контейнере НЗК-150-1,5 П с последующим заполнением свободного пространства буферным материалом (бентонит, цементный раствор). Такой способ обращения практикуют на Нововоронежской и Балаковской АЭС в целях соблюдения требования Ростехнадзора уменьшить количество хранимых на АЭС бочек с плавом.

В одном контейнере НЗК можно разместить четыре бочки. При плотности плава 1700 кг/м³ их суммарная масса составит:

$$0,8 \text{ м}^3 \cdot 1700 \text{ кг/м}^3 = 1360 \text{ кг} = 1,36 \text{ т}, \quad (8)$$

Суммарный объем РАО, поступающих на захоронение при размещении четырех бочек с плавом в контейнере НЗК-150-1,5П, составит 3,74 м³. Следовательно, при кондиционировании 1 т плава объем направленных на захоронение РАО составит:

$$3,74 / 1,36 = 2,75 \text{ м}^3, \quad (9)$$

Стоимость захоронения данного объема РАО при величине тарифа 158 тыс. руб./м³ составит 435 тыс. руб.

Как видно из представленных данных (таблица 4.10), стоимость захоронения при использовании прямого остекловывания (второй вариант) значительно превышает стоимости захоронения по первому и третьему вариантам. При сравнимых эксплуатационных и капитальных затратах всех трех вариантов это указывает на то, что для внедрения могут быть рекомендованы первый и третий варианты.

Стоимость захоронения бочек с плавом в контейнере НЗК значительно превосходит стоимость захоронения по всем трем опробованным вариантам [188 - 190].

Таблица 4.10 - Сравнение различных способов переработки 1 т плава

Вариант переработки	Объем РАО 3 класс, л	Объем ОНРАО, л	Объем ОНАО, л	Объем нерадиоактивных отходов, л	Суммарная стоимость захоронения отходов, руб.
1	ЦК – 64 Сорбент – 8	0	0	660	$(0,064+0,008) \cdot 158\ 000 + 0,66 \cdot 155 = 11478$
2	Стекло – 640	ЦК- 400	0	0	$0,64 \cdot 158\ 000 + 0,4 \cdot 49\ 000 = 120720$
3	Стекло – 13,5	ЦК – 112	Плава – 660	0	$0,0135 \cdot 158\ 000 + 0,112 \cdot 49\ 000 + 0,66 \cdot 49\ 000 = 39\ 961$
4	Размещение бочек с плавом в контейнере НЗК- 2750	0	0	0	$2,75 \cdot 158\ 000 = 434\ 500$

4.3 Выводы по главе 4

Проведенные эксперименты показали, что переработка плавов, накопленных на АЭС, возможна по трем вариантам. Сравнение этих вариантов и размещения бочек с плавом в контейнере НЗК по стоимости захоронения показало, что первый и третий варианты значительно предпочтительнее остальных.

5 Модернизация схемы обращения с ЖРО ФГУП «РАДОН»

Типичным представителем предприятия по переработке РАО является ФГУП «РАДОН». При эксплуатации установок основными ЖРО являются:

- низкосолевые ЖРО (солесодержание ~ 1 г/дм³);
- солевые ЖРО (солесодержание до 300 г/дм³).

Низкосолевые ЖРО образуются в процессе эксплуатации:

- участка дезактивации оборудования и спецавтотранспорта (мойка спецмашин),
- технологических установок и лабораторий главного технологического корпуса (ГТК),
- полигона и емкостей хранения РАО (дренажные колодцы).

Солевые ЖРО образуются:

- при регенерации ионообменных смол станции водоочистки;
- при упаривании низкосолевых ЖРО и регенератов;
- на площадках Заказчиков.

Характерные составы низкосолевых и солевых ЖРО ФГУП «РАДОН» представлены в таблицах 5.1 – 5.4.

Таблица 5.1 - Радионуклидный состав низкосолевых ЖРО, Бк/дм³

$\Sigma \alpha,$	$\Sigma \beta,$	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	⁹⁰ Y
30 - 50	650 - 750	600 - 700	50 - 150	40 - 120

Таблица 5.2 - Химический состав низкосолевых ЖРО, мг/дм³

рН	солеосо- держа- ние	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Na ⁺	K ⁺	ХПК
8-10	1200- 1500	90-140	10-20	20-25	60-80	300-400	100-150	80-125

Таблица 5.3 - Радионуклидный состав солевых ЖРО, Бк/дм³

Радиометрические измерения		β- и γ-спектрометрические измерения, ЖС измерения					
∑β по ¹³⁷ Cs	∑α по ²³⁹ Pu	¹³⁷ Cs	¹³⁴ Cs	⁶⁰ Co	¹³¹ I	²⁴¹ Am	⁹⁰ Sr (⁹⁰ Y)
6,98·10 ⁴	7,9·10 ²	4·10 ⁴	4,8·10 ¹	5,9·10 ¹	9,2·10 ¹	6·10 ²	4,7·10 ³

Таблица 5.4 - Химический состав солевых ЖРО, г/дм³

Солеосодер- жание	рН	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	Ca ²⁺	NO ₃ ⁻	Fe(общ)	Ni
210-250	8,50	45-50	25-35	1-2	1-2	0,1-0,2	60-70	0,1-0,3	Менее 0,01

При переработке ЖРО, как минимум, решаются две основные задачи:

- очистка от радионуклидов и вредных химических веществ до нормативных требований;
- максимально возможное сокращение образования вторичных радиоактивных отходов.

Решение второй задачи позволяет значительно сократить стоимость долговременного хранения, которое зачастую определяет стоимость обращения с ЖРО.

5.1 Обращение с низкосолевыми жидкими радиоактивными отходами

На ФГУП «РАДОН» для очистки внутренних низкосолевых ЖРО, которые образуются при эксплуатации установок дезактивации оборудования и спецтранспорта, а также при хранении отвержденных форм радиоактивных отходов используют станцию водоочистки. В состав станции входят аппараты для очистки ЖРО от нефтепродуктов, взвесей, растворенных органических веществ и радионуклидов [129, 125].

Для удаления нефтепродуктов ЖРО последовательно пропускают через маслоуловитель и фильтр с гидрофобным материалом. Затем фильтрат пропускают через песчаный фильтр и направляют на очистку от растворенных органических веществ в угольном фильтре. Очищенный от органических примесей раствор пропускают через колонки, заполненные катионитом и анионитом для очистки от радионуклидов и растворенных солей. Регенерацию ионообменных фильтров проводят растворами азотной кислоты и щелочи. Принципиальная технологическая схема станции водоочистки МосНПО «Радон» представлена на рисунке 5.1.

Станция спецводоочистки предназначена для очистки от радионуклидов следующих ЖРО:

- участка дезактивации оборудования и спецтранспорта (мойка спецмашин);
- трапных и душевых вод главного технологического корпуса (ГТК);
- вод дренажных колодцев полигона хранения РАО (в случае превышения контрольных значений).

Конечным продуктом работы станции является вода, очищенная до уровней, позволяющих сброс очищенной воды в промканализацию (поток III) или ее дальнейшее использование в технологических целях: подпитки оборотного водоснабжения и дезактивации спецтранспорта и оборудования (потоки I, II). Определяющим по объему вторичным радиоактивным отходом является регенерат с ионообменных фильтров, который после выпарки подвергают отверждению методом цементирования.

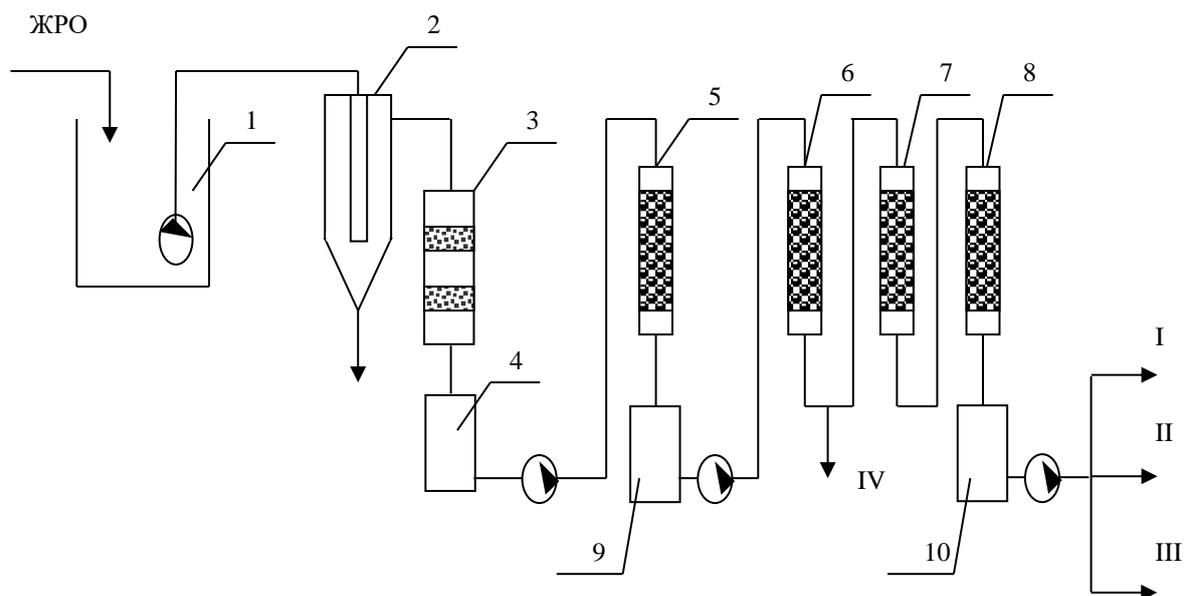
В последние годы в связи с изменением химического состава и соотношения типов ЖРО произошло значительное сокращение фильтроцикла ионообменных фильтров, что заметно увеличило объем вторичных РАО, направляемых на долговременное хранение. Если 15-20 лет назад годовой объем регенератов составлял 50-60 м³, то в последние

годы их количество достигает 200-250 м³. По-видимому, основной причиной снижения фильтроцикла ионообменных смол является увеличение концентрации органических веществ в водах дренажных колодцев полигона хранения РАО. В 60-70-е годы двадцатого века осуществляли совместное захоронение не переработанных ТРО и цементного компаунда на основе солевых ЖРО в сооружениях приповерхностного типа [129]. В процессе хранения ТРО происходило естественное разложение органических веществ (бумага, ветошь, дерево, трупы экспериментальных животных и др.), что привело к увеличению концентрации органических веществ в водах дренажных колодцев.

Работы по усовершенствованию технологии очистки ЖРО ФГУП «РАДОН» проводили для увеличения степени очистки ЖРО и снижения количества вторичных радиоактивных отходов.

Как видно из таблицы 5,1, основными радионуклидами в ЖРО дренажных колодцев являются ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr. Альфа – активность обусловлена присутствием радионуклидов урана и плутония. Основными химическими компонентами ЖРО дренажных колодцев являются нитраты натрия и калия.

Для определения форм нахождения радионуклидов в ЖРО дренажных колодцев использовали метод фильтрации через мембраны с определенным размером пор: 0,2 мкм (микрофильтрационная мембрана); 0,05 мкм (ультрафильтрационная мембрана); 0,001 мкм (обратноосмотическая мембрана). Результаты радионуклидного анализа фильтратов, полученных после пропускания через мембраны с различным размером пор, представлены в таблице 5.5.



1 - приемная емкость, 2 - маслоуловитель, 3 - фильтр с гидрофобным материалом, 4, 9 - промежуточная емкость, 5 - песчаный фильтр, 6 - угольный фильтр, 7, 8 - ионообменный фильтр, 10 - контрольная емкость,

I, II - на внутреннее потребление, III - в гидросферу, IV - на ООА

Рисунок 5.1 - Принципиальная схема станции водоочистки

Таблица 5.5 - Радионуклидный состав фильтратов

Способ фильтрации (размер пор мембраны)	Объемная активность, Бк/дм ³				
	$\Sigma \alpha$	$\Sigma \beta$	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	⁹⁰ Y
Исходный раствор	40	670	650	60	60
Микрофильтрация (0,2 мкм)	17	580	570	49	48
Ультрафильтрация (0,05 мкм)	0,14	580	470	14	-
Обратный осмос (0,001 мкм)	Менее 0,1	4	3,6	0,24	-

Результаты, приведенные в таблице 5.5, показывают, что радионуклид ^{137}Cs присутствуют в ЖРО в основном в ионной форме. Альфа-излучающие радионуклиды находятся в растворе в основном в нерастворимой коллоидной форме, а ^{90}Sr как в коллоидной, так и в ионной форме.

В ЖРО дренажных колодцев содержится значительное количество органических веществ (ХПК до $125 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$). Для удаления органических веществ из состава ЖРО были опробованы следующие методы:

- коагуляция с использованием хлорида железа (III);
- пероксидное и перманганатное окисление.

Коагуляцию с использованием хлорида железа проводили путем внесения в очищаемые ЖРО раствора хлорида железа (III) в количестве $500 \text{ мг}/\text{дм}^3$ по железу и корректировки pH жидкой фазы до 7-8. После перемешивания смесь отстаивали в течение 5 часов. В полученном декантате определяли значение ХПК и объемную активность радионуклидов.

Реагентное окисление с использованием пероксида водорода и перманганата калия проводили путем введения в раствор указанных реагентов в стехиометрическом количестве (1 г-экв. окислителя на 1 г-экв. O_2 в ЖРО). Полученную смесь перемешивали в течение одного часа, образовавшийся осадок отделяли на фильтре «синяя лента», и фильтраты анализировали на содержание радионуклидов и ХПК. Полученные результаты представлены в таблице 5.6.

Таблица 5.6 - Результаты обработки дренажных вод методами коагуляции, пероксидного и перманганатного окисления

Способ обработки	ХПК декантатов (фильтратов), мгО ₂ /дм ³	Объемная активность декантатов (фильтратов), Бк/дм ³			
		$\Sigma \alpha$	$\Sigma \beta$	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr
Исходный раствор	80 - 125	40	670	650	60
Коагуляция	38	4,4	620	640	35
Пероксидное окисление	Менее 30	0,47	640	570	Менее 3,7
Перманганатное окисление	Менее 30	Менее 0,1	580	470	Не более 4,5

Как видно из представленных результатов, все три способа обработки позволяют значительно снизить значение ХПК, а также объемную активность по альфа-радионуклидам и ⁹⁰Sr. Наиболее эффективным способом удаления органических соединений и радионуклидов является метод перманганатного окисления. По эффективности очистки от радионуклидов (кроме ¹³⁷Cs) он сравним с обратным осмосом.

Для оценки количества образующихся вторичных радиоактивных отходов (РАО) было рассмотрено две схемы переработки ЖРО:

Первая схема:

- предварительная фильтрация от органических веществ (нефтепродукты, растворенные соединения) и взвесей;
- перманганатное окисление;
- ионообменная очистка.

Вторая схема:

- предварительная фильтрация от органических веществ (нефтепродукты, растворенные соединения) и взвесей;
- обратный осмос

По первой схеме основными вторичными ЖРО являются:

- пульпа осадка диоксида марганца от окисления ЖРО;
- кислые и щелочные регенераты ионообменных колонн.

Солесодержание объединенного регенерата составляет до 40 г/дм^3 , причем почти половина от этого значения образуется за счет используемых для регенерации кислоты и щелочи.

По второй схеме основным вторичным ЖРО является концентрат после обратноосмотической очистки с солесодержанием до 50 г/дм^3 . Очевидно, что при использовании второй схемы очистки количество вторичных ЖРО значительно меньше, по сравнению с первой схемой (примерно в 2 раза).

Для проверки предложенной схемы на существующей станции водоочистки в отдельном помещении был смонтирован двухступенчатый обратноосмотический аппарат (ООА). Первая ступень аппарата состоит из десяти рулонных элементов фирмы Filmtec BW 30-40, вторая – из пяти рулонных элементов фирмы Disal NYL 4040 FF. Расчетная производительность первой ступени по пермеату – $10 \text{ м}^3/\text{ч}$. На установку поступали ЖРО после стадий очистки от органических примесей и взвесей (рисунок 5.1, поток IV). Пермеат первой ступени направляли в контрольную емкость 10, а концентрат – на вторую ступень (рисунок 5.2). Пермеат второй ступени возвращали на вход первой ступени, а концентрат второй ступени направляли либо на цементирование, либо на выделение радионуклидов осадительными методами с целью последующего остекловывания.

При испытаниях использовали смесь дренажных и трапных вод главного технологического корпуса (ГТК).

Результаты анализа пермеата первой ступени представлены в таблице 5.7.

Таблица 5.7 - Результаты анализа пермеата первой ступени ООА

Объемная активность, Бк/дм ³				Солесодержание, мг/дм ³	ХПК, мгО ₂ / дм ³
$\Sigma \alpha$	$\Sigma \beta$	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr		
Менее 1	3	2 - 3	Менее 1	20 - 50	Менее 30

Производительность ООА по пермеату первой ступени составила 10 м³/ч, а концентрату второй ступени – около 0,2 м³/ч.

Следует отметить, что ЖРО на ООА подавали при рН = 7 – 8. В процессе очистки в концентрате второй ступени происходило образование осадка солей жесткости. Это, в конечном счете, могло привести к необратимому забиванию мембран. Поэтому было предложено корректировать рН ЖРО до значения 4 – 5 азотной кислотой с добавлением антискалянта.

Значения объемной активности по бета – нуклидам, приведенные в таблице 5.7, несколько превышали контрольные уровни на сброс в окружающую среду ФГУП «РАДОН». Поэтому в лабораторных условиях были опробованы две схемы доочистки:

- Фильтрация через катионит + анионит;
- Фильтрация через ферроцианидный сорбент типа НЖС.

Через колонки с указанными сорбентами было пропущено 4000 колоночных объемов пермеата 1 ступени. В обоих случаях объемная активность по Cs¹³⁷ была ниже контрольных уровней. С точки зрения обращения с отработавшим сорбентом предпочтительней является вариант с НЖС.

Как упоминалось выше, для исключения осадкообразования на обратноосмотических мембранах необходимо корректировать рН до 4 – 5. Но при этом не только изменяются условия сорбции радионуклидов, но и имеет место нарушение нормативных значений очищенного раствора (воды) по рН, который должен составлять 6 – 8. Поэтому в пермеате первой ступени скорректировали рН до 4.5 и пропустили через колонки с

известняком и сорбентом НЖС. В ходе пропускания 2000 колоночных объемов пермеата рН изменялся в интервале 7.5 – 6.5. При этом объемная активность фильтрата не превысила контрольных значений (< 1 Бк/дм³).

Таким образом, по результатам проведенных лабораторных и полномасштабных опытов очистка низкосолевых ЖРО должна состоять из следующих стадий [166]:

- предварительная фильтрация от органических веществ (нефтепродукты, растворенные вещества) и взвесей;
- корректировка рН до 4 – 5 с добавлением антискалянта;
- двухступенчатый обратный осмос (см. Рис. 5.2);
- фильтрация пермеата 1 ступени обратного осмоса через известняк;
- доочистка пермеата на сорбенте НЖС.

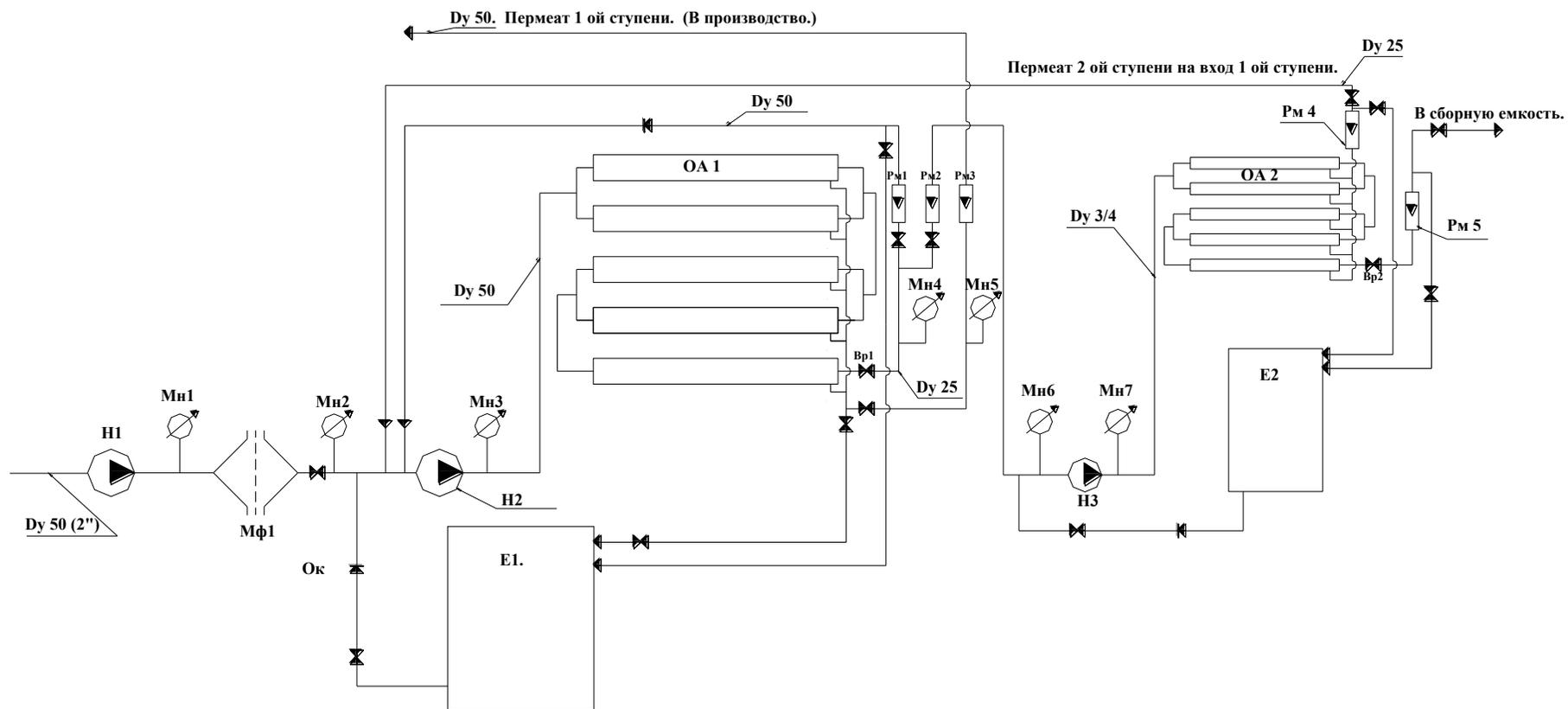


Рисунок 5.2 – Схема обратноосмотического аппарата

Н1 – насос подпитывающий, Мн1 – Мн7 – манометры, Мф1 – микрофильтр, Н2 – насос высокого давления 1 ступени, Вр – вентили регулирующие, К – краны, Е1, Е2 – емкости для реагентов, ОА1 – аппараты 1 ступени, Рм1 – Рм3 – ротаметры, Н3 – насос второй ступени, ОА2 – аппарат 2 ступени

В 2010 г. станция водоочистки с предложенной схемой была запущена в эксплуатацию. Опыт работы в течение последующих лет показал правильность выбранных технологических решений.

5.2 Обращение с солевыми ЖРО

На ФГУП «РАДОН» для кондиционирования солевых ЖРО используют процессы остекловывания и цементирования. По сравнению с цементированием остекловывание позволяет получить стеклоподобный продукт, превосходящий по своим свойствам цементный компаунд. При остекловывании в конечный продукт включаются только катионы из солей. Практически все анионы, основной из которых нитрат, поступают в газоочистку. При этом их надо улавливать с помощью щелочного раствора, что приводит к образованию вторичных ЖРО по объемам, сравнимым с объемом ЖРО, из которых получен стеклоподобный продукт с основной массой радионуклидов. Поэтому для солевых ЖРО вместо прямого остекловывания или цементирования предложено и опробовано введение коллекторов радионуклидов и последующее разделение на два потока с получением кондиционированных среднеактивных отходов (САО) и очень низко отходов (ОНАО). Сгущенный фильтрованием осадок объемом 1 % от исходного (а не весь объем ЖРО), в котором содержатся 98 – 99 % радионуклидов, направляют на остекловывание и последующее хранение САО, а фильтрат после цементирования – в хранилище ОНАО.

Работы проводили в три этапа. На первом этапе проведены лабораторные исследования по выделению основных радионуклидов осаждением с введением дополнительных коллекторов. На втором этапе проведены эксперименты по включению осадка (шлама), на котором сконцентрирована основная доля радионуклидов из ЖРО, в боросиликатное стекло в лабораторных условиях. В завершении проведена опытная переработка ЖРО с использованием осаждения, отстаивания, концентрирования осадка, приготовления пасты и остекловывания на

стендовой установке. Проведена экономическая оценка предложенной технологии.

Как показал химический анализ, в ЖРО основными ионами являются нитраты, натрий, калий (более 10 г/дм³ каждого), сульфаты и хлориды (~ 1 г/дм³). Объемная активность ЖРО определяется ¹³⁷Cs.

Химический и радионуклидный состав ЖРО (Бк/дм³) был следующим:

pH = 6 – 10, солесодержание 300 г/дм³, Σβ- объемная активность – до 2*10⁵, Σα- объемная активность – до 1000, ¹³⁷Cs – 2*10⁵, ⁹⁰Sr – 1*10⁴, ⁶⁰Co – 2* 10³, ⁵⁴Mn < 20.

Осаждение радионуклидов проводили при двух условиях:

- Непосредственно из ЖРО;
- После предварительного озонирования ЖРО.

В качестве осадителей использовали:

- Для радионуклидов Cs – ферроцианид калия никеля [138];
- Для α-нуклидов – гидроксид железа;
- Для ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co – диоксид марганца, который получали введением раствора перманганата калия и последующим его восстановлением до диоксида. Восстановление происходило путем введения в ЖРО восстановителя (H₂O₂) (быстро) или за счет окисления органических веществ, присутствующих в ЖРО (медленно).

Концентрацию осадителей изменяли в интервале 0,01 – 7 г/дм³.

По результатам проведенных исследований оптимальными условиями для выделения основной доли радионуклидов являются:

- pH – 6 – 10;
- концентрация K_xNi_y[Fe(CN)₆] – 1 г/дм³;
- концентрация Ni(NO₃)₂ – 1 г/дм³.

При указанных условиях коэффициенты очистки составляли для:

- радионуклидов Cs – >100;
- α -нуклидов – 10 - 100;
- Sr^{90} , ^{60}Co – 10 – 50.

Предварительное озонирование повышает указанные коэффициенты очистки в 2 – 10 раз, но требует дополнительных затрат. Поэтому на данной стадии исследований с учетом имеющегося на ФГУП «РАДОН» оборудования для выделения радионуклидов выбраны осадительные методы.

На втором этапе проводили выбор рецептов для остекловывания осадков, полученных из ЖРО после введения осадителей. Осадки различались способом разделения водной фазы и осадка. Для разделения использовали:

- Отстаивание, разделение осадка и раствора в делительной воронке;
- Отстаивание с последующей фильтрацией шламовой фракции на воронке Бюхнера.

Время отстаивания изменяли от 3 часов до 2 суток.

Химический и радионуклидный составы осадка представлены в таблице 5.8, 5.9.

Таблица 5.8 - Результаты химического анализа осадка, масс. %.

Na^+	K^+	Cl^-	SO_4^{2-}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Fe (общ.)	SiO_2	B_2O_3	PO_4^{3-}	NO_3^-	Al^{3+}
15,36	3,85	0,80	8,00	3,88	0,48	0,65	5,39	н/о	0,43	25,45	0,21

Таблица 5.9 - Результаты радиометрического анализа осадка и фильтрата

	$\Sigma \beta$ по ^{137}Cs , Бк/дм ³	$\Sigma \alpha$ по ^{239}Pu , Бк/дм ³	^{134}Cs , Бк/дм ³	^{137}Cs , Бк/дм ³	^{60}Co , Бк/дм ³	^{241}Am , Бк/дм ³
осадок	$1,0 \times 10^6$	$6,0 \times 10^3$	$6,9 \times 10^2$	$7,7 \times 10^5$	$6,7 \times 10^2$	$5,8 \times 10^3$
фильтрат	$4,4 \times 10^2$	<0,85	-	78	-	-

Стекло варили в лабораторной высокотемпературной печи в алундовых тиглях. В качестве стеклообразующих добавок использовали:

- датолитовый концентрат;
- тетраборат натрия;
- карбонат натрия;
- метаборат кальция;
- диоксид кремния (песок).

Содержание осадка (шлама) в пасте изменяли в диапазоне 40 – 70 %.

Результаты некоторых экспериментов по варке стекла из шламов представлены в таблице 5.10.

Таблица 5.10 - Состав пасты, приготовленной на шламах ЖРО, режим варки, визуальная характеристика стекол

шлам	60	температура	1200 °С	Цвета кофе с молоком, матовое, с голубым и разводами на поверхности. Дно тигля голубое.
Карбонат натрия	10	нагрев	1,5 ч	
Тетраборат натрия	10	выдержка	0,5 ч	
Двуокись кремния (песок)	20			
Метаборат кальция	-			
шлам	40	температура	1200 °С	Стекло слилось хорошо, проваренное, не прозрачное, темно-коричневое
Карбонат натрия	13	нагрев	3 ч	
Тетраборат натрия	7	выдержка	1 ч	
Двуокись кремния (песок)	26			
Аэросил А175	14			

Для получения не расслаиваемой во времени пасты с растекаемостью, пригодной для варки в «холодном тигле» (16 – 18 см), в

шихту вместо части песка вводили кремний-содержащее вещество - аэросил.

Таким образом, по результатам исследований варки стекол в лабораторных условиях можно сделать следующие выводы:

- остекловывание шлама ЖРО, в котором сконцентрирована основная часть радионуклидов, принципиально возможно;
- содержание шлама в пасте, направляемой на остекловывание, составляет 40 – 60 %;
- основными стеклообразующими добавками в пасте являются карбонат натрия, бораты натрия и диоксид кремния;
- для исключения расслоения пасты, приготовленной из шлама ЖРО, часть диоксида кремния необходимо вводить в виде аэросила.

Проведенные лабораторные исследования показали, что основными стадиями предлагаемой технологии являются:

1. осаждение радионуклидов на вводимом коллекторе радионуклидов;
2. отстаивание осадка и разделение шлама и декантата;
3. концентрирование шлама;
4. приготовление пасты;
5. варка стекла из пасты.

Для проведения исследований остекловывания шлама ЖРО был использован «холодный тигель» опытно-промышленного образца диаметром 218 мм. Эксперименты проводили на установке, представленной на Рис. 5.3. Для этого эксперимента было отобрано ~ 7000 л ЖРО. После проведения осаждения, предварительного разделения шлама в отстойнике, концентрирования шлама на мембранной центрифуге объем шлама составил 100 л. С учетом лабораторных исследований из шлама была приготовлена паста следующего состава:

Шлам – 40% масс.

Стеклообразующие добавки (по порядку загрузки):

Песок	28%
Сода (Na_2CO_3)	13%
Бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)	7%
Аэросил	12%.

При этом влажность пасты составила 77.5 %, а растекаемость - 17,5 см.

Загрузку пасты осуществляли с помощью перистальтического насоса из ёмкости. На установке была переработана вся паста и получено 26 кг стекла. В среднем производительность тигля по пасте составила 7,5 кг/ч, а по стеклу - 2,2 кг/ч. Вязкость стекольного расплава при температуре 1250 °С составила 38÷40 Пуаз, удельное сопротивление расплава при температуре варки - $1,4 \cdot 10^{-2} \div 2,0 \cdot 10^{-2}$ Ом•м, что соответствует требованиям «Холодного тигля». Химическая стойкость полученного стекла удовлетворяет нормативным требованиям, предъявляемым к остеклованным продуктам РАО. Скорость выщелачивания ^{137}Cs из полученных образцов стекол не превышала 5×10^{-6} г×см⁻²/сут.

По результатам анализов содержание компонентов в отходящем газе равнялось:

Оксиды азота (NO_x): 74 ± 4 мг/м³

Аммиак (NH_3): $12,8 \pm 8$ мг/м³

Цианиды (в пересчете на HCN): $2,17 \pm 0,40$ мг/м³

Гидрохлорид (HCl): $2,37 \pm 0,55$ мг/м³

Диоксид серы (SO_2): $3,41 \pm 0,72$ мг/м³

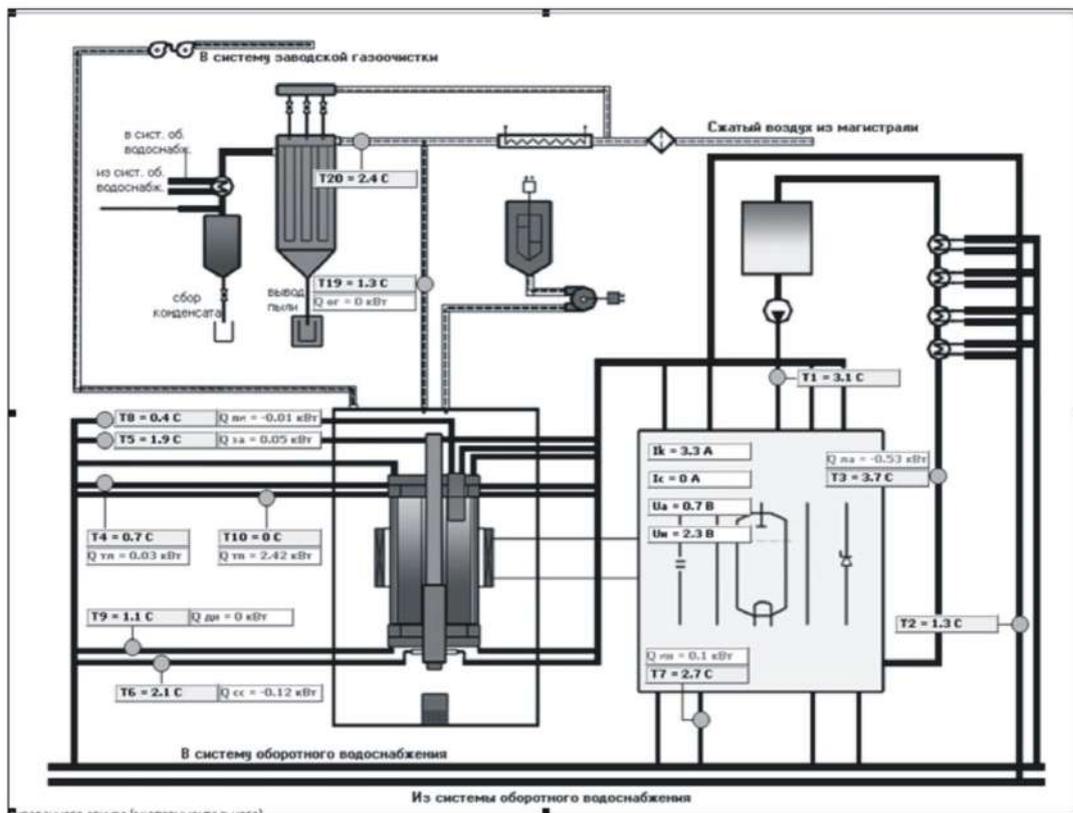


Рисунок 5.3 – Принципиальная схема установки «холодный тигель»

При таких значениях концентраций вредных химических веществ в отходящих газах, по-видимому, не потребуются организации специальной очистки от этих компонентов. Задача газоочистки сведется к улавливанию аэрозолей и содержащихся на них радионуклидов. К тому же не будет образовываться азотная кислота, которая при прямом остекловывании ЖРО является вторичным отходом.

Таким образом, в результате указанной переработки 7 м^3 ЖРО получено:

- 100 л пульпы (1,44 % от исходного объема), из которой сварено 26 кг стекла или 10 л (< 1 % от исходного объема) с удельной активностью $4,1 \cdot 10^7$ Бк/кг. Отходы с такой активностью относятся к среднеактивным отходам (CAO).

- $6,9 \text{ м}^3$ декантата с отстойника и фильтрата с мембранной центрифуги с объемной активностью 360 Бк/дм^3 . При отверждении

фильтрата с указанной объемной активности будут образовываться очень низкоактивные отходы (ОНАО).

Опробованную технологию можно представить в виде следующей схемы обращения. В ЖРО вводят коллекторы радионуклидов и в последующем производят разделение на два потока с получением кондиционированных САО и ОНАО. Сгущенный фильтрованием осадок объемом 1 % от исходного, в котором содержатся 98 – 99 % радионуклидов, направляют на остекловывание и последующее хранение САО, а фильтрат после цементирования – в хранилище ОНАО.

5.3 Техничко-экономическая оценка обращения с солевыми ЖРО

Проведем экономическую оценку предлагаемой технологии и прямого цементирования ЖРО. Стоимость обращения с РАО в основном складывается из стоимости переработки (кондиционирования) и хранения (захоронения). По оценкам различных авторов стоимость захоронения 1 м³ отходов за рубежом в приповерхностных сооружениях составляет:

- радиоактивных отходов среднего и низкого уровня активности – 5 – 10 тыс. USD;
- ОНАО – 200 USD;
- нерадиоактивных отходов – 50 USD.

В России стоимость захоронения 1 м³ отходов составляет [219]:

РАО 3 класса - 158 тыс. руб.

ОНРАО – четких данных нет, принимаем для расчета как РАО 4 класса - 49 тыс. руб.

ОНАО – четких данных нет, принимаем для расчета как РАО 4 класса – 49 тыс. руб.

По опыту эксплуатации установок на ФГУП «РАДОН» стоимость переработки САО составляет, тыс. руб./м³:

остекловывания - 500

цементирования – 300.

Коэффициент увеличения объема при цементировании – 1,7.

При переработке по предлагаемой технологии с 1 м³ ЖРО образуется:

Пульпы (осадка) – 14,4 л. При остекловывании пульпы получится 1,43 л стекла

Фильтрат + декантат – 0,986 м³

Тогда стоимость переработки с 1 м³ ЖРО по предлагаемой технологии составит (без учета стоимости отделения осадка):

Остекловывания $0,0144 \text{ м}^3 * 500 \text{ тыс. руб.} = 7,2 \text{ тыс. руб.}$

Цементирования фильтрата $0,985 \text{ м}^3 * 300 \text{ тыс. руб.} = 296 \text{ тыс. руб.}$

Итого: 303 тыс. руб.

Стоимость захоронения стекла (РАО 3 класса) составит:

$0,00143 \text{ м}^3 * 158 \text{ тыс. руб.} = 0,226 \text{ тыс. руб.}$

При цементировании объем увеличивается в 1,7 раза. Тогда стоимость захоронения цементного компаунда от фильтрата и декантата равняется:

$0,986 \text{ м}^3 * 1,7 * 49 \text{ тыс. руб./м}^3 = 82,1 \text{ тыс. руб.}$

Стоимость захоронения продукта прямого цементирования ЖРО (РАО 3 класса) составит:

$1 \text{ м}^3 * 1,7 * 158 \text{ тыс. руб./м}^3 = 269 \text{ тыс. руб.}$

Тогда стоимость обращения с 1 м³ ЖРО по предлагаемой технологии составит:

$303 \text{ тыс.} + 82,3 \text{ тыс.} = 385,3 \text{ тыс. руб./м}^3$

Стоимость обращения с 1 м³ ЖРО при цементировании равняется:

$300 \text{ тыс.} + 269 \text{ тыс.} = 569 \text{ тыс. руб./м}^3$.

Как видно, использование предлагаемой технологии даже по пессимистической оценке (стоимость цементирования ОНАО явно завышена) позволяет значительно сократить затраты на обращение с ЖРО. Следует также отметить, что предлагаемая технология по сравнению с

прямым цементированием позволяет значительно повысить безопасность хранения кондиционированных ЖРО за счет включения основной доли радионуклидов в остеклованный продукт, который по своим свойствам значительно превосходит цементный компаунд. А по сравнению с прямым остекловыванием значительно сокращаются эксплуатационные затраты за счет включения в остеклованный продукт не всего объема ЖРО, а только 1 % от исходного объема ЖРО.

5.4 Выводы по главе 5

1 Разработана, изготовлена и запущена в промышленную эксплуатацию новая установка очистки низкосолевых ЖРО ФГУП «РАДОН» на базе двухступенчатого обратного осмоса. Установку успешно эксплуатируют более 10 лет.

2 Предложена новая технология кондиционирования солевых ЖРО, заключающаяся в введении коллекторов радионуклидов и в последующем разделении ЖРО на два потока с получением кондиционированных САО и ОНАО. Сгущенный фильтрованием осадок объемом 1 % от исходного, в котором содержатся 98 – 99 % радионуклидов, направляют на остекловывание и последующее хранение САО, а фильтрат после цементирования – в хранилище ОНАО.

3 Установлено, что введение коллекторов с последующим отделением осадка позволяет перевести ЖРО из разряда среднеактивных отходов в очень низкоактивные.

4 Проведены лабораторные эксперименты по определению рецептуры остекловывания осадков, содержащих до 99 % радионуклидов из ЖРО.

5 Выполнена опытная переработка 7 м³ реальных солевых ЖРО, показавшая работоспособность предложенной технологии и позволившая определить основные технологические параметры.

6 Проведено экономическое сравнение предложенной технологии и цементирования ЖРО, показавшее значительное снижение затрат на обращение с солевыми ЖРО.

6 Разработка технологии обращения с жидкими радиоактивными отходами ГНЦ РФ – ФЭИ

Типичным представителем исследовательских центров является ГНЦ РФ Физико-энергетический институт (ГНЦ РФ - ФЭИ), г. Обнинск. При эксплуатации установок и выводе из эксплуатации некоторых из них в ГНЦ ФЭИ образуются ЖРО, которые можно разделить на три группы:

- отходы спецпрачечной;
- отходы «горячих» камер, отходы от исследовательских реакторов и стендов;
- уран - бериллиевые ЖРО.

Принятая в ГНЦ РФ - ФЭИ технология обращения с жидкими радиоактивными отходами предполагает их концентрирование на установке выпарки. В результате 50-летней эксплуатации Первой в мире АЭС и научно-исследовательской деятельности лабораторий ФЭИ в цехе радиоактивных отходов накоплено около 1000 м³ жидкого радиоактивного концентрата (ЖРК), хранящегося в емкостях из нержавеющей стали. Такой тип хранения представляет серьезную угрозу окружающей среде. Поэтому в середине 90-х годов прошлого века было начато создание установки цементированья ЖРК. Однако по проекту на созданной установке можно перерабатывать растворы с объемной активностью до $3,7 \times 10^6$ Бк/дм³. Объемная активность ЖРК в настоящее время после многочисленных циклов доупаривания составляет $3,9 \times 10^8$ Бк/дм³, причем доминирующим радионуклидом является ¹³⁷Cs. В связи с этим, целью данных исследований является разработка технологии, позволяющей перерабатывать накопленный ЖРК на имеющейся установке цементированья. Предлагаемая технология включает стадии селективной очистки ЖРК от радионуклидов цезия на ферроцианидном сорбенте с последующим цементированием очищенного концентрата.

6.1 Селективная очистка ЖРК от радионуклидов цезия

Химический состав исходных и конечных продуктов определяли с помощью следующих методов анализа:

солесодержание - весовым методом;

химическое потребление кислорода (ХПК) - перманганатным методом;

pH - с помощью pH-метра И- 115;

Объемную активность гамма-излучающих радионуклидов определяли с помощью сцинтилляционного γ - спектрометра "Прогресс". Суммарную объемную альфа- и бета - активность определяли на радиометре УМФ-2000. Отдельные пробы анализировали с помощью спектрометрического комплекса фирмы «ORTEC» с детектором GEM-30185. Определение содержания радионуклидов урана и плутония проводили методом альфа-спектрометрии с предварительным радиохимическим выделением и приготовлением тонкослойного счетного образца методом электролитического осаждения. Измерения проводили на альфа-спектрометре модели 7401 фирмы Canberra-Packard. Выделение и очистку определяемых элементов проводили методом экстракции: одностадийным с помощью ТБФ - для U и двухстадийным помощью ТБФ и ТТА - для Pu. Химический выход контролировали по введенным «трассерам» - радионуклидам ^{232}U и ^{242}Pu .

Испытания селективных сорбентов в динамических условиях проводили на установке, которая включала емкости, насос и колонку с сорбентом. ЖРК заливали в емкость и прокачивали через колонку, заполненную ферроцианидным сорбентом. ЖРК подавали перистальтическим насосом. Температура растворов составляла 23-28⁰С.

Контролировали следующие параметры:

- радионуклидный состав исходного раствора и фильтрата;
- общий объем пропущенного раствора;

- скорость пропускания растворов (периодической хронометрией).

Для приготовления цементного компаунда в ЖРК добавляли вяжущий материал, содержащий портландцемент и добавки. Полученное цементное тесто в течение 3 минут перемешивали вручную.

Регламентированные свойства цементных образцов определяли по ГОСТ 51883 - 2002.

Химический и радионуклидный состав ЖРК ФЭИ приведен в таблице 6.1.

Таблица 6.1 - Химический и радионуклидный состав ЖРК ФЭИ

Наименование компонента	Ед. изм.	Значение
Радионуклидный состав		
Суммарная β – объемная активность	Бк/дм ³	$3,9 \times 10^8$
Цезий-137	Бк/дм ³	$3,7 \times 10^8$
Кобальт-60	Бк/дм ³	$1,7 \times 10^4$
Суммарная α - объемная активность	Бк/дм ³	$1,2 \times 10^4$
Плутоний-238	Бк/дм ³	$9,9 \times 10^3$
Плутоний-239,240	Бк/дм ³	$2,2 \times 10^3$
Уран-234	Бк/дм ³	$1,9 \times 10^3$
Уран-235	Бк/дм ³	$4,91 \times 10^2$
Уран-238	Бк/дм ³	$4,87 \times 10^2$
Химический состав		
рН	-	13,6
ХПК	гО ₂ /дм ³	104
Общее солесодержание	г/дм ³	443
Натрий	г/дм ³	105
Калий	г/дм ³	6,7
Железо	г/дм ³	0,04
Кальций	г/дм ³	< 0,005

Продолжение таблицы 6.1

Наименование компонента	Ед. изм.	Значение
Магний	г/дм ³	< 0,005
Нитрат-ион	г/дм ³	163
Хлорид-ион	г/дм ³	10,3
Сульфат-ион	г/дм ³	12,5
Фосфат-ион	г/дм ³	< 0,005

Как видно из таблицы 6.1, основной вклад в общую активность ЖРК вносит радионуклид ¹³⁷Cs. Объемная активность остальных радионуклидов не превышает $3,7 \times 10^4$ Бк/дм³. Поэтому, в случае эффективной очистки ЖРК от цезия объемная активность ЖРК не превысит значения $3,7 \times 10^4$ Бк/дм³.

Для очистки ЖРК от ¹³⁷Cs использовали ферроцианидный сорбент марки Термоксид-35, который имеет наилучшие показатели по очистке кубовых остатков АЭС по сравнению с другими ферроцианидными сорбентами (см. глава 3). Растворы пропускали через стеклянную колонку с внутренним диаметром 12 мм, высота слоя сорбента - 200 мм, общее количество сорбента в колонке - 20 см³. Скорость пропускания раствора – 100 мл/ч (5 колоночных объемов (к.о.) в час). Высоту колонки и скорость пропускания раствора выбирали с расчетом моделирования работы промышленного сорбционного фильтра- контейнера объемом 20 л с объемным расходом 100 л/ч. В связи с тем, что эффективность очистки ЖРО на ферроцианидных сорбентах резко снижается при pH > 12, исходный раствор перед сорбцией подкисляли азотной кислотой до pH=9-10. Результаты сорбционной очистки ЖРК на сорбенте Термоксид - 35 приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2 - Результаты очистки ЖРК на сорбенте Термоксид-35

№ пробы	Объем пропущенного раствора, к.о.	Объемная активность ^{137}Cs в фильтрате, Бк/дм ³	Коэффициент очистки раствора от ^{137}Cs
Исходный раствор	-	$3,7 \times 10^8$	-
1	24	$1,4 \times 10^4$	$2,6 \times 10^4$
2	52	$7,8 \times 10^3$	$4,7 \times 10^4$
3	80	$3,0 \times 10^3$	$1,2 \times 10^5$
4	110	$2,1 \times 10^4$	$1,8 \times 10^4$

к.о. – колоночный объем

После пропускания ЖРК через колонку с сорбентом объединенный фильтрат подвергли радионуклидному анализу. Его результаты представлены в таблице 6.3.

Таблица 6.3 - Радионуклидный состав фильтрата после сорбционной очистки на сорбенте Термоксид-35

Радионуклид	$\Sigma\alpha$	$\Sigma\beta$	^{137}Cs	^{60}Co	^{125}Sb	^{154}Eu	^{241}Am	^{22}Na
Объемная активность, Бк/дм ³	$2,0 \times 10^4$	$3,6 \times 10^4$	$1,4 \times 10^4$	$2,0 \times 10^4$	$1,4 \times 10^4$	$4,0 \times 10^3$	$1,3 \times 10^3$	$3,9 \times 10^2$

Из таблицы 6.3 видно, что суммарная объемная бета - активность фильтрата после пропускания 110 колоночных объемов через сорбент Термоксид-35 не превышает $3,6 \times 10^4$ Бк/дм³. Объемная активность сорбента составила $\sim 3,7 \times 10^{10}$ Бк/дм³.

6.2 Разработка рецептуры цементирования ЖРК

Дальнейшая работа была направлена на разработку рецептуры цементирования ЖРК, очищенного от цезия. В качестве основного вяжущего компонента использовали портландцемент марки М-500.

Предварительные эксперименты цементирования ЖРК показали, что время схватывания компаунда очень большое, при этом образец получается пористым, а прочность на сжатие не отвечает регламентированным требованиям. Для повышения качества цементного компаунда на основе ЖРК были опробованы различные добавки: бентонит, пеногаситель, биоцид, пластификатор и др. Опыты показали, что каждая добавка улучшала отдельные свойства цементного компаунда, ухудшая другие. Например, пеногаситель снижал вспенивание при получении компаунда и его пористость, но уменьшал прочность компаунда; бентонитовая глина одновременно снижала скорость выщелачивания радионуклидов и прочность цементных образцов. В целом, качество получаемых цементных компаундов было неудовлетворительное, особенно показатель морозостойкости [168, 111].

Для повышения качества цементного компаунда была использована рецептура с полифункциональной комплексной добавкой (ПФД). Основными компонентами ПФД являются: мелкодисперсный цемент (удельная поверхность 10000-12000 см²/г), бентонитовая глина, биоцидная добавка (полигексаметиленгуанидины: Фоспаг или Биопаг), пластификатор С-3, пеногаситель (Agitan P801) [221, 222].

Сравнительные характеристики цементных компаундов на основе ЖРК, полученных без добавок и с добавкой ПФД, приведены в таблице 6.4. [165, 215].

Таблица 6.4 - Сравнительные характеристики цементных компаундов ЖРК, полученных без добавок и с добавкой ПФД

№	Свойство	Компаунд без добавок	Компаунд с ПФД	Требования ГОСТ Р 51883-2002
1.	Раствороцементное отношение	0,4	0,7	-
2.	Визуальный осмотр	пористый (размер пор- до 1 мм)	Непористый	-
3.	Время окончания схватывания, сут.	14	0,25	-
4.	Время достижения прочности на сжатие 1 МПа, сут.	20-25	7-9	-
5.	Прочность на сжатие через 28 суток, МПа	6-8	15-25	4,9
6.	Выщелачивание, г/(см ² ×сут)	10 ⁻²	10 ⁻⁴	10 ⁻³
7.	Морозостойкость (количество циклов замораживание – оттаивание)	7-10	> 30	>30
8.	Степень наполнения конечного продукта по солям, % на 1 м ³ ЖРО	9,5	13,7	-
9.	Объем конечного продукта из расчета на 1 м ³ ЖРК, м ³	2,1	1,7	-

Представленные в таблице 6.4 результаты показывают, что внесение полифункциональной добавки при цементировании ЖРК улучшает одновременно несколько свойств цементного компаунда и позволяет получить цементный компаунд, отвечающий всем требованиям ГОСТ Р

51883-2002. Оптимальное количество ПФД, добавляемой при цементировании составляет – 10 масс.%. Количество цементного компаунда с добавкой ПФД, образующегося при отверждении 1 м³ ЖРК составляет 1.7 м³.

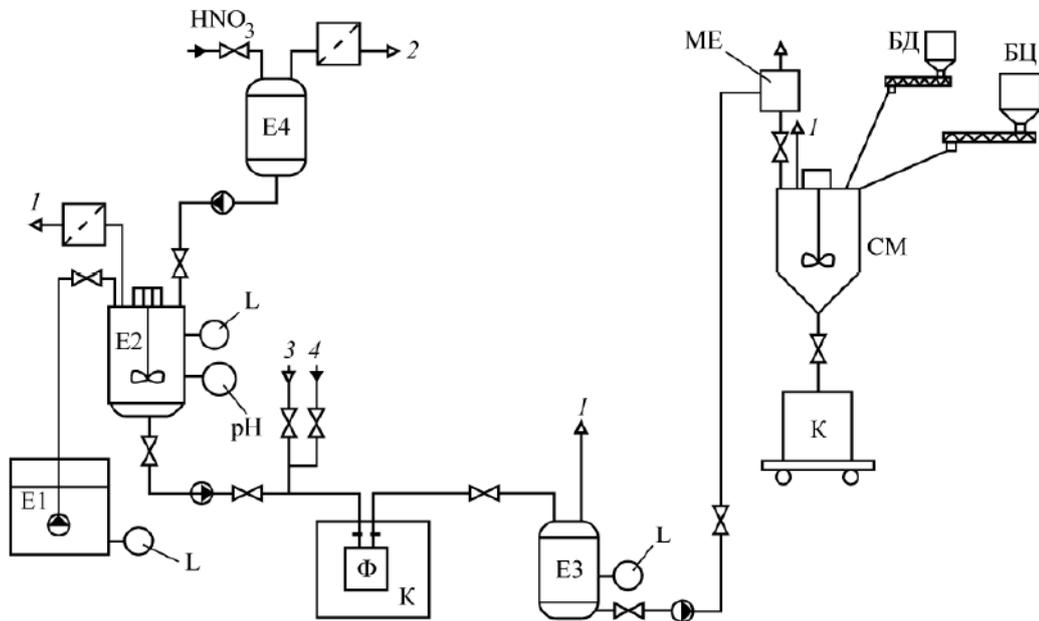
6.3 Разработка технологической схемы установки переработки ЖРК

Для хранения фильтра-контейнера объемом 20 л с отработанным сорбентом Термоксид-35 было предложено размещать его в металлическом контейнере объемом 1 м³, в котором биологической защитой является цементный компаунд, приготовленный из очищенного от цезия ЖРК. В настоящее время в ФЭИ имеется в наличии более 1000 таких контейнеров. Проведенные расчеты мощности дозы γ -излучения от контейнера с геометрией 1×1×1 м при нахождении в нем фильтра-контейнера с отработанным сорбентом с объемной активностью $3,7 \times 10^{10}$ Бк/дм³ по ¹³⁷Cs показали, что при размещении фильтра с сорбентом в центре контейнера и заполнении контейнера цементным компаундом на основе ЖРК с объемной активностью $3,7 \times 10^4$ Бк/дм³ мощность дозы γ -излучения от контейнера не превысит 10 мбэр/ч на расстоянии 1 м. При размещении фильтра с сорбентом в контейнере КМЗ дозы γ -излучения от контейнера будет значительно меньше регламентируемого значения (2 или 10 мГр/ч) для РАО 4 и 3 класса, соответственно.

В результате проведенных исследований была предложена технология переработки ЖРК, которая включает: корректировку рН исходных ЖРК, очистку ЖРК от радионуклидов цезия на ферроцианидном сорбенте и цементирование очищенного ЖРК [165, 215].

Для реализации предложенной технологии разработана установка производительностью 100 л/ч по ЖРК, принципиальная схема которой представлена на рис. 6.1. Исходный ЖРК насосом из емкости для хранения Е1 перекачивают в емкость Е2, где производят корректировку рН до значения 8 – 10 азотной кислотой из емкости Е4. Перемешивание раствора

в емкости E2 проводят мешалкой. После корректировки pH, ЖРК с помощью насоса прокачивают через фильтр с сорбентом Φ , размещенный в металлическом контейнере К. Контейнер предварительно заполняют свежеприготовленным цементным компаундом на основе очищенного от цезия ЖРК. После пропускания через сорбент 2 м³ ЖРК сорбент промывают водой и продувают сжатым воздухом для удаления остатков раствора из трубопроводов и фильтра. После отстыковки трубопроводов и закрытия крышки контейнера К с помощью транспортного устройства контейнер перемещают в хранилище ТРО.



E1 – емкость ЖРК, E2 – емкость для корректировки pH, E3 – приемная емкость, E4 – емкость с HNO₃, ME – мерная емкость, CM – смеситель, БЦ – бункер цемента, БД – бункер добавок, К – защитный контейнер, Φ – фильтр с сорбентом. L – датчики уровня, 1 – грязная сдвуха, 2 - чистая сдвуха, 3 – сжатый воздух, 4 – промывная вода

Рисунок 6.1 – Принципиальная схема переработки ЖРК

Очищенный от основной доли радионуклидов цезия ЖРК поступает в емкость E3, которая является приемной для цементированья. Для цементированья очищенный ЖРК насосом подают в мерную емкость ME и затем сливают в смеситель. Из бункеров БЦ и БД дозируют цемент и добавки в смеситель CM с включенной мешалкой и перемешивают

цементный компаунд в течение заданного времени. После этого открывают шланговый затвор и сливают цементный компаунд в контейнер К, в котором предварительно размещают фильтр со свежим сорбентом.

Следует отметить, что после введения в действия НП – 093 – 2014 размещение цементного компаунда в имеющихся в ГНЦ РФ – ФЭИ контейнерах 1×1×1 м является не легитимным. Данный контейнер не является сертифицированной упаковкой и не принимается в ПЗРО НО РАО, чтобы требует внесения изменений в состав оборудования установки, в частности замены указанного контейнера на контейнер КМЗ и транспортной системы контейнера.

Данная технология может оказаться востребованной на АЭС РФ, где в связи со сменой топлива и увеличением степени выгорания удельная активность кубовых остатков превышает 10^8 Бк/дм³. Пример, Калининская АЭС.

6.3 Разработка технологической схемы переработки ЖРО ФЭИ

ЖРО, образующиеся при работе горячей лаборатории (ГЛ), содержат в основном радионуклиды ¹³⁷Cs и ²⁴¹Am. Для их очистки опробован метод соосаждения на гидроксиде железа с последующими фильтрацией и селективной сорбцией на ферроцианидном сорбенте Термоксид-35.

Таблица 6.5 - Радионуклидный состав исходных ЖРО из горячей лаборатории, Бк/дм³

Cs ¹³⁷	Am ²⁴¹
9.6 * 10 ⁶	4.1 * 10 ⁶

Полученные результаты показали, что при исходной удельной активности ¹³⁷Cs и ²⁴¹Am 9.6×10^6 и 4.1×10^6 Бк/дм³, соответственно предложенный метод очистки позволяет снизить объемную активность ЖРО более, чем в пятьсот раз. Это обеспечит кардинальное снижение МЭД на установке цементирования и позволит проводить процесс цементирования без значимых дозовых нагрузок на персонал.

Для очистки U-Be ЖРО от этих элементов были опробованы следующие методы:

- Микрофильтрация (МФ), размер пор 0,2 мкм;
- Ультрафильтрация (УФ); размер пор 0,05 мкм;
- соосаждение на гидроксиде железа + ультрафильтрация.

Результаты экспериментов представлены в таблице 6.6.

Таблица 6.6 - Результаты экспериментов по очистке U-Be ЖРО

№	Метод обработки	$\Sigma\alpha$, Бк/дм ³	Be, мг/дм ³
0	Исходный раствор	160	0,004
1.	МФ	22	-
2.	УФ	8	-
3.	Соосаждение + УФ	< 1	<0,0005

Фильтрат после соосаждения и ультрафильтрации был также подвергнут альфа -спектрометрическому анализу. Объемная активность фильтрата по ²³⁸U была меньше 1 Бк/дм³. Концентрация бериллия в очищенном растворе была <0,0005 мг/дм³.

Таким образом, схема очистки U-Be ЖРО должна включать соосаждение на гидроксиде железа и отделение осадка методом ультрафильтрации, а очищенный раствор с содержанием ~ 1 г/дм³ может быть сброшен в общепромышленную канализацию.

Проведенные эксперименты позволили разработать технологическую схему переработки ЖРО ФЭИ, представленную на рисунке 6.2.

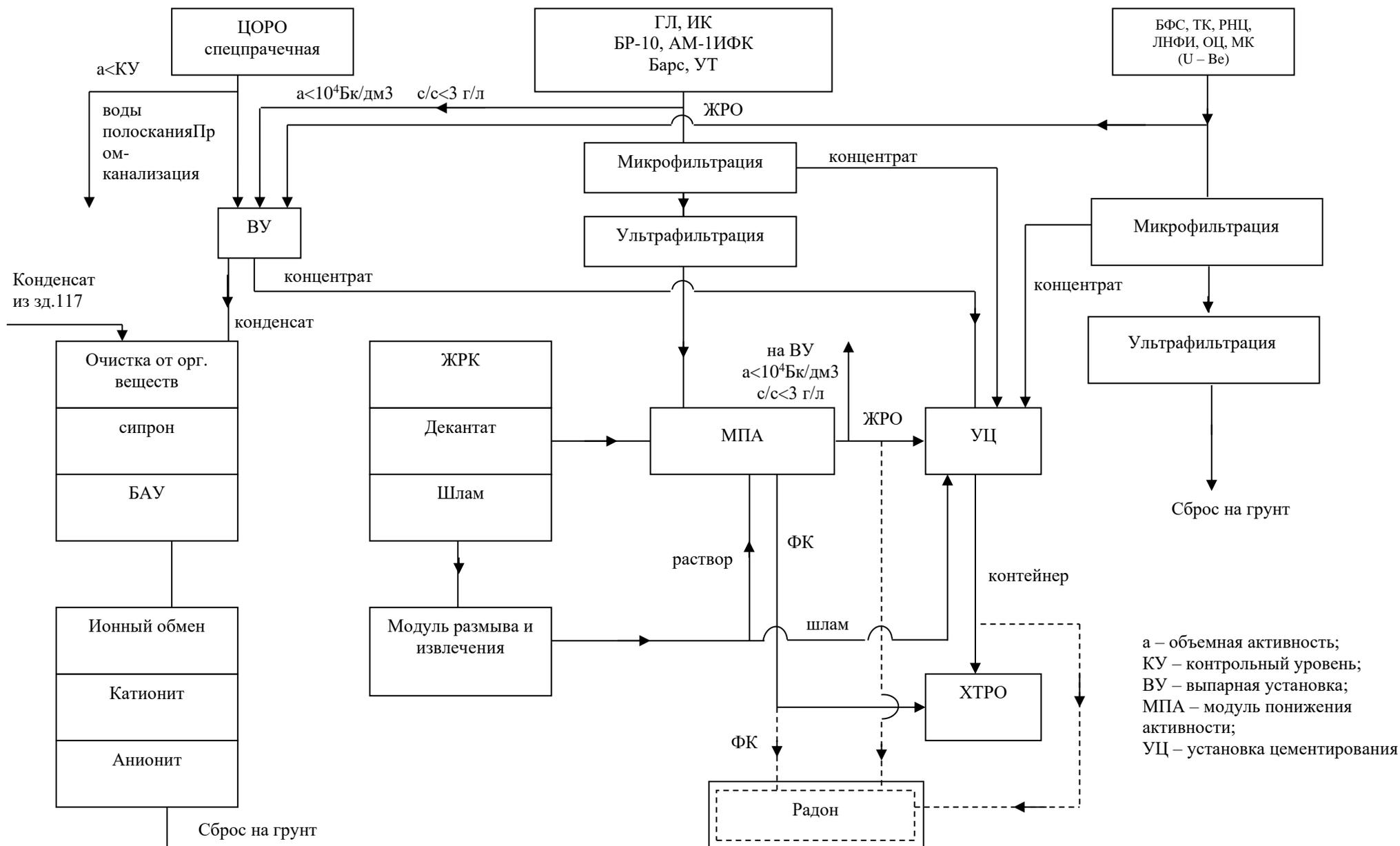


Рисунок 6.2 - Принципиальная технологическая схема переработки ЖРО ГНЦ РФ ФЭИ

6.4 Выводы по главе 6

1 Использование селективного извлечения радионуклидов цезия в сочетании с цементированием при переработке ЖРК с повышенной объемной активностью ($\sim 3.7 \cdot 10^8$ Бк/дм³) позволяет отверждать ЖРО на установках цементировании с однозонной планировкой, что снижает стоимость переработки за счет размещения цементного компаунда в контейнере типа КМЗ, а не НЗК-150-1.5П и уменьшает дозовые нагрузки на персонал.

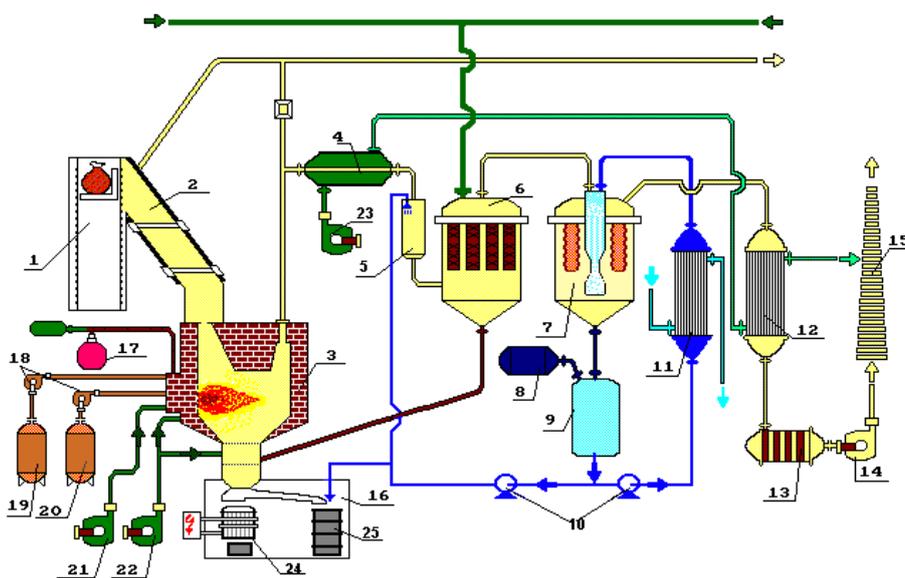
2 В настоящее время закончена разработка рабочей документации на узел понижения активности ЖРК производительностью 100 л/ч, изготовлено основное оборудование установки.

3 В лабораторном масштабе опробованы методы очистки ЖРО, образующиеся при работе горячей лаборатории и уран – бериллиевых ЖРО ГНЦ - ФЭИ. Разработана принципиальная технологическая схема переработки ЖРО ГНЦ - ФЭИ.

7 Переработка вторичных ЖРО, образующихся в термических процессах переработки ТРО

Термические методы позволяют значительно сократить объем ТРО, но для них характерно образование значительного объема вторичных ЖРО. На ФГУП «РАДОН» для переработки горючих и смешанных ТРО используют сжигание и плазменное сжигание. Эти технологии нашли применение на некоторых АЭС России: Курской, Белоярской, Ленинградской, Балаковской и Нововоронежской АЭС.

На установке сжигания твердые отходы в крафт-мешках по транспортному конвейеру через узел загрузки поступают в камерную колосниковую печь (см. рис. 7.1), где их сжигают в избытке воздуха при температуре 850 – 950 °С в пламени топливной форсунки, расположенной над колосниковой решеткой. Одновременно с твердыми горючими отходами в печи могут сжигать и жидкие горючие отходы (масла), которые предварительно эмульгируют и распыляют в камеру печи через отдельную форсунку.



1 - лифт, 2 - узел загрузки ТГРО, 3 - печь, 4, 11,12 - теплообменник, 5 - испарительный теплообменник, 6 - фильтр грубой очистки, 7 - скруббер, 8 - емкость раскислителя, 9 - емкость оборотная, 10, 18 - насос, 13 - фильтр тонкой очистки, 14,21,22,23- вентилятор, 15 - вентиляционная труба, 16 - узел золоудаления, 17 - система зажигания факела, 19 - топливная емкость, 20 - емкость ЖГРО, 21,22 – вентилятор, 24 - узел остекловывания зольного остатка, 25 - узел цементирования зольного остатка

Рисунок 7.1 – Технологическая схема установки сжигания

Дымовые газы, содержащие продукты неполного сгорания отходов и топлива, радиоактивные частицы сажи и летучей золы, химически агрессивные и токсичные компоненты, подвергаются обработке в камере дожигания в избытке воздуха при температуре 1000 - 1200 °С. Охлаждают до температуры 350-400 °С в теплообменнике. Далее отходящие газы подвергают последовательно очистке от радиоактивных аэрозолей в высокотемпературном рукавном фильтре, оборудованном устройством импульсной регенерации фильтрующих элементов сжатым воздухом, от кислых газов (HCl, SO_x, NO_x) – в скруббере Вентури, орошаемом щелочным раствором, и в абсолютном фильтре. Состав газов, выбрасываемых в атмосферу, соответствует требованиям действующего экологического законодательства. Производительность установки по твердым РАО – 80 кг/ч [164].

Наиболее эффективной технологией переработки ТРО с минимальными требованиями к сортировке является плазменно-пиролитическая переработка, разработанная специалистами ФГУП «РАДОН» [119]. Данная технология по сравнению с традиционным сжиганием и прессованием обеспечивает получение кондиционированного продукта, пригодного для захоронения с высокими физико-химическими свойствами. Низкая скорость выщелачивания радионуклидов, большая механическая прочность. Например, скорость выщелачивания радионуклидов из получаемого по этой технологии шлака в 100 раз ниже, чем из цементного компаунда, получаемого при отверждении золы с установок сжигания. По коэффициенту сокращения объема радиоактивных отходов данная технология значительно превосходит (5 – 10 раз) не только сжигание, но и прессование (суперпрессование). Плазменно-пиролитическая технология с жидким шлакоудалением позволяет провести полное термическое разложение биологически и химически опасных органических и неорганических компонентов радиоактивных отходов смешанного типа (бумага, картон, стеклотбой, полимеры, резина, ПВХ, детали из цветных и

черных металлов). При этом объем отходов максимально сокращается, а конечный продукт — шлаковый компаунд — чрезвычайно устойчив к агрессивным воздействиям и прочно фиксирует радиоактивные вещества.

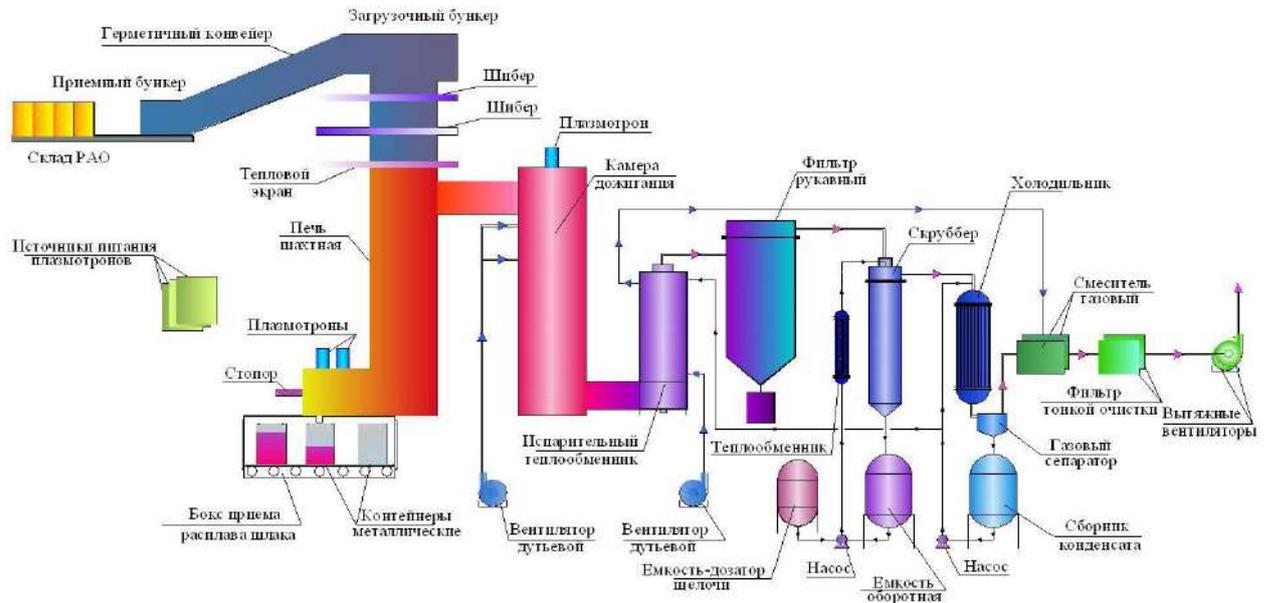


Рисунок 7.2 - Схема установки плазменно - пиролитической переработки ТРО

Основным аппаратом установки (см. рис. 7.2) является керамическая шахтная печь, состоящая из плавителя и шахты. В плавителе установлены два воздушных дуговых плазматрона постоянного тока с электрической мощностью 100 - 150 кВт. Отходы загружаются в печь через два последовательно открывающихся/закрывающихся шибера. По мере движения вниз под собственной тяжестью, навстречу отходящим газам, отходы проходят несколько стадий физико-химических термических процессов: сушка, пиролиз, дожигание (газификация) коксового остатка и плавление неорганического шлакового остатка. Расплавленный шлак выводится из плавителя периодически в узел слива и выгрузки шлакового расплава. Отходящие газы из печи направляют в систему газоочистки, в которой происходит дожигание, охлаждение и очистка газов от радионуклидов и вредных химических веществ. На установке

перерабатывают ТРО широкого морфологического состава с удельной активностью до 10^5 Бк/кг.

Основными вторичными ЖРО, требующими переработки на обеих установках, является скрубберный раствор из системы газоочистки. При переработке 1 т горючих отходов образуется от 100 до 300 л ЖРО. При наличии агрессивных компонентов в ТРО (спецодежда из ПВХ, резина и др.) солесодержание в отработавшем скрубберном растворе достигает 100 г/дм^3 . Указанный факт существенно снижает эффективность термических методов переработки ТРО.

Характерный состав скрубберного раствора представлен в таблице 7.1.

Таблица 7.1 - Результаты анализа скрубберного раствора

Объемная активность, Бк/дм ³					Солесодержание, г/дм ³	рН	ХПК, мгО ₂ /дм ³
$\Sigma \alpha$	$\Sigma \beta$	Cs ¹³⁷	Sr ⁹⁰	⁶⁰ Co			
0,5- 2,0*10 ⁴	0,5- 3,0*10 ⁵	0,5- 2,5*10 ⁵	0,5- 1,6*10 ⁴	0,5-6,0*10 ³	80 - 140	9 - 11	200- 800

Как видно, скрубберный раствор по своему химическому и радионуклидному составу близок к кубовым остатку АЭС. Поэтому для очистки скрубберного раствора нами был опробован метод, разработанный для кубовых остатков АЭС и заключающийся в озонировании, отделении образовавшегося осадка фильтрованием и сорбции радионуклидов на ферроцианидных сорбентах.

Для сравнения через колонку с ферроцианидным сорбентом Термоксид – 35 сначала пропустили необработанный скрубберный раствор с установки плазменного сжигания, а затем через колонку со свежим сорбентом пропустили скрубберный раствор после озонирования и фильтрации через фильтр «синяя лента». Озонирование проводили при рН = 11-11,8 до ХПК < 50 мгО₂/ дм³ (исходный – 650). Результаты экспериментов представлены в таблице 7.2.

Таблица 7.2 - Результаты сорбции радионуклидов на сорбенте Термоксид – 35 из скрубберного раствора. Исходный раствор, Бк/дм³: $\Sigma \alpha - 7,1 \times 10^3$, $^{137}\text{Cs} - 1,3 \times 10^5$, $^{90}\text{Sr} - 1,2 \times 10^4$, $^{60}\text{Co} - 3,4 \times 10^3$

Объем раствора, к.о.	Объемная активность фильтрата, Бк/дм ³							
	без озонирования				после озонирования			
	$\Sigma \alpha$	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co	$\Sigma \alpha$	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co
10	740	$2,1 \times 10^3$	$1,1 \times 10^4$	$3,0 \times 10^3$	<5	<11	<5	<2
21	760	$2,0 \times 10^3$	$1,0 \times 10^4$	$3,0 \times 10^3$	<5	<11	<5	<2
35	670	$1,8 \times 10^3$	$1,1 \times 10^4$	$2,8 \times 10^3$	<5	<11	<5	<2
62	750	$2,0 \times 10^3$	$1,1 \times 10^4$	$3,4 \times 10^3$	<5	23	<5	<2
99	550	$1,7 \times 10^3$	$1,3 \times 10^4$	$3,1 \times 10^3$	<5	<11	<5	<2
к.о.- колоночный объем								

Как видно из таблицы 7.2, альфа – нуклиды в скрубберном растворе находятся как на крупных взвешках, которые задерживаются сорбентом, так и в других формах. ^{90}Sr и ^{60}Co , по-видимому, находятся в виде комплексов, которые легко разрушаются озоном. Для ^{137}Cs характерна некоторая доля не ионной формы. Использование озонирования, фильтрации и селективной сорбции позволяет очистить скрубберный раствор до значений ниже УВ, т.е. перевести в разряд не радиоактивных отходов.

Таким образом, вторичные ЖРО, образующиеся в процессах термической переработки ТРО, могут быть переработаны совместно с кубовыми остатками на АЭС и других объектах с использованием селективного извлечения радионуклидов.

8 Деактивация металлических РАО

К 2020 г. 29 ныне действующих энергоблоков российских АЭС выработают свой ресурс. Перед человечеством встанет проблема демонтажа, деактивации и утилизации металлоемкого радиоактивно загрязненного оборудования, использовавшегося в топливно-ядерном цикле. Огромную проблему уже сегодня представляют десятки корабельных ядерных энергетических установок (ЯЭУ), требующих разделки и утилизации по мере вывода их из эксплуатации.

Как уже отмечалось, из промышленно используемых методов наибольшей эффективностью и производительностью обладают абразивные. Однако, использование этого метода имеет ограничение по уровню загрязнения. Для МРО, имеющих повышенный уровень загрязнения, и среднеактивных МРО могут быть использованы жидкостные методы, среди которых наиболее эффективными являются электрохимическая (ЭХД) и ультразвуковая деактивация (УЗД). Однако, ЭХД имеет существенные недостатки, главным из которых является влияние геометрии обрабатываемых МРО на эффективность деактивации. Например, при деактивации труб обязательным условием является размещение одного из электродов внутри трубы. При этом, как правило, труба является анодом. Но такой метод может быть реализован лишь труб большого диаметра (более 100 мм), что значительно ограничивает область использования ЭХД. Применение УЗД для МРО с повышенным уровнем загрязнения и для среднеактивных МРО представляется более перспективным, т.к. воздействие ультразвука на обрабатываемую поверхность и во внутренних полостях МРО эффективно. Однако, при использовании УЗД необходимо учитывать образование вторичных ЖРО и максимально возможно сократить их образование.

Для деактивации МРО с повышенным уровнем загрязнения (десятки тысяч частиц/см²*мин) совместно с ФГУП НИКИЭТ и ООО «АЛЕКСАНДРА-ПЛЮС» была разработана, изготовлена и испытана

опытная установка жидкостной дезактивации с использованием ультразвука для металлических изделий сложной геометрии [183 – 187]. Испытания сначала провели на ФГУП «РАДОН» и продолжили в филиале № 1 СевРАО в губе Андреева на реальных фрагментах чехлов типа 22М и ЧТ-4 для ОТВС из нержавеющей стали, имеющих β -загрязнение от нескольких сотен до 18 тысяч частиц/см²*мин и МЭД γ -излучения вплотную от образца от 0,25 до 30 мкЗв/ч.

Проведенные эксперименты показали принципиальную возможность дезактивации чехлов для ОТВС на опытной установке до фоновых значений. Фотографии установки (а) и фрагментов чехлов до (б) и после (в) дезактивации представлены на рис. 8.1.



а



б



в

а- внешний вид установки, фрагмент чехла до УЗД, в – фрагменты чехла после УЗД

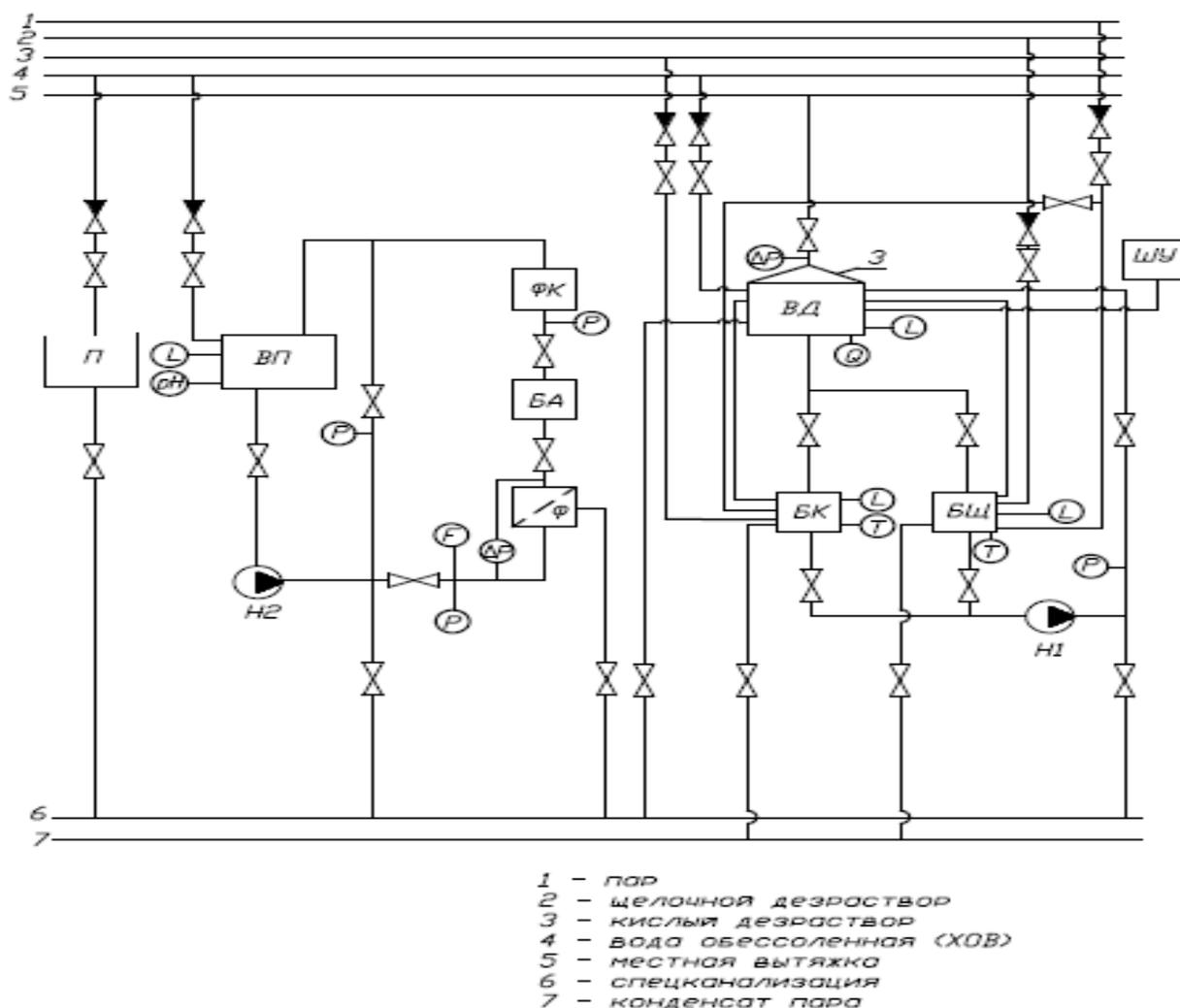
Рисунок 8.1 - Установка ультразвуковой дезактивации

Для сокращения объемов вторичных ЖРО, образующихся во время УЗД чехлов ОТВС, была опробована очистка реальной промывной воды, полученной на опытной установке после дезактивации 10 фрагментов ОТВС. Объемная активность составила: Бк/дм³: ¹³⁷Cs- 2,7x10³, ⁹⁰Sr- 3,2x10⁴, а pH - 4 – 6. С учетом радионуклидного состава лабораторная установка для очистки

включала: емкость для исходной промывной воды, насос, две колонки с сорбентами и емкость для фильтрата. Первая с сорбентом Термоксид – 35 для очистки от цезия, вторая с сорбентом МДМ для очистки от стронция.

Объемная активность полученного фильтрата после пропускания 100 колоночных объемов была ниже минимально детектируемой активности: $^{137}\text{Cs} - < 4$, $^{90}\text{Sr} - < 0,7$ Бк/дм³.

По результатам испытаний опытной установки разработан технический проект промышленной установки ультразвуковой дезактивации МРО для Балаковской АЭС.



ВД – ванна дезактивации, ШУ – шкаф управления с УЗ- генераторами, БК – бак кислого дезраствора, БЩ – бак щелочного дезраствора, ВП – ванна промывки, Ф – фильтр, ФК – фильтр- контейнер, П – поддон, Н1, Н2 – насосы, БА – бак - аккумулятор

Рисунок 8.2 – Принципиальная схема установки ультразвуковой дезактивации МРО

МРО поступает на установку в контейнере, в котором размещена корзина для МРО (см. рис. 8.2). Корзину с МРО краном извлекают из контейнера и помещают в ванну дезактивации ВД, в которой в зависимости от морфологии отходов используют кислый или щелочной дезактивирующий раствор. В баке кислого или щелочного дезактивирующего раствора (БК, БЩ) нагревают паром дезраствор до определенной температуры. Насосом Н1 заполняют ванну дезактивации дезраствором и подают ультразвук в ванну. Проводят дезактивацию в течение определенного времени при циркуляции дезраствора по контуру: БК (БЩ) – Н1 - ВД. При дезактивации поддерживают определенную температуру с помощью пара, подаваемого в рубашку БК (БЩ), и направляют отходящие газы из ВД в местную вытяжку через зонт З. После окончания дезактивации корзину с МРО извлекают с помощью крана из ванны дезактивации и перемещают в промывную ванну, где происходит циркуляция воды с помощью насоса Н2. После окончания промывки корзину с МРО устанавливают в поддоне для естественной сушки. После исчезновения видимой влаги корзину с МРО устанавливают в чистый контейнер и направляют на радиационный контроль.

В случае проведения дезактивации в кислой среде и не эффективной дезактивации повторную дезактивацию проводят в щелочном растворе. Для этого кислый дезраствор из ванны дезактивации сливают в бака кислого дезраствора и с помощью насоса заполняют бак дезактивирующего раствора щелочным дезраствором. Повторно проводят дезактивацию МРО в щелочном растворе.

В случае эффективной дезактивации в кислом или щелочном растворе их используют многократно до резкого снижения эффективности дезактивации или превышении МЭД от ВД контрольного значения.

В случае непревышения контрольных уровней по мощности дозы излучения и уровню загрязнения дезактивированные изделия после радиационного контроля в контейнере направляют на склад «чистых» отходов.

Промывную воду из ванны промывки периодически очищают от взвесей и радионуклидов с помощью фильтра Ф и фильтра контейнера ФК. Фильтр мембранной конструкции автоматически регенерируется фильтратом из бака-аккумулятора БА при достижении заданного перепада давления на фильтре. Регенерат направляют в спецканализацию. ФК – сертифицированная упаковка для транспортирования и хранения РАО на базе 200 – литровой бочки, внутри которой расположен фильтр с селективным сорбентом на радионуклиды. Пространство между корпусом бочки и фильтра заполнено бетоном, выполняющим функцию биозащиты персонала. После исчерпания ресурса сорбента фильтр – контейнер герметизируют и направляют в хранилище ТРО.

В 2015 г. установка запущена в опытную эксплуатацию.

Таким образом, ультразвуковая дезактивация МРО в сочетании с использованием селективных сорбентов позволяет эффективно перерабатывать МРО с минимальными затратами на переработку и захоронение.

При выводе из эксплуатации ядерных реакторов и установок образуются МРО с широким диапазоном загрязнения радионуклидами. При переработке МРО больших объемов (> 1000 т/год) среднего и низкого уровня активности, по-видимому, должна иметь место многостадийная обработка. На первой стадии загрязнение МРО должно быть снижено до уровней, позволяющих безопасное обращение, в т.ч. и транспортировку. На второй стадии объем МРО должен быть максимально уменьшен, при этом рационально получить металл, пригодный для неограниченного использования. На первой стадии при высоких уровнях загрязнения целесообразно использовать жидкостные методы дезактивации, которые превосходят по простоте обращения с вторичными отходами механические методы. На второй стадии целесообразно использовать абразивные методы дезактивации, превосходящие жидкостные методы по эффективности и

производительности, на третьей – переплавки, которые позволяют доочистить металл.

При меньших объемах ТРО технология дезактивации может быть иной и должна учитывать не только эффективность дезактивации, но и эколого-финансовые факторы.

Предлагаем для переработки МРО больших объемов (> 1000 т/год) среднего и низкого уровня активности на одном из специализированных предприятий Росатома создать участок дезактивации, включающий:

Установку жидкостной дезактивации;

Установку абразивной дезактивации;

Установку переплавки.

Эксплуатация такого участка позволит перерабатывать практически все МРО среднего и низкого уровня активности широкой морфологии, образующиеся при выводе из эксплуатации предприятий атомной промышленности.

Для определения принципиальной возможности дезактивации МРО среднего уровня активности с помощью двухстадийной обработки до уровня неограниченного использования металлов использовали МРО Машиностроительного завода (МСЗ) (г. Электросталь). Это фрагменты лодочек из молибдена для термической обработки обогащенного диоксида урана. В основном плоские образцы неправильной формы с линейными размерами от 3 до 20 см с отверстиями 3 -5 мм и толщиной 5 мм. На лицевой стороне образцов виден слой порошка черного цвета. Внешний вид образцов представлен на рисунке 8.3.



Рисунок 8.3 - Внешний вид образцов до дезактивации

По измерениям отдельных образцов на гамма - спектрометре “ORTEC” удельная активность составила, Бк/кг:

$$^{235}\text{U} - 1,3 * 10^4$$

$$^{238}\text{U} - 2,4 * 10^4.$$

Удельная активность всей партии образцов (масса = 11,3 кг), составила, Бк/кг:

$$^{235}\text{U} - 1,29 * 10^4$$

$$^{238}\text{U} - 7,84 * 10^4.$$

Уровни загрязнения образцов равнялись, частиц/см²*мин:

По бета - частицам – 50 -1500;

По альфа-частицам – 20 -400;

Из-за высокого уровня загрязнения по альфа-частицам МРО МСЗ нельзя напрямую направлять на абразивную обработку, т.к. это приведет к загрязнению производственных помещений и оборудования установки.

Была проведена двухстадийная дезактивация всей партии образцов (9,43 кг). На первой стадии образцы выдерживали в растворе азотной кислоты (390 г/дм³) в течение 10 минут. Убыль массы составила – 4 %. После промывки водой и сушки (см. рисунок 8.4) на второй стадии образцы подвергли абразивной обработке в течение 5 минут на барабанной

дробеметной установке, расположенной в зд. № 65 ФГУП «РАДОН». Внешний вид образцов после обработки представлен на рисунке 8.5.



Рисунок 8.4 - Внешний вид образцов после жидкостной дезактивации



Рисунок 8.5 - Внешний вид образцов после абразивной дезактивации

Уровень загрязнения обработанных образцов равнялся, частиц/см²*мин:

По бета - частицам – 5-10;

По альфа-частицам < 1.

Удельная активность, измеренная на гамма - спектрометре “ORTEC”, составила, Бк/кг:

²³⁵U – 2,4- 5,6

²³⁸U – < 1.

Снимаемое загрязнение отсутствовало. Общая убыль массы в результате двух стадийной дезактивации составила 5 %.

Таким образом, была подтверждена принципиальная возможность дезактивации МРО МСЗ до уровня неограниченного использования металлов.

Выводы по главе 8

1 Разработана и испытана на реальных МРО опытная установка ультразвуковой дезактивации МРО. По результатам испытания разработана и запущена в эксплуатацию промышленная установка ультразвуковой дезактивации МРО Балаковской АЭС.

2 Для переработки МРО больших объемов (> 1000 т/год) среднего и низкого уровня активности на одном из специализированных предприятий Росатома предложено создать участок дезактивации, включающий установки жидкостной дезактивации, абразивной дезактивации и переплавки.

9 Очистка ЖРО пункта хранения радиоактивных отходов «Саакадзе»

Пункт хранения радиоактивных отходов (ПХРО) «Саакадзе» расположен в Грузии в 30 км от г. Тбилиси. Пункт для приема РАО закрыт в 1988 г, в настоящее время принадлежит департаменту по обращению с радиоактивными отходами агентства радиационной и ядерной безопасности Грузии (ANRS). Площадка хранения состоит из одного заполненного хранилища приповерхностного типа (22x10x5м) для твердых радиоактивных отходов и трех подземных емкостей для жидких отходов (~ 200 м³ каждая). Схема емкостей и их геометрические размеры представлены на рисунке 9.1. Стены емкостей изготовлены из бетона и облицованы изнутри нержавеющей сталью.

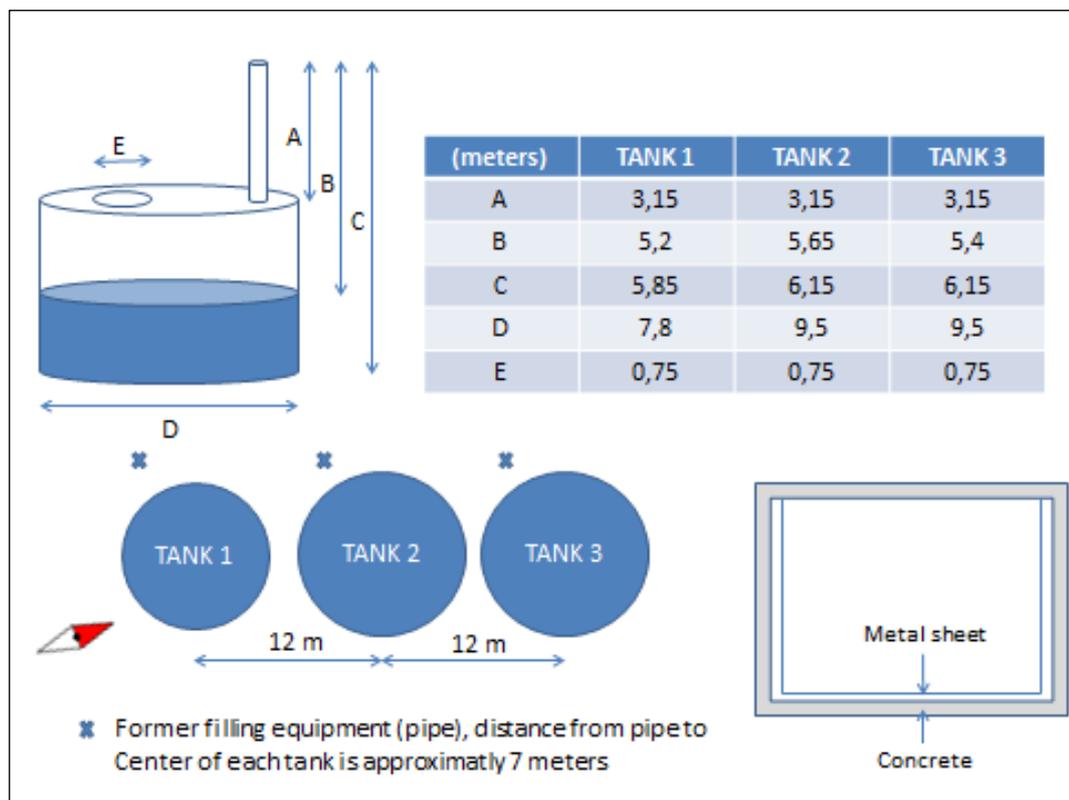


Рисунок 9.1 - Схема емкостей и их геометрические размеры

В двух емкостях находятся жидкие отходы (по 50 м³), которые не являются радиоактивными (²²⁶Ra ~ 30 Бк/кг). В одной емкости находится ~ 50 м³ ЖРО с удельной активностью по ²²⁶Ra около 2020 Бк/кг. Хотя емкости для ЖРО изготовлены из бетона и внутри облицованы нержавеющей сталью,

хранение ЖРО в таком виде представляет серьезную угрозу окружающей среде.

Технология переработки данного вида ЖРО должна предусматривать эффективную очистку от радия-226 и продуктов распада с получением минимально возможного объема вторичных кондиционированных РАО, соответствующих критериям приемлемости для захоронения. При разработке технологии необходимо было решить следующие задачи:

- уточнить радионуклидный состав накопленных ЖРО и их объем;
- отработать аналитический контроль процесса очистки ЖРО от ^{226}Ra с учетом проведения его в полевых условиях;
- определить основные технологические параметры процесса динамической сорбции ^{226}Ra из имитаторов ЖРО с использованием доступных сорбентов;
- отработать рецептуру отверждения отработавших сорбентов;
- разработать технологическую схему мобильной установки очистки ЖРО с использованием выбранных сорбентов, провести комплектацию стандартного оборудования установки и изготовить нестандартное оборудование;
- провести очистку накопленных ЖРО;
- вывести установку из эксплуатации, кондиционировать все вторичные РАО и загрязненное оборудование установки.

9.1 Разработка технологической схемы мобильной установки очистки ЖРО

Для разработки технологической схемы очистки ЖРО проводили лабораторные испытания с использованием имитационного раствора, в качестве которого использовали водопроводную воду с концентрацией ионов кальция 50 мг/дм^3 ($2,5 \text{ мг-экв/дм}^3$). Перед началом испытаний в воду добавили метку ^{226}Ra до суммарной удельной α – активности 530 Бк/кг .

Сорбционную очистку проводили путем пропускания раствора через две последовательно соединенные сорбционные колонки, заполненных

сорбентом. Объем сорбента в каждой колонке – $7,5 \text{ см}^3$, высота слоя сорбента - 30 см. Скорость пропускания раствора - $90 \text{ см}^3/\text{ч}$ (6 колоночных объемов (к.о.) в час).

В качестве сорбентов использовали неорганический гранулированный сорбент на основе модифицированного диоксида марганца (товарная марка МДМ, изготовитель - Институт физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН) и сильнокислотный катионит Dowex HCR-S (аналог КУ-2-8) в Na-форме. Фильтраты на выходе второй колонки собирали по фракциям и определяли рН, удельную суммарную α - активность и концентрацию ионов кальция.

Радионуклидный состав растворов определяли с помощью γ -спектрометра с полупроводниковым детектором. Удельную суммарную α - активность определяли на радиометре УМФ-2000 и на альфа - радиометре КРК с блоком детектирования БДЗА-2-01. Измерения на γ - спектрометре проводили в геометрии сосуда Маринели (0,5 л), для измерения на радиометре 10 мл раствора упаривали на мишени диаметром 60 мм.

Анализ ЖРО на содержание кальция проводили титрованием аликвоты фильтрата раствором ЭДТА в присутствии индикатора Мурексида, а определение рН - с помощью рН-метра И- 115.

Результаты сорбции из имитатора ЖРО с помощью сорбента МДМ и катионита Dowex HCR-S представлены в таблицах 9.1 и 9.2, соответственно.

Таблица 9.1 - Результаты сорбции с помощью сорбента МДМ

№ отбора	Объем, мл	Общий объем, мл	Общий объем, колоночных объемов	Суммарная α -удельная активность, Бк/кг (КРК)	Суммарная α -удельная активность, Бк/кг (УМФ-2000)	Концентрация кальция в фильтрате, мг-экв/дм ³
1	1200	1200	80	17		<0,5
2	700	1900	127	8,3		<0,5
3	1450	3350	223	3,7	4,2	<0,5
4	800	4150	277	6,6		0,55
5	1450	5600	373	8,5		1,5
6	700	6300	420	4,0	3,5	2,0
7	1450	7750	517	10,4		2,5
8	700	8450	563	8,2		2,5
9	800	9250	617	5,5	4,1	2,5

Таблица 9.2 - Результаты сорбции с помощью катионита Dowex HCR-S

№ отбора	Объем, мл	Общий объем, мл	Общий объем, колоночных объемов	Удельная суммарная α -активность, Бк/кг (КРК)	Удельная суммарная α -активность, Бк/кг (УМФ-2000)	Концентрация кальция в фильтрате, мг-экв/дм ³
1	1600	1600	107	< 3		<0,5
2	800	2400	160	< 3	< 3	<0,5
3	1500	3900	260	< 3		<0,5
4	750	4650	310	< 3		<0,5
5	700	5350	357	< 3		< 0,5
6	700	6050	403	< 3		2,5
7	500	6550	437	< 3	< 3	2,5
8	1600	8150	543	< 3		2,5

Как видно из представленных данных, оба сорбента обеспечивают высокую очистку от альфа – нуклидов: ²²⁶Ra и дочерних продуктов распада

(ДПР). В фильтрате № 9 при использовании сорбента МДМ была измерена удельная активность на гамма – спектрометре. ^{226}Ra не был обнаружен при минимально – детектируемой удельной активности 1 Бк/кг. Несколько меньшая эффективность очистки при использовании сорбента МДМ, по – видимому, объясняется большим размером гранул сорбента (до 2 мм) и относительно малом диаметре сорбционной колонки (5 мм).

Значения удельной суммарной α - активности, измеренные на радиометре УМФ-2000 и на альфа - радиометре КРК, близки. Поэтому для проведения аналитического контроля очистки ЖРО от ^{226}Ra в полевых условиях может быть использован более компактный радиометр КРК, вес которого в 10 раз меньше веса УМФ-2000.

Измерения концентрации кальция в фильтрах показали, что при исчерпании ресурса обоих сорбентов по кальцию, сорбенты продолжают очищать раствор от ^{226}Ra . Таким образом, концентрация кальция в фильтрах ЖРО является экспрессным показателем качества очистки от ^{226}Ra (время анализа – 5 мин.) Отсутствие кальция в фильтрате означает, что ^{226}Ra эффективно задерживается сорбентом.

В емкости с накопленными ЖРО в Грузии кроме ^{226}Ra и продуктов его распада присутствуют взвеси. Для их отделения может быть рекомендован мешочный фильтр с тканым фильтрующим элементом с размерами пор 1 мкм. Взвеси также могут образовываться при эксплуатации фильтра, заполненного сорбентом МДМ. Поэтому мобильная установка для очистки ЖРО в Грузии должна включать:

- мешочный фильтр для отделения взвесей, присутствующих в емкости с ЖРО;
- фильтр с сорбентом МДМ для очистки от ^{226}Ra ;
- мешочный фильтр для отделения взвесей от сорбента МДМ;
- фильтр с катионитом Dowex HCR-S для доочистки от ^{226}Ra , ДПР и солей.

Вторичными радиоактивными отходами, которые будут образовываться в результате эксплуатации мобильной установки, являются:

- отработавший сорбент в фильтрах;
- отработавшая ионообменная смола в случае исчерпания ресурса и ее замены в фильтре;
- отработавшие мешочные фильтры и фильтрующие элементы;
- насос, запорная арматура и трубопроводы.

200 – литровая бочка является унифицированной упаковкой для захоронения во многих странах. Поэтому она может быть рекомендована для размещения всех вторичных отходов. По окончании работ сорбенты в фильтрах могут быть зацементированы в бочках, причем без извлечения сорбентов из корпусов. Отработавшие мешочные фильтры и фильтрующие элементы, насос, запорная арматура и трубопроводы также могут быть размещены в бочке и включены в цементный компаунд на основе очищенной от радионуклидов воды или в смеси с отработавшей смолой, полученной при замене смолы в фильтре.

Цементный компаунд на основе отработавшей смолы должен отвечать регламентированным требованиям, главным из которых является прочность при сжатии. Как правило, когда прочность превышает 7 МПа, остальные регламентируемые свойства цементного компаунда соответствуют необходимым требованиям (скорость выщелачивание, водостойкость и др.).

Для определения рецептуры цементного компаунда на основе отработавшей ионообменной смолы была проведена серия экспериментов, результаты которой представлены в таблице 9.3. Содержание смолы в компаунде изменяли в интервале 5 – 15 % в пересчете на влажную смолу, водоцементное отношение - в интервале 0,4 – 0,7. Для определения растекаемости цементного компаунда использовали конус марки «АзНИИ КР-1». Этот параметр важен для распределения цементного компаунда в бочке (контейнере). Равномерное заполнение бочки происходит при растекаемости цементного компаунда в интервале 160 – 200 мм. При

больших значениях возможно водоотслоение в цементном компаунде, при меньших – неравномерное заполнение бочки (образование пустот).

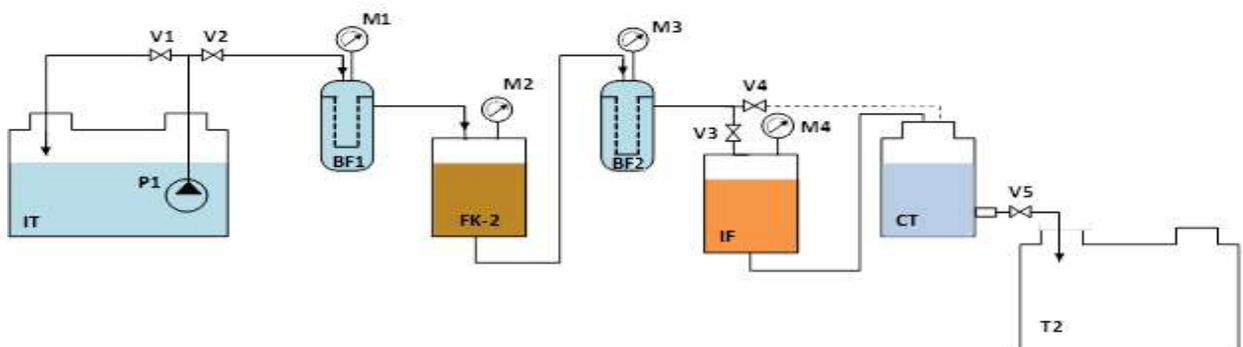
Таблица 9.3 - Свойства цементного компаунда на основе ионообменной смолы

Содержание влажной смолы, масс. %	Водоцементное отношение	Прочность на сжатие, МПа	Растекаемость, мм
5	0,4	13,5	<100
5	0,5	18,0	~ 200
5	0,7	4,7	>200
8	0,5	9,9	200
10	0,5	8,7	200
15	0,5	2,1	<100

Таким образом, для кондиционирования вторичных РАО может быть рекомендован цементный компаунд на основе отработавшей смолы при водоцементном отношении 0,5 и содержании отработавшей смолы в компаунде 5 – 10 % в пересчете на влажную смолу.

9.2 Проведение очистки ЖРО на ПХРО

По результатам работ, проведенных в лабораторных условиях, была разработана технологическая схема мобильной установки (см. рисунок 9.2).



ИТ – емкость с исходными ЖРО; BF1 и BF2 – мешочные фильтры; FK-2 – фильтр-контейнер с неорганическим сорбентом МДМ; IF – ионообменный фильтр с катионообменной смолой; СТ – пластиковая контрольная емкость; P1 – погружной центробежный насос; M1-M4 – манометры, V1-V5 – шаровые вентили, T2 – емкость

Рисунок 9.2 - Технологическая схема мобильной установки для очистки ЖРО

В составе мобильной установки для очистки ЖРО от ^{226}Ra в Грузии может быть использован фильтр – контейнер ФК-2. Фильтр - контейнер ФК-2 состоит из фильтра, заполненного сорбентом и размещенного в стандартной металлической 200-литровой бочке. Объем сорбента - 75 л, высота загрузки сорбента – 60 см. Желательная производительность установки с учетом накопленного объема в Грузии – 10 м³/сутки, что составляет 0,4 -0,45 м³/ч или ~ 6 колоночных объемов в час.

Исходные ЖРО, загрязненные ^{226}Ra , из емкости ИТ подают на установку при помощи погружного насоса Р1 с расходом 0,45 м³/ч. Расход определяют по ротаметру на выходе установки (на схеме не показан). Избыточные ЖРО сбрасывают обратно в емкость ИТ по байпасной линии с вентилем V1. Регулировку расхода ЖРО через установку осуществляют вентилем V1.

Сначала ЖРО проходят через мешочный фильтр BF1 с тканым фильтрующим элементом с размерами пор 1 мкм. Затем ЖРО, очищенные от взвесей, пропускают через фильтр-контейнер типа FK-2 с сорбентом МДМ, избирательным к ^{226}Ra . Для доочистки от взвешенных частиц после фильтра-контейнера используют мешочный фильтр BF2 с тканым фильтрующим элементом с размерами пор 1 мкм.

Для доочистки ЖРО от ^{226}Ra , ДПР и солей используют ионообменный фильтр IF с катионообменной смолой типа DOWEX HCR-S (аналог сильноосновного катионита типа КУ-2-8) в Na-форме. Сброс очищенной на установке воды производят в контрольную емкость СТ объемом 5 м³, а затем после анализа через люк в емкость Т2.

Оба мешочных фильтра размещают в одной стандартной металлической 200-литровой бочке.

Фильтры- контейнеры FK-2 и IF состоят из фильтра, заполненного сорбентом, объемом 75 л. Оба фильтра размещают в стандартных металлических 200-литровых бочках.

Монтаж установки был проведен в Грузии в соответствии со схемой. Установку смонтировали на поверхности емкости ИТ. Забор ЖРО производился через люк емкости. Сброс очищенной на установке воды проводили в контрольную емкость СТ, размещенную на поверхности емкости Т2. После анализа очищенную воду самотеком сливали в емкость Т2 через люк. Размещение аппаратов обеспечивало свободный доступ к шаровым вентилям и местам соединений трубопроводов (см. рисунок 9.3).



Рисунок 9.3 – Внешний вид установки после завершения монтажа

Перед началом работ по очистке ЖРО был проведен отбор и анализ проб ЖРО из емкостей ИТ и Т2. Эти работы были выполнены, чтобы определить реальные значения объемов, удельной активности и концентрации кальция в обеих емкостях с использованием имеющегося оборудования. Результаты измерений представлены в таблице 9.4.

Таблица 9.4 - Результаты анализа исходных ЖРО

№	№ емкости	Концентрация кальция, мг- экв/дм ³	$\Sigma\alpha$, Бк/дм ³	²²⁶ Ra, Бк/дм ³ по данным АСМ	Объем жидкости, м ³
1	Т1	21	1024	1215	48
2	Т2	19	6,4	<25,9	36

Как видно, к ЖРО можно отнести только содержимое емкости Т1.

Удельную активность по отдельным радионуклидам определяли на гамма - спектрометре в Агентстве стандартов и Метрологии (АСМ) Грузии. Кроме того, был рассчитан объем ЖРО по измеренному уровню жидкости в обеих емкостях.

Очистку ЖРО начали проводить при работающем фильтре FK-2 и фильтре IF. В ходе очистки поддерживали производительность 0,45 м³/ч. После заполнения контрольной емкости останавливали процесс очистки и производили отбор проб фильтрата для определения (см. рисунок 9.4):

- концентрации кальция;
- суммарной альфа - удельной активности на радиометре КРК;
- удельной активности по отдельным радионуклидам.

При отсутствии в очищенной воде ионов кальция и значения суммарной удельной альфа - активности ниже допустимого уровня производили сброс очищенной воды из контрольной емкости в емкость Т2 и возобновляли процесс очистки.

После очистки 21 м³ ЖРО процесс остановили до получения результатов радионуклидного анализа из АСМ Грузии. После получения положительных результатов анализа возобновили процесс очистки и провели очистку до освобождения емкости Т2 от ЖРО. Объем очищенных ЖРО определяли по счетчику воды на выходе установки.



Рисунок 9.4 - Общий вид рабочего места для проведения аналитических работ

Основные технологические параметры работы установки представлены в таблице 9.5, а результаты очистки ЖРО в таблице 9.6.

Таблица 9.5 - Основные технологические параметры работы установки

Дата, время	Расход, м ³ /ч	Объем очищенных ЖРО, м ³	Давление в аппаратах, МПа				Примечание
			P1	P2	P3	P4	
12.06.18 9-50	0,45	2	0,04	0,04	0,02	0,02	
12.06.18 18-40	0,45	5	0,06	0,04	0,02	0,02	
13.06.18 8-50	0,45	11	0,12	0,05	0,04	0,01	
13.06.18 9-00	0,45	11	0,03	0,03	0,02	0,01	Замена фильтро-элемента в ВФ-1
13.06.18 18-40	0,45	15	0,06	0,05	0,02	0,01	

Продолжение таблицы 9.5

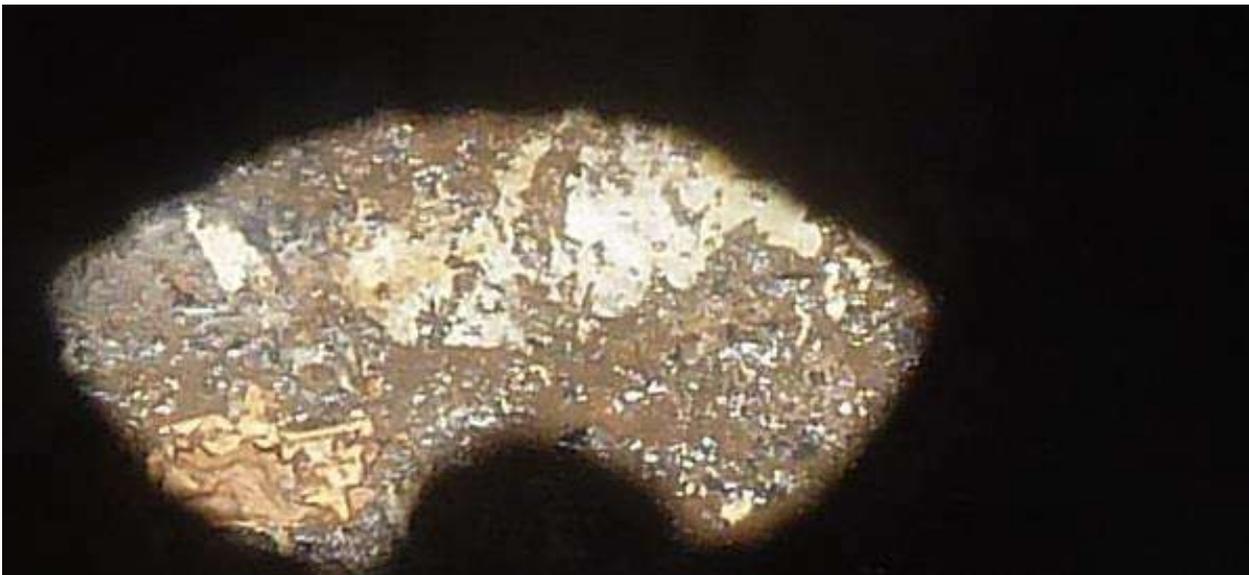
Дата, время	Расход, м ³ /ч	Объем очищенных ЖРО, м ³	Давление в аппаратах, МПа				Примечание
			P1	P2	P3	P4	
14.06.18 8-50	0,45	20,5	0,14	0,07	0,06	0,01	
14.06.18 9-00	0,45	20,5	0,03	0,03	0,02	0,01	Замена фильтроэлемен- тов в ВФ-1 и ВФ- 2
14.06.18 19-00	0,45	24,5	0,03	0,03	0,02	0,01	
15.06.18 8-00	0,45	31	0,05	0,05	0,01	0,01	
15.06.18 19-00	0,45	35,5	0,05	0,05	0,01	0,01	
16.06.18 8-50	0,45	41,5	0,09	0,09	0,01	0,01	
16.06.18 9 -00	0,45	42	0,08	0,08	0,01	0,01	Регенерация фильтра ФК-2
16.06.18 16-30	0,45	44	0,03	-	-	0,02	Отключение фильтра ФК-2, замена смолы в фильтре IF
16.06.18 18-30	0,45	45.5	0,03	-	-	0,02	
17.06.18 7-00		50					Установка отключена. Емкость пустая.

Таблица 9.6 - Результаты очистки ЖРО

№	Объем очищенных ЖРО, м ³	Объем очищенных ЖРО, колоночных объемов	Концентрация кальция, мг-экв/дм ³	Σα, Бк/дм ³	²²⁶ Ra, Бк/дм ³	
					По данным ФГУП «РАДОН»	По данным АМС Грузии
Ф5	5.0	66,7	0	31,1		
Ф6	8.0	107	14,5	32,3		
Ф7	11.0	147	21	36,1		6,9
Ф8	15.0	267	21	34,9		
Ф9	20,5	273	21	29,2	6,4	<25,9
Ф10	24,5	327	21	44,5		
Ф11	31.0	413	21	41,9		<33.5
Ф12	35,5	473	21	37,1		
Ф13	41.5	553	21	62,7	11,0	<40,1
Ф14	47,5	633	2	55,0		

В ходе работ произвели несколько замен фильтрующего элемента в фильтре ВФ -1 и ВФ-2.

После пропускания 41,5 м³ раствора эффективность очистки фильтра FK – 2 начала снижаться. При этом гидравлическое сопротивление фильтра возросло до 0,1 МПа. Регенерация фильтра обратным током не позволила значительно снизить гидравлическое сопротивление. Поэтому фильтр FK-2 был отключен. В фильтре IF произвели замену ионообменной смолы и продолжили очистку с помощью фильтра ВФ-1 и фильтра IF до полного освобождения емкости Т1. Общий объем очищенных ЖРО, измеренный счетчиком воды, составил 50 м³. Дно освобожденной от ЖРО емкости Т1 представлено на рисунке 9.5.



а



б

а – после завершения очистки ЖРО (емкость пуста), б – во время очистки ЖРО

Рисунок 9.5 – Состояние емкости Т1

После завершения работ по очистке был произведен отбор пробы и анализ из емкости Т2. Суммарная альфа – удельная активность составила 11 Бк/дм³, суммарная бета – удельная активность составила менее 19 Бк/дм³ и удельная активность по ²²⁶Ra – 11,0 Бк/дм³ (данные ФГУП «РАДОН»).

Таким образом, полученный после очистки раствор не является радиоактивным отходом и может быть сброшен в окружающую среду после получения разрешения ANRS.

Вторичными радиоактивными отходами, которые образовались в результате эксплуатации установки, были:

- отработавший сорбент в фильтрах;
- отработавшая ионообменная смола;
- отработавшие мешочные фильтры с фильтрующими элементами;
- насос и трубопроводы.

По окончании работ установка была демонтирована и выведена из эксплуатации. Для этого сорбенты в фильтрах зацементировали в этих же бочках, причем сорбенты не извлекали из корпусов. Для приготовления цементного раствора с помощью миксера Hitachi UM16VST использовали очищенную воду из емкости СТ и отработавшую смолу (см. рисунок 9.6).



а



б



в



г

а – отработавший фильтр с сорбентом, б- отработавшие фильтры с фильтрующими элементами, в - приготовление цементного раствора, г - бочки с отвержденными РАО

Рисунок 9.6 – Кондиционирование вторичных РАО

При приготовлении цементного раствора содержание ионообменной смолы в компаунде составляло 8 - 10 % в пересчете на влажную смолу.

Водоцементное соотношение равнялось 0,5. Отработавшие фильтрующие элементы, трубопроводы и насос разместили в бочке с мешочными фильтрами. Свободное пространство в бочках заполнили цементным раствором на основе очищенной воды из контрольной емкости и ионообменной смолы. Всего было получено 3 бочки (см. рис. 9.6).

Металлические бочки с зацементированными вторичными радиоактивными отходами являются готовой упаковкой, которую можно направить на хранение в Центральное хранилище РАО Республики Грузия.

Таким образом, коэффициент сокращения объема радиоактивных отходов составил $50 \text{ м}^3: (0,22 \text{ м}^3 * 3) = 75,8$.

Следует отметить, что впервые используемая для очистки ЖРО передвижная установка была одноразовой [206, 207]. Т.е. доставленная на объект Заказчика передвижная установка после очистки ЖРО была выведена из эксплуатации. Все вторичные отходы и все оборудование установки кондиционированы в 3-х бочках.

Безусловно, одноразовое использование установки должно быть оправдано экономически. Для этого в состав установки должно входить оборудование, которое, выполняя свои функции по очистке ЖРО от радионуклидов, должно иметь минимально возможную стоимость. Кроме того, основные элементы оборудования: фильтры с сорбентом и мешочные фильтры размещают в упаковке: 200 – литровой бочке. Она обеспечивает не только отсутствие возможных протечек в местах соединений, но и является стандартной упаковкой для кондиционированных РАО. Объем бочек позволяет разместить в них не только отработавшие фильтры, но и остальное оборудование: насос, запорную арматуру, КИП и трубопроводы.

Работа выполнена по контракту с МАГАТЭ PURCHASE ORDER No.: 201701014-AS Date: 2017-02-10 "Provision of unit for processing of liquid radioactive waste (LRW), including expendables, auxiliary equipment and cement. Supervision of LRW processing on site in Saakadze».

9.3 Выводы по главе 9

1 Разработана технология сорбционной очистки ЖРО ПЗРО «Саакадзе» (Грузия) от ^{226}Ra и продуктов распада с использованием модифицированного диоксида марганца (сорбент МДМ) и сильнокислотного катионита DOWEX HCR-S.

2 Изготовлена и доставлена на площадку ПЗРО «Саакадзе» мобильная установка одноразового использования с производительностью 0,45 м³/ч.

3 На установке очищено 50 м³ ЖРО до уровня, позволяющего сброс в окружающую среду. Очищенная вода размещена в емкости Т2 до получения разрешения на сброс.

4 Вторичные РАО (отработавшие сорбенты, фильтрующие материалы оборудование) отверждены в трех 200 – литровых бочках цементным раствором на основе очищенной воды и отработавшей ионообменной смолы. Коэффициент сокращения объема радиоактивных отходов составил 75,8. Бочки подготовлены для транспортировки в центральное хранилище РАО Грузии.

10 Переработка отработавших ионообменных смол

Свободные объемы для хранения отработавших ионообменных смол (ИОС) на всех объектах атомной отрасли практически исчерпаны. В настоящее время на АЭС России накоплено около 30 тыс. м³ отработавших сорбентов, в основном ИОС при общем объеме ЖРО 90 тыс. м³. Большие количества ИОС накоплены также на предприятиях Атомфлота. Значительная доля ИОС (до 30 %) в общем количестве накопленных ЖРО исключает возможность их совместной переработки, т.к. доля ИОС, например, в цементном компаунде не превышает 10 об. %. Промышленных установок для переработки ИОС в России на данный момент не существует.

Известные в мировой практике методы переработки ИОС можно разделить на две группы: деструктивные и недеструктивные [191].

В течение нескольких лет с целью отработки технологических параметров для дальнейшего создания промышленной установки на ФГУП «РАДОН» были опробованы следующие методы переработки и кондиционирования ИОС:

- сушка;
- обезвоживание;
- включение в матричные материалы;
- пиролиз;
- сверхкритическое водное окисление (СКВО);
- пероксидное окисление;
- дезактивация.

10.1 Отработка технологических параметров методов переработки ИОС

Сушку ИОС проводили в различных условиях (неподвижный и кипящий слой) при атмосферном давлении и температуре < 80 °С. При более высокой температуре происходит термическая деструкция ИОС. Испытания процесса сушки проводили до достижения ИОС влажности 0,5 % масс. При сушке объем ИОС уменьшался в 1,5 – 2 раза в зависимости от ее типа. Для изучения процесса использовали изготовленную из труб сушилку

колоночного типа с внутренним диаметром 50 мм и высотой 350 мм, оборудованную техническими отверстиями для входа и выхода сушильного агента (воздуха), а также для контроля перепада давления. Исследовали два режима сушки ИОС:

- с движением нагретого воздуха через слой смолы снизу вверх;
- с движением нагретого воздуха через слой смолы сверху вниз.

В экспериментах использовали ИОС АО «Центр судоремонта «Звездочка» с удельной активностью $3,1 \cdot 10^7$ Бк/кг по ^{137}Cs .

Также было проведено изучение поведения сухой ИОС в процессе последующего хранения, при котором влажность ИОС будет неизбежно увеличиваться за счет поглощения воды из материала контейнера, например НЗК, или из атмосферы через неплотности в упаковке. При увеличении влажности высушенной ИОС объем ее обратимо увеличивается, что может привести к нарушению целостности упаковки и выходу смолы за пределы упаковки. Справедливость этой гипотезы подтверждается фотографиями, представленными на рисунке 10.1. На фото «А» показано, что 100 – литровая бочка заполнена на 80 % высушенной ИОС. На фото «Б» показана, что бочка, в которой находится 80 литров сухой ИОС и добавлено воды до влажности ИОС 45 %, закрыта крышкой. Как видно (фото «В»), при хранении (захоронении) сухой ИОС в результате увлажнения и набухания ИОС происходит нарушение целостности упаковки и выход радионуклидов в окружающую среду.



А

Б

В

А - 100 – литровая бочка заполнена на 80 % сухой ИОС, Б - бочка с ИОС и добавленной водой, закрытая крышкой, В - бочка через 2 часа после закрытия крышки

Рисунок 10.1 - Поведение ИОС в бочке при увеличении влажности

Для измерения давления набухания высушенной смолы при контакте с водой была изготовлена лабораторная установка, состоящая из металлических цилиндра, поршня и штока. Внешний вид установки представлен на рисунке 10.2. Цилиндр поместили на весы так, чтобы шток упирался в планку, которая была жестко связана с весами металлической скобой. При добавлении воды в цилиндр ИОС начинала набухать и давить на поршень со штоком. Это усилие измеряли весами. Сверху подливали воду так, чтобы уровень воды в цилиндре всегда был выше уровня поршня. Измерение проводили до прекращения изменения веса.



Рисунок 10.2 - Внешний вид установки для измерения давления набухания

Для ИОС с влажностью 20 масс. % давление набухания составило 0,57 МПа, а для ИОС с влажностью 7 масс. % - 1,56 МПа. Такую величину давления набухания не способен выдержать ни один из известных контейнеров [213].

Проведенные эксперименты указывают на следующие недостатки процесса сушки:

- низкая производительность;
- при попадании воды в упаковку с осушенной ИОС через неплотности возможно набухание ИОС и нарушение целостности упаковки, что противоречит требованиям нормативных документов [111-118, 214].

Обезвоживание ИОС проводили с помощью вакуумных фильтров и непосредственно в контейнере, который являлся прототипом контейнера для захоронения ИОС (см. рисунок 10.3). Для обезвоживания ИОС использовали метод вакуумной обработки. Пробы смолы помещали на фильтр «белая лента» в воронку Бюхнера, соединенную с колбой Бунзена. Колбу Бунзена подключали к вакуумному насосу. Обезвоживание ИОС производили с помощью вакуумного насоса в течение пяти минут после прекращения падения капель жидкости из воронки.

В выбранных условиях была получена ИОС, в которой свободная жидкость отсутствовала. «Свободная (несвязанная, гравитационная) жидкость – жидкость, содержащаяся в веществе, не подверженная действию молекулярных сил, связывающих жидкость с поверхностью частиц, способная к перемещению в капельножидком состоянии под действием сил тяжести, а также сил поверхностного натяжения».



Рисунок 10.3 – Внешний вид прототипа контейнера при обезвоживании ИОС

При исследовании процесса включения ИОС в матричные материалы [191 – 196] использовали гидравлические вяжущие (портландцемент М – 400, М- 500) и полимерные связующие (эпоксидные смолы, производимые в России). В матричный материал включали свежие ИОС (катионит и анионит марки Dowex) и реальные отработавшие ИОС Курской и Смоленской АЭС (см. рисунок 10.4). Компаунд на основе ИОС и полимерных связующих получали смешением и пропиткой. В лабораторных условиях определяли свойства полученных образцов на соответствие требованиям [168] по прочности при сжатии, скорости выщелачивания, устойчивости к термическим циклам, водостойкости и радиационной стойкости.

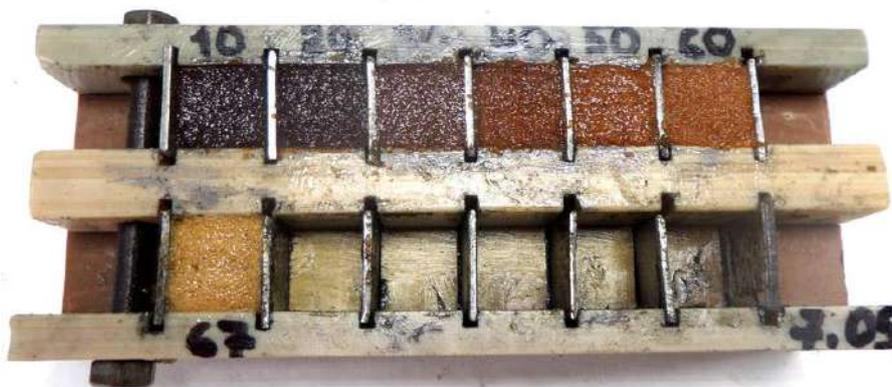


Рисунок 10.4 – Формы для отверждения ИОС

В ходе экспериментов установили, что регламентированным требованиям соответствуют цементный компаунд с содержанием влажной ИОС не более 10 % масс. и полимерный компаунд с содержанием влажной

ИОС до 65 % масс. При этом после цементирования объем отвержденного продукта увеличился примерно в 4 раза по сравнению с объемом исходной отверждаемой ИОС, а при включении в полимерное связующее объем по сравнению с исходным не изменился.

Пропитку обезвоженной ИОС полимерными связующими осуществляли непосредственно в контейнере, являющимся прототипом контейнера для захоронения (см. рисунок 10.5), и на лабораторной установке. Для пропитки ИОС полимерным связующим обезвоженную ИОС загружали в колонку с диаметром 20 – 50 мм высотой до 1,1 м (см. рисунок 10.6). Колонка, как и контейнер, была оборудована двумя перегородками в верхней и нижней частях. Перегородки проницаемы для воды, воздуха и полимерного связующего и непроницаемы для ИОС.

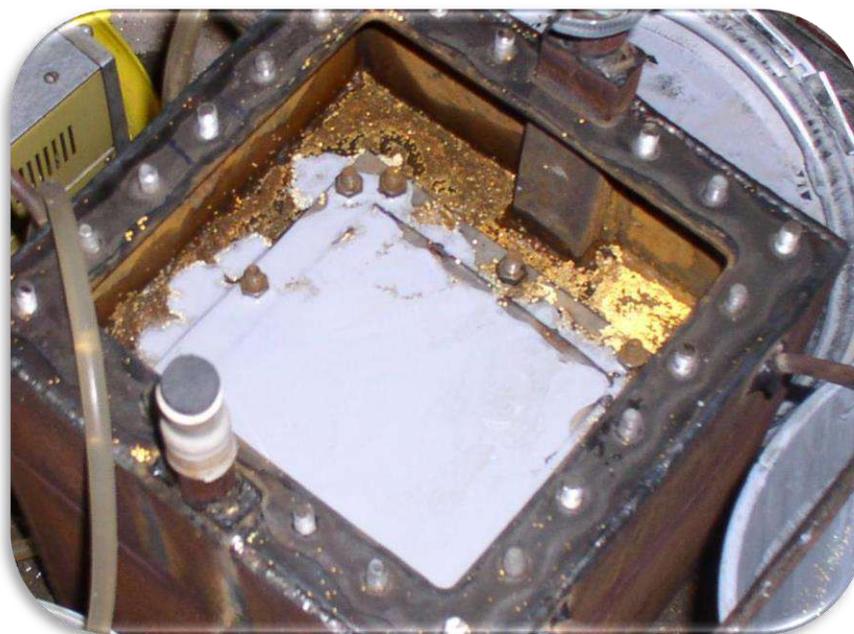


Рисунок 10.5 – Внешний контейнера с ИОС, пропитанной полимерным связующим



Рисунок 10.6 – Внешний вид лабораторной установки для пропитки ИОС

Результаты пропитки представлены в таблице 10.1.

Таблица 10.1 - Результаты экспериментов по пропитке ИОС полимерным связующим на основе эпоксидной смолы ЭТАЛ-247 и отвердителя ЭТАЛ-45М на лабораторной установке

Состав полимерного связующего	Высота пропитки, см	Максимальное давление пропитки, ати	Время пропитки, мин
Без модификации	92	0,2	60
Образец ОК	110	0,11	35
Образец SL	110	0,17	61
Образец № 2	110	0,2	82
Образец № 3	110	0,2	60

При использовании всех перечисленных составов был получен полимерный компаунд, который отвердел через 17 часов. Прочность на сжатие всех полученных компаундов через семь суток твердения превысила 20 МПа. Таким образом, наиболее пригодной композицией для пропитки ИОС является состав (образец ОК), который характеризуется наименьшей

величиной давления пропитки и времени пропитки, а следовательно, наименьшей вязкостью. Данный состав может быть рекомендован для опытно-промышленных испытаний установки по кондиционированию ИОС в контейнерах типа КМЗ и НЗК-150-1,5П со вставкой.

Для исследования процесса пиролиза использовали свежие ИОС (катионит и анионит марки Dowex) и реальную отработавшую ИОС Курской АЭС. Эксперименты по пиролизу проводили в муфельной печи. Удельная активность ИОС составляла $3,2 \times 10^7$ Бк/кг по ^{137}Cs и $7,2 \times 10^5$ Бк/кг по ^{60}Co . В результате пиролиза объем ИОС увеличился в 1,1 – 1,5 раза, при этом коэффициент сокращения массы составил 4,06. Унос ^{137}Cs равнялся – 3 – 5 %. После измельчения продукта пиролиза (кека) коэффициент сокращения объема равнялся около 3,5.

Проведенные эксперименты указывают на следующие недостатки процесса пиролиза:

- увеличение объема конечного продукта;
- необходимость обработки конечного продукта для уменьшения объема;
- унос радионуклидов;
- высокая удельная активность кека, что предъявляет дополнительные требования к контейнеру для захоронения.

Кроме того, необходимо учитывать, что при пиролизе ИОС в промышленных условиях будет происходить образование агрессивных газов (оксиды азота, серы, хлористый водород), воздействие которых приводит к коррозии оборудования. Также будут образовываться вторичные ЖРО в виде отработавших растворов системы газоочистки.

Растворение ионитов отдельно и совместно проводили при температуре 80 – 100 °С и рН = 2 – 3. В качестве окислителя использовали 50 % раствор пероксида водорода, а в качестве катализатора – раствор Fe^{+2} (50 мг/дм³). В ходе растворения смолы периодически отбирали пробы раствора для определения рН и оптической плотности фильтрата. Процесс

растворения смол при постоянной подаче пероксида водорода проводили до достижения постоянной оптической плотности фильтрата отбираемой пробы.

Как показали эксперименты, проведенные в лабораторных условиях и на стендовой установке, пероксидное окисление позволяет практически полностью растворить катионит, но для анионита доля нерастворенного остатка составляет до 30 %.

Процесс СКВО ИОС изучали на установке, позволяющей проводить следующие технологические операции:

- измельчение частиц ИОС до размера < 100 мкм;
- добавление раствора щелочи для последующей нейтрализации образующихся при окислении агрессивных газов;
- непрерывную подачу подогретых пульпы измельченной ИОС и сжатого воздуха в реактор, находящийся при температуре 500 °С и давлении $23 - 25$ МПа;
- окисление ИОС в реакторе;
- охлаждение и конденсацию образующейся при окислении ИОС парогазовой смеси;
- разделение образующихся газов и жидкости в сепараторе;
- очистку отходящих газов от радионуклидов и агрессивных газов.

Данная технология позволяет окислить пульпы ИОС с получением раствора, который может быть кондиционирован двумя способами:

– на установке ионоселективной очистки совместно с другими ЖРО. При этом значительно будет сокращен объем конечного продукта за счет селективного извлечения радионуклидов с получением кондиционированных РАО и нерадиоактивных солей.

– включен в цементный компаунд после предварительного упаривания. При этом значительно будет сокращен объем конечного продукта за счет большего наполнения цементного компаунда по солям, чем по ИОС.

Степень окисления ИОС, рассчитанная по изменению ХПК, составила 96 %. Конечный продукт представлял собой практически прозрачный раствор желтоватого цвета без взвесей. Проведенные испытания показали работоспособность технологии СКВО, позволили определить основные технологические параметры. В ходе испытаний установлено, что выброс вредных химических веществ после сепаратора практически отсутствует. Т.е. требования к системе газоочистки являются минимальными в отличие от других термических процессов переработки ИОС (сжигание, пиролиз, плазменное сжигание и др.). В процессе СКВО катионита основным вредным газообразным продуктом является сернистый ангидрид. Как показали испытания, при СКВО катионита с добавлением раствора щелочи сернистый ангидрид практически на 100 % переходит в конденсат и проблемы его улавливания в системе газоочистки не существует.

Однако, следует отметить, данная технология СКВО имеет три существенных недостатка:

- высокое энергопотребление. Так, при установленной мощности 58 кВт производительность установки по влажной ИОС составила 1 – 2 кг/ч.
- в результате переработки объем вторичных отходов увеличивается в 5 – 10 раз, так как на переработку направляют пульпу ИОС с $t/ж = 1 / 5 - 1/10$.
- продукт переработки является не кондиционированным и требуется дополнительная обработка.

Для исследования процесса дезактивации использовали реальные отработавшие ИОС Курской АЭС [204]. В качестве дезактивирующих реагентов применяли растворы солей и минеральных кислот. Дезактивацию проводили в контуре: емкость с дезраствором – насос – колонка с ферроцианидным сорбентом - емкость с дезраствором. Линейная скорость фильтрации дезактивирующего реагента через ИОС составляла 1 м/ч. Время дезактивации 12 – 48 часов. Эксперименты по отмывке ИОС Курской АЭС не дали положительных результатов. Коэффициент дезактивации составил:

по ^{137}Cs — 10 -50

по ^{60}Co - – 2 – 4.

Суммарный < 10

Таким образом, невозможно провести дезактивацию до перевода ИОС в разряд промышленных отходов. В лучшем случае можно перевести ИОС из 3 класса РАО для захоронения в класс 4.

В результате кондиционирования ИОС перечисленными выше способами были получены следующие конечные продукты:

- неотвержденные образцы (ИОС после сушки, продукт пиролиза ИОС);
- отвержденные образцы (полимерный компаунд на основе ИОС).

Механическую прочность на сжатие отвержденных образцов измеряли с использованием разрывной машины ИР-5047-50С.

Устойчивость к термическим циклам (морозостойкость) отвержденных образцов определяли с помощью климатической камеры МК-53 после 30 циклов замораживания – оттаивания от минус 40 °С до плюс 40 °С.

При определении водостойкости отвержденные образцы выдерживали в воде в течение 90 суток, а затем определяли их прочность на сжатие.

Определение радиационной стойкости отвержденных образцов полимерного компаунда на основе ИОС проводили путем их облучения до величины суммарной поглощенной дозы 10^4 и 10^6 Гр. Радиационную стойкость образцов оценивали по изменению их прочности на сжатие и водоустойчивости в результате облучения.

Определение водоустойчивости (скорости выщелачивания Cs^{137}) из отвержденных образцов полимерного компаунда на основе ИОС проводили согласно ГОСТ Р 52126.

Для определения скорости выщелачивания неотвержденных образцов (ИОС после сушки, продукт пиролиза ИОС) их помещали в стакан на 50 см³, заполняя его на 90 %. Стакан с РАО устанавливали в стакан на 200 см³ и заполняли оба стакана водой так, чтобы уровень воды был 1 см выше

верхнего края стакана на 50 см^3 . Открытую поверхность образца принимали равной площади сечения стакана на 50 см^3 .

Поскольку сухая ИОС является неотвержденным продуктом, определяли только водоустойчивость ИОС. В качестве среды для определения скорости выщелачивания использовали дистиллированную воду и раствор хлористого натрия (5 г/дм^3), имитирующий подземные воды.

Скорость выщелачивания ^{137}Cs из сухой ИОС Курской АЭС в дистиллированной воде на 28 сутки составила $2,7 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$, а в растворе хлористого натрия – $2,6 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$.

Высокая скорость выщелачивания в растворе хлористого натрия, по – видимому, объясняется ионообменными свойствами ИОС.

Скорость выщелачивания ^{137}Cs из кека ИОС Курской АЭС в дистиллированной воде на 28 сутки составила $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$, а в растворе хлористого натрия – $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$.

Высокая скорость выщелачивания в растворе хлористого натрия, по – видимому, объясняется низкими адсорбционными характеристиками пиролизата по отношению к цезию.

Проведем сравнение опробованных нами технологий переработки ИОС по следующим критериям оценки:

- соответствие требованиям нормативных документов;
- удельная активность ИОС и наличие сертифицированной упаковки;
- производительность установки;
- референтность;
- минимальная стоимость обращения.

К нормативным документам, определяющим требования по обращению с ИОС, кроме НРБ-99/2009 и ОСПОРБ-99/2010, следует отнести НП-019 – 2015 и НП - 093 – 2014. Проанализируем требования к содержимому упаковки. Согласно НП – 019 – 2015 ИОС относятся к категории ЖРО. ЖРО должны быть отверждены методами остекловывания, цементирования,

битумирования или включены в полимерный компаунд. Также допускается использование других технологий. При этом содержание жидкости в упаковке РАО не должно превышать 3 %. Согласно НП – 019 – 2000, кондиционирование ЖРО должно включать в себя одну из следующих операций или их совокупность:

- размещение ЖРО в контейнере;
- отверждение ЖРО и размещение отвержденных ЖРО в контейнере;
- размещение упаковки ЖРО в дополнительном контейнере.

Согласно требованиям НП – 093 - 2014, РАО должны захоранивать в структурно-стабильной форме, то есть сохранять в условиях захоронения свои физические размеры, структуру и механические свойства. Захоронение обезвоженных ионообменных смол без включения в формообразующую матрицу допускается, если упаковка соответствует установленным требованиям и критериям приемлемости для захоронения в определенном ПЗРО (п. 29). При этом содержание свободной жидкости в захораниваемой ИОС не должно превышать 3 % от массы радиоактивного содержимого в упаковке РАО.

Этому параметру соответствуют: обезвоживание, сушка, пиролиз и другие термические процессы.

НП - 019 и НП – 093 формируют, в общем, одинаковые требования к упаковке с ИОС для захоронения. Это неприемлемое распространение радионуклидов в окружающую среду и сохранение целостности упаковки. Мощность дозы излучения (МЭД) вплотную от упаковки с РАО 3 класса для захоронения по НП – 093 не должна превышать 10 мГр/ч.

Таким образом, из рассмотренных технологий переработки ИОС только сушка не соответствует требованиям НП, т.к. в процессе хранения (захоронения) сухой ИОС происходит нарушение целостности упаковки. Так в соответствии с ГОСТом Р 51824-2001 [220] конструкция контейнера НЗК обеспечивает герметичность соединений при внутреннем гидравлическом

давлении до 75 кПа. При набухании сухой ИОС в процессе хранения создаваемое давление многократно превосходит указанную величину. Следовательно, упаковка типа НЗК не может обеспечить соответствие критериям приемлемости при захоронении ИОС после сушки.

Удельная активность перерабатываемых ИОС определяет выбор упаковки для конечного продукта. Удельная активность накопленных на АЭС России ИОС находится в интервале $10^6 - 10^8$ Бк/кг, причем, доминирующими, дозообразующими радионуклидами являются цезий - 137 и кобальт - 60. Примем, что доля цезия - 137 кобальта - 60 в ИОС составляет по 50 %. В настоящее время сертифицированы для захоронения контейнеры: КМЗ и НЗК - 150 - 1.5 П. Максимальная удельная активность ИОС, при которой на поверхности контейнера МЭД не превысит 10 мГр/ч исходя из расчета по программе Microshield, USA, составит, Бк/кг:

Для контейнера КМЗ - $1,6 \cdot 10^7$;

Для НЗК - $1,1 \cdot 10^8$.

При использовании технологий переработки ИОС, предполагающих сокращение объема, указанные выше значения максимальной удельной активности будут превышены. Следовательно, технологии переработки ИОС, предполагающие сокращение объема, не могут быть использованы из-за отсутствия сертифицированной упаковки для ее размещения.

Создание и сертификация усовершенствованных упаковок для ИОС с более высокой удельной активностью приведет к увеличению затрат на их производство и, соответственно, увеличению затрат на кондиционирование единицы объема ИОС. Например, стоимость фильтра-контейнера, предназначенного для размещения отработавшего сорбента на Кольской АЭС с удельной активностью $10^9 - 10^{10}$ Бк/кг, составляет 3 млн. руб. при объеме сорбента 120 л.

Таким образом, исходя из удельной активности ИОС и наличия сертифицированной упаковки, для переработки ИОС могут быть использованы обезвоживание, сушка, цементирование и включение в

полимерное связующее, при применении которых увеличения удельной активности ИОС не происходит.

Из-за большого объема накопленных на российских АЭС отработанных ИОС при выборе технологии их переработки значительную роль играет производительность установок, на которых они реализуются. Если на каждой АЭС накоплено в среднем 3000 м³ ИОС, то, чтобы переработать их в течение 10 лет, средняя производительность установки для переработки ИОС должна составлять, м³/ч:

$$\frac{3000}{10 \times 2000} = 0,15$$

где 3000 - количество накопленных ИОС на каждой АЭС, м³;

10 - срок переработки накопленного объема ИОС, лет;

2000 - продолжительность работы установки, часов в год.

Т.е. для АЭС с реакторами РБМК, где накоплено большее количество ИОС, производительность должна быть не менее 0,3 м³/ч, а АЭС с реакторами ВВЭР – не менее 0,1 м³/ч.

Такую производительность могут иметь только установки обезвоживания, включения в полимерное связующее и цементирования. Установка сушки и другие термические установки не способны обеспечить такую высокую производительность. Так, установка термической деструкции, разработанная во ФГУП «Красная звезда», имеет производительность 0,03 м³/ч, а установка сушки, разработанная в АО «Атомэнергопроект» (АЭП) - 0,02 м³/ч.

Важным условием внедрения технологии на объектах атомной энергетики является референтность установки для переработки ИОС. В настоящее время в России нет промышленной установки для переработки ИОС. В опытном масштабе на реальных и свежих ИОС опробованы следующие технологии: обезвоживание (ФГУП «РАДОН»); сушка (ФГУП «Красная звезда», АО АЭП); включение в полимерное связующее (ФГУП

«РАДОН», НИКИМТ- Атомстрой); цементирование (ФГУП «РАДОН»), частичная термодеструкция (Красная Звезда), СКВО (ФГУП «РАДОН», ФЦ ЯРБ, ВНИИАЭС).

Если считать опытную отработку технологии достаточной для референции, то указанные технологии могут быть использованы для переработки ИОС на АЭС.

Результаты проведенного сравнения технологий переработки ИОС по указанным выше критериям приведены в таблице 10.2.

Таблица 10.2 - Сравнение технологий кондиционирования радиоактивных отработавших ИОС

Тип технологии	Критерии оценки				Предложение по использованию
	Соответствие требованиям нормативных документов	Наличие сертифицированной упаковки	Производительность более 0,1 м ³ /ч	Референтность	
Обезвоживание	+	+	+	+	+
Сушка	-	+	-	+	-
Цементирование	+	+	+	+	+
Включение в полимерное связующее	+	+	+	+	+
Пиролиз	+	-	-	-	-
Термодеструкция	+	-	-	+	-
СКВО	+	-	-	+	-
Дезактивация	+	+	-	-	-

Как видно, выбранным критериям оценки соответствуют только три технологии:

- обезвоживание;

- включение в полимерное связующее;
- цементирование.

Предварительный экономический анализ приемлемых технологий показывает, что при использовании в качестве контейнера для кондиционированной ИОС - КМЗ и стоимости захоронения 40 тыс. руб./м³ (РАО 4 класса), производительности установки 0,2 м³/ч по ИОС, стоимость обращения составит, тыс. руб./м³ при:

- обезвоживании -160;
- обезвоживании и включении в полимерное связующее – 413;
- цементировании -507;

НП - 093 – 2015 хотя и допускает захоронение неотвержденных РАО 3 класса, к которым относятся обезвоженные ИОС, но с оговоркой. РАО, направляемые на захоронение, должны соответствовать критериям приемлемости в определенном ПЗРО. А в нем обязательным критерием приемлемости может являться необходимость отверждения РАО, как это имеет место в губе Сайда, где требуется отверждать ИОС перед сдачей на хранение.

Поэтому, несмотря на очевидную экономическую выгоду использования обезвоживания ИОС, необходимо создавать опытно – промышленные установки включения ИОС в матричный материал и обезвоживания с целью последующего внедрения промышленных установок на объектах атомной энергетики.

10.2 Испытание опытной установки кондиционирования ИОС

Обезвоживание и включение ИОС в полимерное связующее в промышленных условиях предполагается проводить в контейнере типа КМЗ и НЗК-150-1,5П с металлической вставкой. Принципиальная схема этого процесса представлена на рисунке 10.7.

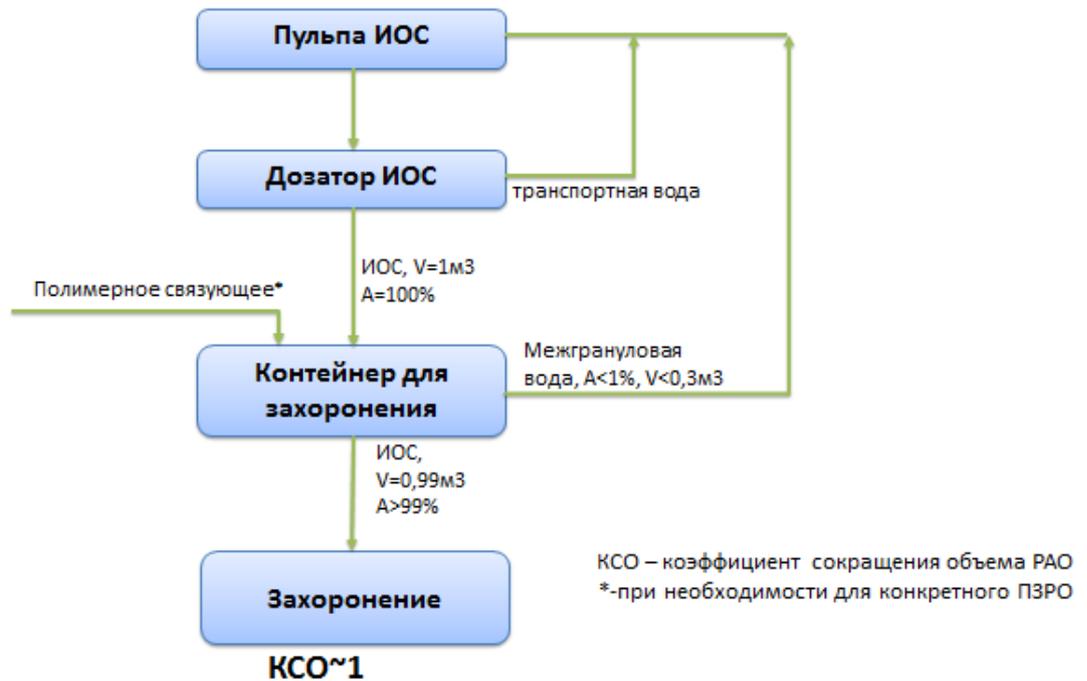


Рисунок 10.7 - Принципиальная схема обезвоживания и включения ИОС в полимерное связующее

Пульпу ИОС из емкости хранения транспортируют в дозатор ИОС, в котором происходит сгущение пульпы за счет разности плотностей воды и ИОС. Сгущенную пульпу ИОС направляют в контейнер.

Контейнер типа КМЗ представляет собой доработанный контейнер КМЗ – РАДОН, конструкция которого отличается наличием смесителя полимерного связующего, дополнительных патрубков, двух перегородок в донной и верхней частях контейнера. Перегородки состоят из перфорированного листа и сетки проницаемой для воды, воздуха и непроницаемой для ИОС. Размер ячейки сетки 100 мкм. Верхняя перегородка служит для удержания ИОС в контейнере при подаче полимерного связующего, а донная – для удаления межгрануловой воды из ИОС и равномерного распределения полимерного связующего по сечению контейнера. Смеситель представляет собой двухтрубную конструкцию (Ду=50 мм), объединенную в один коллектор, с двумя штуцерами КЛАМП для соединения с трубопроводами подачи полимерного связующего – смолы и отвердителя. Смеситель заполнен насадкой (кольца Рашига). Высота слоя

насадки до 600 мм. Рабочий объем – 3,1 м³. Контейнер оборудован штуцерами для:

- подвода пульпы ИОС;
- отвода свободной жидкости из контейнера;
- подачи эпоксидной смолы;
- подачи отвердителя;
- двух датчиков уровня;
- отвода газов в грязную сдувку.

Вставка в контейнер НЗК-150-1,5П имеет аналогичную конструкцию. Рабочий объем вставки составляет 1,1 м³.

Расстояние между перегородками в контейнере типа КМЗ составляет 110 см, а во вставке в контейнер НЗК-150-1,5П – 80 см.

Для отработки технологии обезвоживания и включения ИОС в полимерный материал в ФГУП «РАДОН» была разработана, изготовлена и испытана на реальных ИОС опытная установка. Установка включала оборудование как, имеющееся на АЭС (емкость для хранения, монжус для транспортирования ЖРО), так и оборудование, необходимое для кондиционирования ИОС (рисунок 10.8). Пульпу ИОС из бака для хранения 1 ($V=5$ м³) с помощью монжуса 2 ($V=1,2$ м³) подают в дозатор 3 ($V=1,3$ м³). При этом происходит сгущение пульпы за счет разницы в плотностях ИОС и транспортной воды. Переливная труба дозатора (нижний боковой трубопровод) служит для дозирования ИОС в контейнер. После заполнения дозатора пульпой через некоторое время производят слив избытка пульпы ИОС из дозатора через переливную трубу. Затем из дозатора ИОС самотеком направляют в контейнер 4 типа КМЗ - РАДОН. Повторяют выше перечисленные операции до заполнения контейнера, которое определяют с помощью датчика уровня, расположенного в контейнере. Контейнер для обезвоживания и включения ИОС в полимерное связующее оборудован двумя перегородками в донной и верхней частях контейнера.

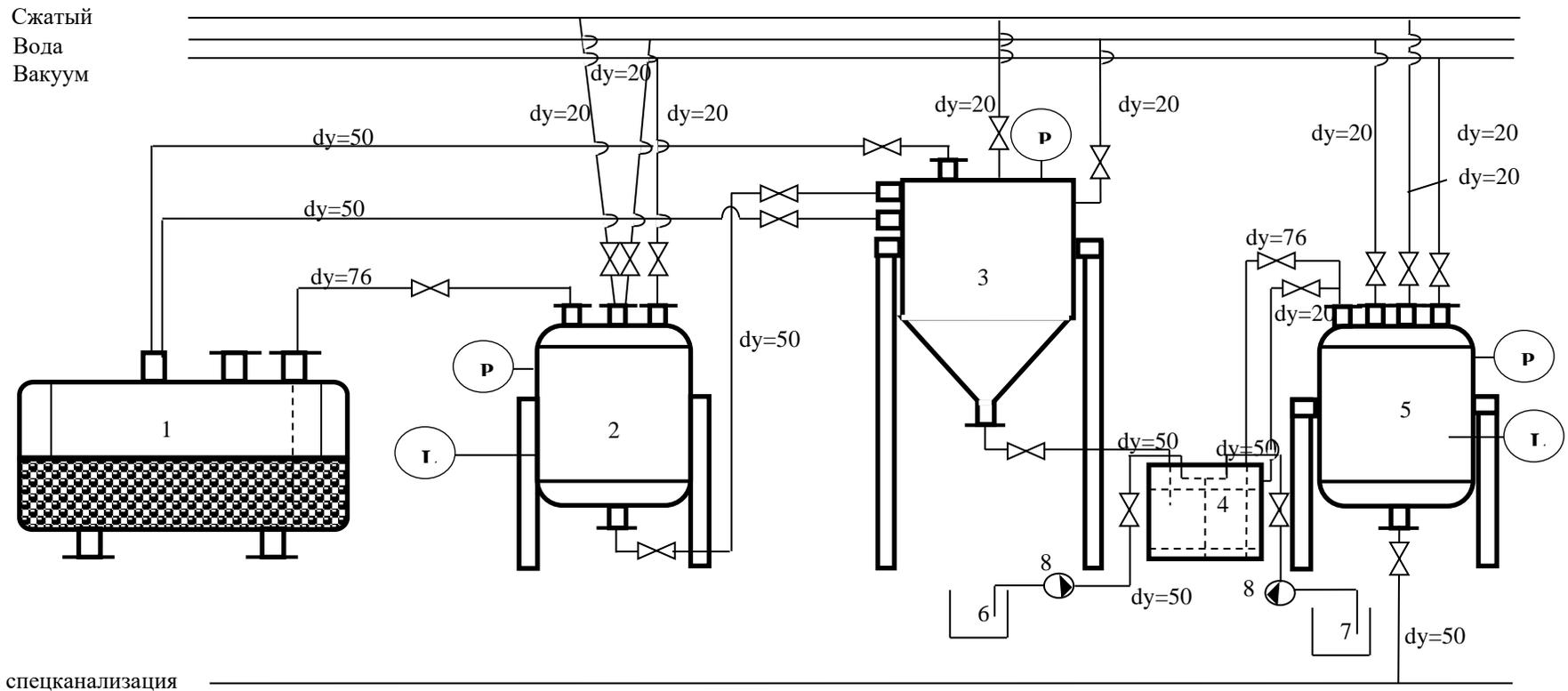


Рисунок 10.8 - Схема пневмогидравлическая опытной установки кондиционирования ИОС:
 1 — бак с ИОС, 2 — монжус, 3 — дозатор, 4 — контейнер, 5 — монжус, 6 — емкость для полимерного связующего, 7 — емкость для отвердителя, 8 — насос перистальтический

После заполнения контейнера ИОС производят обезвоживание смолы в контейнере с помощью вакуума, создаваемого монжусом 5, через трубу, находящуюся ниже донной перегородки контейнера. Вода из монжуса 5 направляется либо в емкость 1, либо в спецканализацию. После завершения обезвоживания ИОС производят пропитку полимерным связующим ИОС в контейнере. Для этого насосами-дозаторами 8 с определенным расходом закачивают полимерную смолу из емкости 6 ($V=0,2 \text{ м}^3$) и отвердитель из емкости 7 ($V=0,2 \text{ м}^3$) через два дополнительных штуцера трубного смесителя, находящегося в контейнере. Смеситель представляет собой трубу ($D_{\text{у}}=60 \text{ мм}$) с двумя штуцерами, заполненную насадкой. Высота слоя насадки до 400 мм. Равномерность пропитки ИОС в контейнере полимерным связующим обеспечивается расходом подачи компонентов полимерного связующего, конструкцией нижнего пояса контейнера и донной перегородки. Заполнение контейнера полимерным связующим производят до появления жидкости в незаглушенном отверстии крышки контейнера. После этого контейнер направляют в зону выдержки для отверждения полимерного связующего и на последующее хранение.

Испытание установки по обезвоживанию ИОС проводили на отработавших катионите и анионите, выгруженных из системы водоочистки зд. №14 ФГУП «РАДОН» (см. таблица 10.3).

Таблица 10.3 - Результаты анализа ИОС

Тип ИОС	Удельная активность, Бк/кг				
	$\Sigma\alpha$	$\Sigma\beta$	^{137}Cs	^{60}Co	^{57}Co
Анионит	$3,0 \times 10^4$	$1,1 \times 10^4$	$2,2 \times 10^1$	5,6	$4,0 \times 10^4$
Катионит	$9,7 \times 10^3$	$4,0 \times 10^5$	$1,3 \times 10^5$	$7,8 \times 10^2$	$6,4 \times 10^5$

Из-за низкой удельной активности ИОС и для наглядности испытание проводили со снятой крышкой на контейнере в следующей последовательности. Пульпу ИОС из системы водоочистки транспортировали в бак 1 и добавили техническую воду для придания пульпе

«текучести» для транспортирования ($t/ж = 1/1 \div 1/2$). После этого проводили следующие технологические операции:

1)заполнение монжуса 2 пульпой из бака 1 за счет вакуума, создаваемого в монжусе 2;

2)заполнение дозатора 3 пульпой из монжуса 2 за счет давления, создаваемого в монжусе 2;

3)заполнение контейнера 4 пульпой из дозатора 3 самотеком;

4)обезвоживание смолы в контейнере 4 за счет вакуума, создаваемого в монжусе 5;

5)слив транспортной и межпоровой воды из монжуса 5 в спецканализацию или бак 1.

Объем каждой порции пульпы ИОС составлял от 0,4 до 1,2 м³. Процесс заполнения контейнера пульпой ИОС и ее обезвоживание представлены на рисунке 10.9.





Рисунок 10.9 - Заполнение контейнера пульпой и обезвоживание ИОС

Как видно, по мере заполнения контейнера наблюдалась некоторая неравномерность заполнения обезвоженной ИОС. Имел место уклон ИОС от стенки контейнера, у которой производили заполнение, к противоположной стенке. Поэтому заполнение контейнера пульпой ИОС от 80 до 100% проводили при механической вибрации контейнера с помощью внешнего вибратора. Это позволило получить практически равномерное распределение обезвоженной ИОС в контейнере. Степень заполнения контейнера пульпой ИОС контролировали визуально и с помощью датчиков уровня.

В процессе заполнения контейнера после обезвоживания проводили отбор проб ИОС для определения содержания свободной жидкости. Продолжительность отдельных технологических операций по обезвоживанию ИОС в контейнере представлена в таблице 10.4.

Таблица 10.4 - Продолжительность технологических операций при обезвоживании ИОС

Технологическая операция	Продолжительность в цикле, мин			
	1	2	3	4
1 Заполнение монжуса 2	2	3,7	3,5	2,0
2 Заполнение дозатора 3	25*	5,0	4,0	2,0
3 Заполнение контейнера 4	4	6	8,3	2,0
4 Обезвоживание ИОС в контейнере	2	2	6	2,0
Общее время цикла	33	17	22	8

Продолжение таблицы 10.4

Технологическая операция	Продолжительность в цикле, мин			
	1	2	3	4
Объем обезвоженной ИОС, м ³	0,4	0,84	1,2	0,4
Производительность, м ³ /ч	0,73	3,0	3,3	3,0

* перегиб трубопровода между монжусом 2 и дозатором 3

Определение свободной жидкости проводили следующим образом. Отбирали мерный объем (200 мл) обезвоженной ИОС из контейнера и количественно переносили в коническую воронку или воронку Бюхнера с колбой Бунзена. В качестве фильтрующей перегородки использовали фильтровальную бумагу «белая лента». При определении свободной жидкости в воронке Бюхнера колбу Бунзена вакуумировали с течение 5-10 минут. При определении свободной жидкости в конической воронке ее устанавливали в мерный цилиндр и наблюдали за накоплением жидкости в течение 30 минут.

В процессе заполнения контейнера и обезвоживания отбор проб ИОС провели 4 раза (после каждого цикла). Свободная жидкость в пробах не обнаружена.

Испытания по обезвоживанию и пропитке ИОС в контейнере с помощью полимерного связующего проводили на смеси эпоксидного компаунда КДА и отвердителя ЭТАЛ-45М, которые были выбраны в ходе лабораторных экспериментов и испытания экспериментальной установки с объемом контейнера ~ 30 литров.

На первом этапе провели заполнение контейнера со снятой крышкой пульпой ИОС и ее обезвоживание. При общей высоте контейнера между перегородками 110 мм после заполнения контейнера ИОС и ее обезвоживания уровень смолы составил 102 мм.

Установили расходы подачи компонентов полимерного связующего КДА/ЭТАЛ-45М в объемном соотношении 2/1. Расход КДА (максимальный)

составил 1000 л/ч, ЭТАЛ-45М —500 л/ч. Для подачи КДА использовали насос НП-25, ЭТАЛ-45М — НП-25 с преобразователем частоты.

После этого приступили к пропитке обезвоженной ИОС в контейнере (рисунок 10.10). После включения насосов давление на входе в контейнер через несколько минут установилось на значении 0,08 МПа. В течение 45 минут процесс подачи компонентов был устойчивым. Давление на входе в контейнер не изменялось. Через 45 минут полимерное связующее показалось над верхней перегородкой, и работу насосов остановили. Контейнер был оставлен для отверждения эпоксидного компаунда. Расчетное содержание ИОС в полимерном компаунде составило 60% масс.

Через штуцер подачи пульпы ИОС в контейнер были отобраны пробы компаунда со дна, с середины и верхней части контейнера для определения скорости выщелачивания радионуклидов и прочности при сжатии. После выдержки в течение 28 суток прочность при сжатии для всех отобранных образцов превысила 50 МПа, а скорость выщелачивания по ^{137}Cs была менее 10^{-4} г/см²·сут.



Рисунок 10.10 - Пропитка ИОС в контейнере КМЗ полимерным связующим

Через 16 часов после завершения пропитки полимерный компаунд в контейнере был твердым и не продавливался острыми предметами.

Проведенные испытания показали:

- работоспособность технологии кондиционирования ИОС непосредственно в контейнере и возможность приведения ИОС к критериям приемлемости для захоронения РАО 4 класса;
- производительность установки по обезвоживанию ИОС составила $\sim 3 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- производительность установки по обезвоживанию ИОС и включению в полимерное связующее составила $\sim 0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$;
- необходимость в доработке некоторых конструктивных решений, обеспечивающих:
 - вибрацию контейнера при заполнении пульпой ИОС для равномерного распределения по сечению контейнера;
 - наличие быстросъемных соединений на контейнере для подводимых сред (пульпа ИОС, вакуум и др.) для снижения дозовой нагрузки на персонал.

10.3 Разработка и испытание опытно-промышленной установки

В дальнейшем была разработана рабочая документация на опытно-промышленную установку кондиционирования ИОС непосредственно в контейнере методами обезвоживания и включения в полимерное связующее. Разработка направлена на создание передвижной установки по переработке и кондиционированию ИОС на различных объектах атомной энергетики с производительностью до $800 \text{ м}^3/\text{год}$.

Установку в виде отдельных узлов транспортируют спецтранспортом на объекты Заказчика, монтируют на объекте, подключают к инженерным сетям, кондиционируют ИОС и вывозят контейнеры в место временного хранения с последующей передачей Национальному оператору.

Установка имеет следующие параметры:

упаковка для кондиционированной ИОС (в зависимости от удельной активности)	контейнер типа НЗК с металлической вставкой или контейнер КМЗ, дооборудованные двумя перегородками
производительность установки, м ³ /ч	не менее 0,4
содержание свободной жидкости в обезвоженной ИОС, масс. %	< 3
содержание ИОС в полимерном компаунде, масс. %	не менее 60
режим работы	периодический
давление в оборудовании, МПа	не более 0,1
разрежение в оборудовании, МПа	– 0,06, не более
класс безопасности	3Н

Установку подключают на объекте переработки ИОС к следующим инженерным системам:

- подачи ИОС;
- подачи сжатого воздуха;
- вакуума;
- подачи технической воды;
- подачи дезактивирующего раствора;
- грязной сдувке;
- спецканализации.

В состав опытно-промышленной установки входят следующие узлы и системы (рисунок 10.11).

- дозатор А1 — 1 шт., V=1,3 м³,
- контейнер А2;
- монжус А3, V=1,3 м³
- вибростол ВБ;
- поддон-фиксатор вибростола;

- площадка обслуживания;
- поддон сбора протечек;
- емкость для эпоксидной смолы *A5*, $V=0,5 \text{ м}^3$;
- емкость для отвердителя *A6*, $V=0,5 \text{ м}^3$;
- насос-дозатор НД — 2 шт.
- трубопроводы и арматура;
- система управления установкой.

Система управления обеспечивает следующие функции:

- контроль процесса;
- ручное управление электроприводом запорной арматуры;
- ручное включение/выключение насосов-дозаторов и преобразователей частоты к ним;
- ручное включение/выключение вибростола.
- видеоконтроль состояния пульпы ИОС в трубопроводе возврата ИОС из дозатора *A1* при его заполнении пульпой ИОС;
- видеоконтроль герметичности соединений штуцеров на контейнере;
- световую сигнализацию положения запорной арматуры и состояние насосов 7 и преобразователей частоты к ним;
- световую сигнализацию отсутствия разрежения в трубопроводах сдувки.

Система обеспечивает блокировки, исключающие нарушение технологического режима и разлив ЖРО.

Из приемной емкости (рисунок 10.11) с помощью монжуса, имеющих на объекте переработки, пульпу ИОС направляют в дозатор *A1* ($V=1,3 \text{ м}^3$). При заполнении дозатора пульпой ИОС избыток пульпы через верхний трубопровод возвращается в приемную емкость. При этом происходит сгущение пульпы за счет разности плотностей воды и ИОС, а также практически полностью удаляется транспортная вода, остается лишь межгрануловая. Контроль заполнения дозатора сгущенной пульпой

производят с помощью телекамеры, установленной на смотровом окне в трубопроводе отвода пульпы ИОС из заполненного дозатора в приемную емкость, и монитора, установленного на передней панели пульта управления. Дозатор считается заполненным сгущенной пульпой тогда, когда в трубопроводе отвода пульпы идет сплошной поток ИОС, а не воды.

Переливная труба дозатора служит для дозирования ИОС в контейнер. После заполнения дозатора пульпой производят слив избытка пульпы ИОС из дозатора через переливную трубу в приемную емкость. Затем из дозатора сгущенную пульпу ИОС направляют в контейнер **A2** (контейнер 1 типа КМЗ или контейнер 2 типа НЗК с металлической вставкой). Заполнение контейнера производят при периодической работе вибростола **BB**. Это необходимо для равномерного распределения по сечению контейнера пульпы ИОС.

После заполнения контейнера ИОС, которое определяют (контролируют) по датчику уровня пульпы в контейнере, производят обезвоживание смолы с помощью вакуума, создаваемого в монжусе **A3**. При этом транспортная и межгрануловая вода проходит через нижнюю перегородку, а ИОС остается на ней в контейнере. Завершение обезвоживания пульпы ИОС определяют по датчику давления монжуса **A3**. После удаления воды разрежение в монжусе резко падает до нуля.

Затем подают в контейнер полимерное связующее (эпоксидную смолу и отвердитель) из емкостей **A5** и **A6** до момента срабатывания наклонного датчика уровня полимерного связующего, расположенного на боковой стенке крышки контейнера. После чего контейнер с обезвоженной и кондиционированной ИОС с помощью вилочного погрузчика направляют на выходной контроль.

Воду из монжуса **A3** направляют либо в емкость, имеющуюся на объекте, либо в спецканализацию.

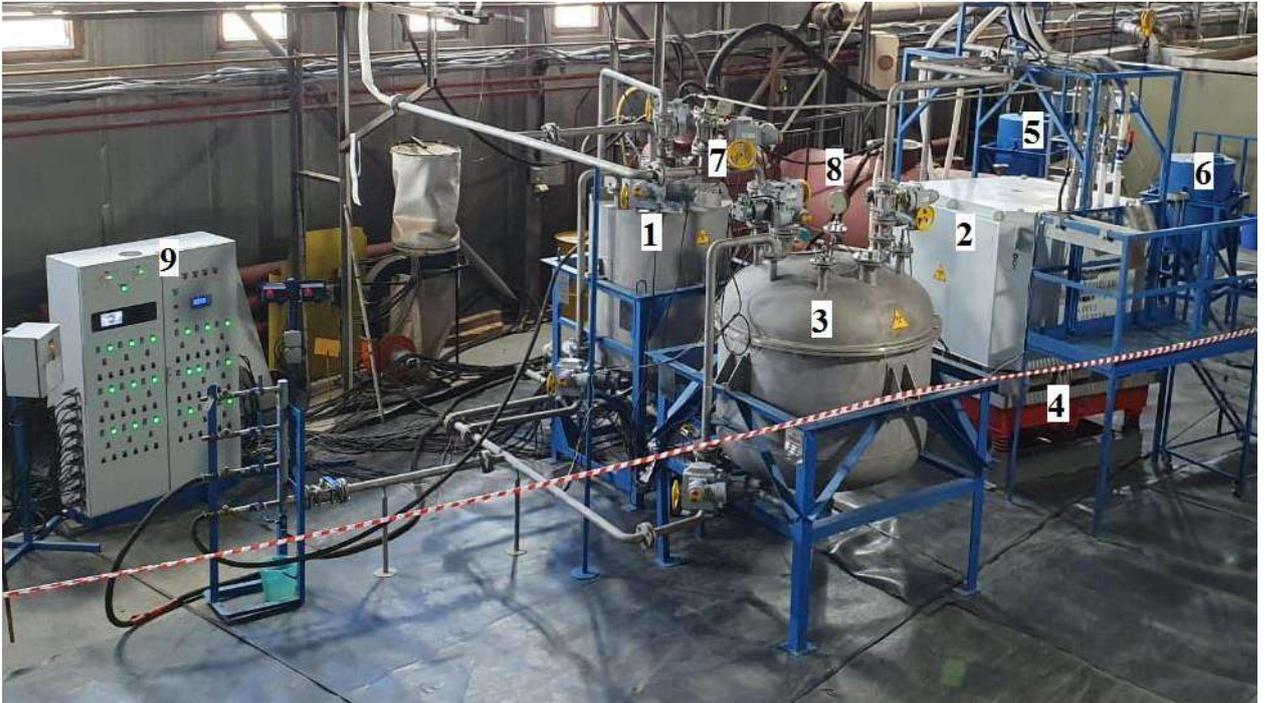
К каждой единице оборудования предусмотрен подвод технической воды и дезраствора для проведения дезактивации внутренних поверхностей,

контейнере для захоронения методом обезвоживания и включения в полимерное связующее.

Опытно-промышленная установка предназначена для кондиционирования ИОС с получением упаковок на основе контейнеров типа КМЗ, которые используют при удельной активности ИОС до 10^7 Бк/кг, и контейнеров НЗК-150-1,5П с металлической вставкой, которые используют при удельной активности ИОС до 10^8 Бк/кг.

Конструкция вставки для НЗК-150-1,5П отличается от конструкции контейнера типа КМЗ только габаритными размерами.

Внешний вид установки, ее основные узлы и системы представлены на рисунке 10.12.



1 – дозатор, 2 – контейнер, 3 – монжус, 4 – вибростол, 5 – емкость с эпоксидной смолой, 6 – емкость с отвердителем, 7 – монжус, 8 – емкость с ИОС, 9 – пульт управления

Рисунок 10.12 – Общий вид опытно-промышленной установки

Установка состоит из следующих основных элементов:

- дозатор (1) — 1 шт., $V=1,3 \text{ м}^3$,
- контейнер (2);
- монжус (3), $V=1,3 \text{ м}^3$

- вибростол (4);
- поддон-фиксатор вибростола;
- площадка обслуживания;
- поддон сбора протечек;
- емкость для эпоксидной смолы (5), $V=0,5 \text{ м}^3$;
- емкость для отвердителя (6), $V=0,5 \text{ м}^3$;
- насос-дозатор НД — 2 шт.
- трубопроводы и арматура;
- система управления установкой.

Система управления позволяет осуществлять контроль процесса с определением уровней и давлений в аппаратах, визуальный контроль сгущения пульпы и отсутствия протечек на контейнере с помощью телекамер, дистанционное открытие/закрытие запорной арматуры, включение насосов и регулирование их производительности.

Наличие блокировок исключает переполнение аппаратов установки, а также превышение давления в них.

Перед началом испытаний установка была доукомплектована приемной емкостью для ИОС (8), имеющейся на объекте переработки, и монжусом (7), который, как правило, также имеется на объекте переработки ИОС.

Испытания установки проводили на отработавшей ИОС из системы спецводоочистки ФГУП «РАДОН». Удельная активность ИОС составляла $2 \cdot 10^6$ Бк/кг, основные радионуклиды: ^{137}Cs и ^{57}Co .

После завершения пусконаладочных работ с использованием опытно-промышленной установки была проведена опытная переработка ИОС.

Для проведения опытной переработки была проведена выгрузка ИОС из шести колонн системы спецводоочистки здания № 14 НПК ФГУП «РАДОН» (станции очистки спецстоков). Три колонны были заполнены катионитом, три колонны – анионитом. Выгрузку осуществляли в 200-л бочки вручную после дренирования колонн. Всего было выгружено 39 бочек общим объемом около $7,5 \text{ м}^3$. Из бочек были отобраны пробы для

определения средней удельной активности катионита и анионита. Результаты анализа представлены в таблице 10.5.

Таблица 10.5 - Результаты анализа ИОС, выгруженных из колонн станции очистки спецстоков

Тип ИОС	Удельная активность, Бк/кг				
	$\Sigma\alpha$	$\Sigma\beta$	^{137}Cs	^{65}Zn	^{57}Co
Анионит	<900	$5,3 \cdot 10^3$	$3,3 \cdot 10^2$	$8,9 \cdot 10^2$	$1,1 \cdot 10^4$
Катионит	<900	$1,3 \cdot 10^6$	$1,0 \cdot 10^6$	< 100	$1,1 \cdot 10^4$

Бочки с ИОС транспортировали в здание № 113. ИОС в две порции перегрузили с помощью кантователя бочек в емкость 8. После этого приступили к переработке и кондиционированию ИОС в контейнере. В качестве контейнеров использовали контейнер 1 типа КМЗ (удельная активность ИОС до 10^7 Бк/кг) и контейнер 2 - НЗК со вставкой (удельная активность ИОС до 10^8 Бк/кг).

Кондиционирование ИОС

7,5 м³ ИОС было кондиционировано в одном контейнере типа КМЗ и двух контейнерах НЗК со вставкой. Внешний вид контейнера НЗК со вставкой показан на рис. 10.13. Для пропитки использовали смесь эпоксидной смолы ЭТАЛ-247 и отвердитель ЭТАЛ-45М производства АО «ЭНПЦ ЭПИТАЛ» в соотношении отвердитель/смола 1/2 и 0,5/0,75. Начальный расход эпоксидной смолы составлял – 1,5 м³/ч, а отвердителя – 0,75 м³/ч. При достижении давления на выходе из насосов 0,2 МПа расход компонентов полимерного связующего пропорционально снижали, чтобы не превышать давление в 0,2 МПа.



Рисунок 10.13 - Внешний вид контейнера НЗК со вставкой



Рисунок 10.14 - Внешний вид контейнера НЗК со вставкой по окончании пропитки

ИОС в контейнере была пропитана на 100 % (рисунок 10.14).

Изменение параметров пропитки в контейнере НЗК представлены в таблице 10.6.

Таблица 10.6 - Пропитка ИОС в контейнере НЗК со вставкой

Параметры пропитки	Время, ч:мин							
	9:07	9:14	9:17	9:18	9:21	9:24	9:34	9:37
Частота вращения насоса при подаче ЭТАЛ-247, Гц	30	30	30	20	15	15	0	0
Частота вращения насоса при подаче ЭТАЛ-45М, Гц	22,5	22,5	22,5	15	11,3	11,3	0	0
Давление Р, МПа	0,095	0,15	0,2	0,18	0,19	0,2	0,053	0,048

В 9 ч 24 мин сработал датчик У6, насосы автоматически отключились.

В ходе опытной переработки 7,5 м³ ИОС кондиционированы в одном контейнере типа КМЗ и двух контейнерах НЗК-150-1,5П со вставкой. Производительность установки по обезвоживанию составила 1 м³/ч, а по обезвоживанию и пропитке – 0,5 м³/ч.

По завершению кондиционирования были отобраны пробы полимерного компаунда из контейнеров для определения регламентируемых параметров.

Расчетное содержание ИОС в полимерном компаунде для трех контейнеров составило от 58 до 65 масс. %.

Содержание свободной жидкости в пробах ИОС из контейнеров составляло менее 1 масс. %. В соответствии с требованиями НП-093-14 этот показатель не должен превышать 3 % от массы радиоактивного содержимого упаковки РАО.

Водоустойчивость (скорость выщелачивания) образцов полимерного компаунда по радионуклиду ^{137}Cs на 28 суток составила $4,21 \cdot 10^{-5}$ г/см²·сут. Требования НП-019-15 к этому параметру находятся в пределах от $1 \cdot 10^{-2}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ г/см²·сут.

Испытания образцов полимерного компаунда на термическую стойкость показали, что после выдержки при температуре 100 °С в течение 3 суток их структура не меняется, а скорость выщелачивания на 28 суток составила $2,21 \cdot 10^{-5}$ г/см²·сут. Требования НП-019-15 к термической стойкости - отсутствие изменений в структуре и водоустойчивости в результате хранения при температурах от 0 °С до 100 °С.

Среднее значение прочности на сжатие для пяти образцов составило 22 МПа. Требования НП-019-15 по прочности полимерного компаунда отсутствуют. В сравнении с цементным компаундом, требования к которому по прочности составляют 4,9 МПа, данный показатель для полимерного компаунда существенно превышает нормативные значения.

Для определения радиационной стойкости образцы подвергали гамма-облучению в дозе 10^4 и 10^6 Гр, после чего определяли скорость выщелачивания из них радионуклида ^{137}Cs . Скорость выщелачивания на 28 суток в обоих случаях составила от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ г/см²·сут.

Таким образом, испытания установки на реальных отработавших ИОС ФГУП «РАДОН» [201 – 205] показали, что в результате кондиционирования был получен продукт, соответствующий всем требованиям НП-019-15.

10.4 Технология кондиционирования отработавших неорганических сорбентов

Неорганические сорбенты широко используются для селективной очистки различных типов ЖРО от радионуклидов. К неорганическим сорбентам относятся как природные сорбенты (клиноптилолит, вермикулит), так и синтетические (титанаты, фосфаты и гидроксиды циркония, ферроцианиды и др.). Удельная активность отработавших сорбентов может достигать 10^{10} Бк/кг, а иногда, например, в аварийных ситуациях, и выше.

Так, на АЭС Фукусима удельная активность отработавшего клиноптилолита, использованного при аварии 2011 г., составляет 10^{11} Бк/кг.

Как правило, отработавшие сорбенты размещены в фильтре-контейнере. Отработавшие сорбенты после промывки и обезвреживания в фильтре-контейнере направляют на захоронение. Такая практика существует на Кольской АЭС, где производят ионоселективную очистку кубового остатка с использованием ферроцианидного сорбента Термокид-35. Однако в данном случае все защитные функции возлагаются на материал контейнера, что, учитывая высокую удельную активность сорбента, является небезопасным для окружающей среды. Поэтому нами была опробована технология включения отработавшего сорбента в полимерную матрицу.

В качестве сорбента использовали клиноптилолит природный, фракция 1 – 3 мм. Компаунд получали смешением эпоксидной смолы ЭТАЛ-247 и отвердителя ЭТАЛ-45М с предварительно замоченным, а затем обезвоженным клиноптилолитом. Содержание клиноптилолита в компаунде составляло 60 масс. %.

Предварительные расчеты показывают, что если удельная активность отработавшего сорбента по ^{137}Cs составляет 10^{10} Бк/кг, доза облучения до полного распада составит порядка 10^6 Гр, а при значении активности сорбента 10^{11} Бк/кг величина дозы облучения составит 10^7 Гр.

Определение радиационной стойкости отвержденных образцов полимерного компаунда на основе клиноптилолита проводили путем их облучения до величины суммарной поглощенной дозы 10^6 Гр и $1,3 \cdot 10^7$ Гр. Радиационную стойкость образцов оценивали по изменению их прочности при сжатии в результате облучения.

Среднее значение прочности при сжатии для двух образцов до облучения составило 31 МПа. После облучения дозой 10^6 Гр и $1,3 \cdot 10^7$ Гр их прочность при сжатии превысила 50 МПа (предельное значение для испытательной машины). Внешний вид образцов при различных дозах

облучения представлен на рисунке 10.15. Горизонтальные метки на бюксах соответствуют объему компаунда до облучения.



а

б

а) – дозой 10^6 Гр, б) – дозой $1,3 \cdot 10^7$ Гр

Рисунок 10.15 - Внешний вид компаунда на основе клиноптилолита после облучения

Как видно из рисунка 10.15, изменения объема в процессе облучения образцов полимерного компаунда на основе клиноптилолита не происходит. Таким образом, полимерный компаунд на основе российских эпоксидных смол может быть перспективным материалом для отверждения отработавших неорганических сорбентов [205].

10.5 Выводы по главе 10

1 В лабораторных условиях проведены эксперименты по сушке, пиролизу, а также по обезвоживанию и включению в полимерное связующее отработавших ионообменных смол (ИОС) методом пропитки. Установлено, что обезвоживание и включение в полимерное связующее ИОС имеет преимущества по сравнению с сушкой и пиролизом, причем полимерный компаунд на основе ИОС отвечает всем требованиям НП-019-15, предъявляемым к полимерному и цементному компаунду.

2 Разработана, изготовлена и испытана на отработавших ИОС ФГУП «РАДОН» опытно-промышленная установка кондиционирования ИОС в контейнере методом обезвоживания и включения в полимерное

связующее методом пропитки. Производительность установки составила, м³/ч:

- по обезвоживанию – 1;
- по обезвоживанию и включению в полимерное связующее – 0,5.

3 В ходе опытной переработки на опытно-промышленной установке кондиционировано 7,5 м³ отработавших ИОС полимерным компаундом заполнен один контейнер типа КМЗ-РАДОН и два контейнера НЗК-150-1,5П с металлической вставкой. Полученный компаунд соответствует требованиям НП-019-15.

4 После сертификации контейнеров и лицензирования установка может быть рекомендована для использования на предприятиях ГК «Росатом» для кондиционирования накопленных отработавших ИОС.

5 Полимерный компаунд на основе российских эпоксидных смол может быть перспективным материалом для отверждения отработавших неорганических сорбентов с удельной активностью до 10¹¹ Бк/кг.

Заключение

1. Количественно определены и систематизированы основные селективные характеристики различных сорбентов для выделения радионуклидов цезия из высокосолевых жидких радиоактивных отходов (ЖРО): кубовых остатков АЭС, отработавших скрубберных растворов остекловывания ЖРО и термических установок переработки твердых радиоактивных отходов (ТРО).

2. Изучено влияние органических веществ и хромат-ионов на процессы сорбции радионуклидов цезия и соосаждения радионуклидов цезия, кобальта, марганца из кубовых остатков АЭС и растворов солевых плавов АЭС.

3. Проведенные исследования легли в основу целого ряда технологий переработки различных РАО среднего и низкого уровня активности. Проведены успешные лабораторные, стендовые, опытно-промышленные и пусконаладочные испытания разработанных технологий для переработки ЖРО ФГУП «РАДОН», ЖРО ГНЦ РФ ФЭИ, ЖРО пункта хранения РАО, Саакадзе, ЖРО и ТРО АЭС России и Казахстана.

4. Разработана, обоснована и внедрена в промышленном масштабе на Кольской и Смоленской АЭС технология переработки кубовых остатков АЭС, включающая стадии озонирования, фильтрации и селективной сорбции.

5. Изучена возможность переработки солевых плавов, накопленных на АЭС России, и предложены технологии их переработки.

6. Разработана, обоснована и внедрена в промышленном масштабе технология обращения с низкосолевыми ЖРО ФГУП «РАДОН».

7. Разработана, обоснована и изготовлена установка переработки жидких радиоактивных концентратов ГНЦ РФ ФЭИ, включающая стадии селективной сорбции радионуклидов цезия и цементирования очищенного раствора.

8. Разработана и испытана на реальных металлических

радиоактивных отходах (МРО) опытная установка ультразвуковой дезактивации. По результатам испытаний разработана и запущена в эксплуатацию промышленная установка ультразвуковой дезактивации МРО Балаковской АЭС.

9. Разработана, обоснована и внедрена в промышленном масштабе технология кондиционирования отработавших ионообменных смол методом включения в полимерную матрицу непосредственно в контейнере для захоронения.

Таким образом, в работе научно обоснованы технические решения для различных технологий, которые позволяют эффективно перерабатывать различные ЖРО и ТРО с селективным извлечением радионуклидов, что значительно повышает экономическую эффективность переработки, экологическую и радиационную безопасность обращения с РАО.

Окислительно-сорбционная технология очистки от радионуклидов кубовых остатков АЭС может быть рекомендована для включения в российские и зарубежные проекты комплексов переработки АЭС нового поколения.

Установка кондиционирования отработавших ионообменных смол методом включения в полимерную матрицу может быть рекомендована для включения в проекты существующих и строящихся АЭС после согласования с надзорными органами и национальным оператором по обращению с РАО.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АЭС	- атомная электростанция
ВВЭР	- водо-водяной энергетический реактор
ВМФ	- Военно-Морской Флот
ВНИИАЭС	- акционерное общество «Всероссийский научно-исследовательский институт по эксплуатации атомных электростанций»
ВЭ	- вывод из эксплуатации
ГНЦ РФ ФЭИ	- Государственный научный центр Российской Федерации – физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского
ГХК	- Горно-химический комбинат
ДВЗ «Звезда»	- Дальневосточный завод «Звезда»
ЕКО	- емкость кубового остатка
ЖГРО	- жидкие горючие радиоактивные отходы
ЖРО	- жидкие радиоактивные отходы
ЖРК	- жидкий радиоактивный концентрат
ЖС	- жидкосцинтилляционная спектрометрия
ИИИ	- источник ионизирующего излучения
ИОС	- ионообменные смолы
ИФХЭ РАН	- институт физической химии и электрохимии Российской академии наук
КО	- кубовый остаток
МАГАТЭ	- Международное агентство по атомной энергии
МРАО	- металлические радиоактивные отходы
МЭД	- мощность экспозиционной дозы

НАО	- низкоактивные отходы
НИИ	- научно-исследовательский институт
НИР	- научно-исследовательская работа
ОАО «НИТИ»	- Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский технологический институт»
ОНАО	- очень низкоактивные отходы
ОНРАО	- очень низкоактивные радиоактивные отходы
ОЯТ	- отработавшее ядерное топливо
ПВХ	- поливинилхлорид
ПЗРО	- пункт захоронения радиоактивных отходов
ПЗУА	- предельное значения удельной активности
ПХВ	- перхлорвинил
РАО	- радиоактивные отходы
РБМК	- реактор большой мощности канальный
РИТЭГ	- радиоизотопный термоэлектрический генератор
РТП «Атомфлот»	- ремонтно-технологическое предприятие «Атомфлот»
САО	- среднеактивные отходы
СВО	- система спецводоочистки
СХК	- Сибирский химический комбинат
ТБФ	- трибутилфосфат
ТВЭЛ	- тепловыделяющий элемент
ТВС	- тепловыделяющая сборка
ТРО	- твердые радиоактивные отходы
УВ	- уровень вмешательства
ФГУП "МП	- Федеральное государственное унитарное предприятие

"Звездочка"	«Машиностроительное предприятие «Звездочка»
ФГУП «РАДОН»	- Федеральное государственное унитарное предприятие «Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране окружающей среды»
ХПК	- химическое потребление кислорода
ЭДТА	- этилендиаминтетрауксусная кислота
ЯТЦ	- ядерный топливный цикл
ЯЭУ	- ядерная энергетическая установка

Список литературы

1. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1985. 184 с.
2. Егоров Н.Н., Кудрявцев Е.Г., Никипелов Б.В., Поляков А.С., Захаркин Б.С., Мамаев Л.А. Регенерация и локализация радиоактивных отходов ядерного топливного цикла // Атомная энергия. 1993. т. 74. Вып. 4. С. 307 - 312.
3. Егоров Н.Н., Поляков А.С., Захаркин Б.С. Обращение с облученными ядерными материалами и радиоактивными отходами. Ядерной науке и технике России - 50 лет: Сб. докл. / Юбилейная научно-практическая конференция, посвященная 50-летию создания атомной отрасли. 29 - 30 августа 1995 г. М.: Атомиздат, 1996. С. 222 - 245.
4. Солонин М.И. Состояние и перспективы развития ядерного топливного цикла мировой и российской ядерной энергетики // Атомная энергия. 2005. Т.98. Вып. 6. С. 448 – 459.
5. GSG-1. Classification of Radioactive Waste / IAEA. Vienna. 2009.
6. НРБ-99/2009. Нормы радиационной безопасности.
7. Predisposal Management of Organic Radioactive Waste. IAEA, 2004. TRS № 427. Vienna.
8. CHRUBASIK A. /RECOD'87. Proc. Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, Paris, 1987. Vol. 2, French Nuclear Energy Society. Paris. 1987.
9. СПОРО-2002. Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами.
10. LUYCX P., DECKERS I. Pebble bed pyrolysis for the processing of alpha contaminated organic effluents / ICEM 99. Proc. 7th Int. Conf. on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, Nagoya. 1999, American Society of Mechanical Engineers, New York. 1999. (CD-ROM).
11. SCHWINKENDORF W. Alternatives to Incineration, Technical Area. Rep. DOE/MWIP-26. Department of Energy, Washington. DC. 1995.

12. ОСПОРБ 99/2010. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности.
13. HOIST L., HERBOL R. Pyrolysis of ion exchange resins for volume reduction and inertisation / ICEM 95. Proc. Int. Conf. Berlin, 1995, American Society of Mechanical Engineers, New York. 1995.
14. ARAL K. Volume reduction of low level wastes by steam reforming/ ICEM'01. Proc. Int. Conf. Bruges, 2001, American Society of Mechanical Engineers. New York. 2001.
15. CHEON-WOO KIM. Vitrification of simulated ion exchange resin waste in induction cold crucible melter /Proc. 12th Pacific Basin Nuclear Conf. Seoul, 2000, Korea Atomic Industrial Forum Inc., Seoul. 2000.
16. ROUX R., JOUAN A. Cold crucible melter for vitrification of low to high activity waste / ICEM'99. Proc. 7th Int. Conf. on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, Nagoya, 1999, American Society of Mechanical Engineers. New York. 1999.
17. JAR AYS I. M. Mixed waste facility risk assessment for a commercial plasma based gasification and vitrification (GASVIT) system / WM'02. Proc. Int. Conf. Tucson, 2002, WM Symposia, Inc., Tucson, AZ. 2002. CD-ROM.
18. WENGER J. Startup of the ZWILAG plasma radwaste treatment system. Radioactive waste management and environment remediation / WM'02. Proc. Int. Conf. Tucson, 2002, WM Symposia, Inc., Tucson, AZ. 2002. CD-ROM.
19. ADAMSON M.G. High Temp. Mater. Proc. V. 24. 1998.
20. Постановление Правительства РФ №1069 "О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов" от 19 октября 2012;
21. Зимон А.Д. Дезактивация. М: Атомиздат,1975. 280 с.
22. Зимон А.Д. Дезактивация. М: ИздАТ, 1994. 336 с.
23. Патент США, G21 F, № 4 770 783, 1988 г.

24. Immobilization of low and intermediate level radioactive wastes with polymers / IAEA. 1988. Technical Reports Series No. 289. 115 p.
25. Treatment of Low and Intermediate Level Solid Radioactive Wastes. // IAEA. TRS № 223. Vienna. 1983.
26. Вуллам П. Минимизация объема радиоактивных отходов в Великобритании //Атомная техника за рубежом. 1996. №1. С. 24-27.
27. SOROKA I. Portland Cement Paste and Concrete. Chemical Publishing, New York. 1980.
28. LEA F.M. The Chemistry of Cement and Concretes: Edward Arnold. Glasgow. 1970.
29. YOUNG J.F. Concrete: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.- 1981.
30. Compound Composition Limits for Cement: American Society For Testing And Materials. Spec. C150-78, ASTM, Philadelphia, PA. 1978.
31. PALMER J.D., SMITH D.L.G. The Incorporation of Low- and Medium-Level Radioactive Wastes (Solids and Liquids) in Cement: EUR-10561-EN, Commission of European Communities, Luxembourg. 1986.
32. BROWN O., LEE D.J., PRICE M.S.T., SMITH D.L.G. Cement based processes for immobilization of intermediate- level waste //Radioactive waste Management, British Nuclear Energy Society, London. 1985.
33. MIGLEY H. G. The mineralogy of set high-alumina cement // Trans. Br. Ceram. Soc. 1967. V. 66. N4. P. 161-187.
34. HUSSEY A.V., ROBSON T.D. High alumina cement as structural material in chemical industry. Birmingham, Society of Chemical Industry. 1950.
35. CLARK D.E., COLOMBO P., NELSON R.M. Solidification of Oils and Organic Liquids. Rep. BNL-51612, Brookhaven Natl Lab., Upton, NY. 1982.
36. BROWNSTEIN B., LEVESQUE R.G. Experience with Cement Usage as Binding Agent for Radwaste. Tech. Paper 78-NE-15, American Society of Mechanical Engineers, New York. 1978.

37. ROSENSTIEL T.L. The Solidification of low-level radioactive organic fluids with Envirostone gypsum cement / Waste Management '84. Proc. Sump. Tucson. 1984.
38. POLIVKA M., WILSON C. On Expansive Cement Concrete. Proc. Symp. Rep. SP-38, American Concrete Inst., Detroit, MI. 1973. p. 235.
39. Expansive cement concrete - Present state of knowledge // J. Am. Concr. Inst. 1970. V. 67. N8. P. 583-610.
40. Recommended practice for the use of shrinkage-compensating cement // J. Am. Concr. Inst. 1976. V. 73. N6. P. 319-339.
41. UCHIKAWA H., ISUKIYAMA K. The hydration of jet cement at 20°C // Cem. Concr. Res. 1973. V.3, N3. P. 263-277.
42. PERENCHIO W. Regulated-set cements - Application and field problems. New Materials in Concrete Construction / Proc. Conf. 1971. Univ. Of Illinois, Chicago. 1972. p. 12.
43. Entrained Air in Concrete: A Symposium, ACI J., Proc. V. 42. N 6.-1946. p. 610 -700.
44. BLANKS R.F., CORDON W.A. Practice, experience, and tests with air-entraining agents in making durable concrete //A Symposium, ACI J., Proc. 1949. V. 45. N 6. p. 469-488.
45. . Design and Control of Concrete Mixtures: Portland Cement Association. 12th edn, PCA, Skokie, IL. 1979.
46. KANTRO D.L. Tricalcium silicate hydration in the presence of various salts // J. Test. Eval. 1975. V. 3. N4. P. 312-321.
47. LIEBER W., RICHTZ W. Effects of triethanolamine, sugar and boric acid on the setting and hardening of cements // Zem.-Kalk-Gips. 1972. V. 25. N 9. P. 403-409.
48. RAMACHANDRAN V.S. Action of triethanolamine on hydration of tricalcium aluminate //Cem. Concr. Res. 1973. V.3. N1. P. 41-54.

49. MEHTA P.K. Pozzolanic and cementitious byproducts as mineral mixtures for concrete - A critical review. Use of Fly ash, Slags and Silica Fume in Concrete / Proc. Int. Conf. Montebello. 1983. Rep. SP-79, ACI, Detroit, MI.

50. WAGNER H.B. Polymer-modified hydraulic cements // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1965. V.4. N3. P. 191-196.

51. OHAMA Y. Study on Properties and Mix Proportioning of Polymer-Modified Mortars for Buildings / Building Research Inst. Rep. 65. Tokyo. 1973.

52. SCHWEITE H.E., LUDWIG V., AACHEN G.S. The influence of plastics dispersions on the properties of cement mortars // Betonstein Ztg. 1969. V.1. N 35. P. 7-16.

53. WAGNER H.B., GREMLEY D.G. Interphase effects in polymer-modified hydraulic cements // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V.22. N 3. P. 821-822.

54. Improved cement solidification of low and intermediate level radioactive wastes / IAEA. 1993. Technical Reports Series No. 350. 110 p.

55. FUHRMANN M., NEILSON R.M., COLOMBO P. A Survey of Agents and Techniques Applicable to the Solidification of Low-Level Radioactive Waste / Brookhaven natl lab., 1981. Rep.BNL-51521, Upton, N.

56. CHRISTENSEN H. Cement solidification of BWR and PWR radioactive waste at the Ringhals Nuclear Power Plant. On-Site Management of Power Reactor Wastes / Proc. OECD/NEA-IAEA Symp. Zurich. 1979, Nuclear Energy Agency of the OECD, Paris. 1979.

57. Izumida Tatsuo, Yoshida Tomiharu, Kikuchi Makoto. Radioactive waste treatment and disposal techniques // Hitachi Rev. 1992. V.41. N 5. P. 235-240.

58. Багерман М.Р., Онуфриенко С.В., Французов А.П., Миловская Л.А. Решения по минимизации образования, организации сбора и переработке жидких радиоактивных сред в проекте АЭС нового поколения с ВВЭР-640 // Теплоэнергетика. 1995. № 12. С. 28-31.

59. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1985. 184 с.

60. Bituminization Processes to Condition Radioactive Wastes: IAEA, 1993. Technical Reports Series No. 352, Vienna.

61. DEJONGE P. Asphalt conditioning and underground storage of concentrates of medium activity. Peaceful Uses of Atomic Energy / Proc. Int. Conf. Geneva, 1984. Vol. 14. United Nations, New York. 1984. p. 343-349.

62. LEE S.H., CHUN K.S. Development of incorporation of evaporation concentrate from pressurized water nuclear power reactors into asphalt. On-site Management of Power Reactor Wastes / Proc. OECD/NEA-IAEA Symp. Zurich, 1979, Nuclear Energy Agency of the OECD, Paris. 1979, p. 481-493.

63. Wastechem Corporation's Volume Reduction and Solidification (VRS) System for Low-Level Radwaste Treatment / Wastechem corporation. Final Report, Rep. DOE/ID/12636-T1, WasteChem Corporation, Paramus, NJ.

64. SADOVNIKOV J. Bituminization of liquid radioactive wastes at nuclear plants in the USSR / paper presented at the Summer MTG of the American Institute of Chemical Engineers, Denver, CO. 1988.

65. Давыдов В.И., Костин В.В., Савин Л.Н., Брюханов А.Г., Симонов В.И., Добрыгин П.Г., Куликов В.А. Установки отверждения жидких отходов низкого и среднего уровня активности //Атомная энергия. 1995. Т.79. №6. С. 429-433.

66. Bituminization processes to condition radioactive wastes / IAEA. 1993. Technical Reports Series No. 352. P. 16.

67. Бабенко Ю.К., Мельников А.П., Драмарецкий К.В. Проблемы обращения с радиоактивными отходами на НВАЭС/ Сборник тезисов докладов международной конференции" Радиоактивные отходы. Хранение, транспортировка, переработка. Влияние на человека и окружающую среду". г. С-Петербург. 1996. С. Е8.

68. HOSKINS A.P. Processing experience with new waste calcining facility, Fuel Reprocessing and Waste Management / Proc. Top. Mtg Jackson Hole, 1984. Vol. 1, American Nuclear Society, La Grange Park, IL. 1984.

69. Design and Operation of Off-gas Cleaning Systems at High Level Liquid Waste Conditioning Facilities / IAEA. 1988. Technical Reports Series No. 291, Vienna.

70. COURTOIS C., MONCOUYOUX J.P., REVERTEGAT E. Review of the development of waste form conditioning processes in France //Nucl. Technol. 1996. V.115, № 2. P. 198 - 207.

71. Design and operation of high level waste vitrification and storage facilities / IAEA. 1992. Technical Reports Series No. 339, Vienna.

72. Ром Г. Технология остекловывания жидких отходов, разработанная в институте ядерных технологий INE (Карлсруе) // Атом. Техн. зарубежом. 1995. № 10. С. 28-33.

73. PNC commences vitrification experiments using high-level waste at TVF// Atoms Jap.1995. V. 39. № 1. P.24.

74. PNC produces first vitrification at TVF// Atoms Jap. 1995. V 39. № 2. P.17-18.

75. Поляков А.С., Моисеенко Н.И., Основин В.И., Дзекун Е.Г., Медведев Г.М., Бельтюков В.А., Дубков С.А., Филиппов С.Н. Опыт эксплуатации керамического плавителя ЭП-500/1Р по остекловыванию жидких высокоактивных отходов // Атом. Энергия. 1994. Вып. 76. № 3. С. 183-188.

76. Давыдов В.И., Бурдинский В.П., Добрыгин П.Г., Лучников Н.В., Костин В.В., Филиппов С.Н., Колупаева Т.И., Раков Н.А. Оборудование установки остекловывания отходов АЭС в керамической печи прямого нагрева // Атомная энергия. 1996. Вып. 80. № 3. С. 219-221.

77. MUNX R.J., CHEN G.Q. Vitrification of simulated medium - and high level Canadian nuclear waste in a continuous transferred arc plasma melter // J. Nucl. Mater. Manag. 1995. V 24. №1. P. 32-38.

78. REEVE K.D., RINGWOOD A.E. The SYNROC process for immobilizing high-level nuclear wastes. Radioactive Waste Management /Proc. Conf. Seattle, 1983. Vol.2. p. 307.

79. Tusa Esko H., Paavola Asko, Harjula Risto, Lehto Yukka. Industrial scale removal of cesium with hexacyanoferrate exchanger-process realization and test run // Nucl. Technol., 1994. V.107. N 3. P. 279-284.

80. MATUMURA K., AMANO O. Co-incineration of NPP spent resin with combustible solid waste /Waste Management 91. Vol. I. Proc. Int. Conf. Tucson, AZ. 1991, Arizona Board of Regents. Phoenix, AZ. 1991. P.61.

81. HOLST L., HERSBOL R. Pyrolysis of ion exchange resins for volume reduction and inertisation / Radioactive Waste Management and Environmental Remediation (1CEM '95), Vol. 2, Pnic. Int. Conf. Berlin, 1995, American Society of Mechanical Engineers, NewYork. 1995. P. 1037-1038.

82. YIM S.P., KIM J., PARK H.H., SUH I.S. The effect of quick freeze pretreatment on grinding of spent organic ion-exchange resins / Waste Management 91. Vol. 2. Prof. Int. Conf. Tucson. AZ, 1991, Arizona Board of Regents, Phoenix, AZ. 1991. P. 295-298.

83. THEGERSTROM C., BERGSTROM B. P1LO — a Swedish concept for the central treatment of spent ion-exchange resins / Conditioning of Radioactive Wastes for Storage and Disposal. Proc. Int. Symp. Utrecht, 19K2, IAEA, Vienna. 1983. P. 89-100.

84. CHANG F. Processing nuclear waste for isotope production / Waste Management '91. Vol. 1. Proc. Int. Conf. Tucson, AZ, 1991, Arizona Board of Regents, Phoenix. AZ. 1991.P. 781-787.

85. CHANG R. Carbon-14 Removal from Spent Ion-exchange Resins Phase. Pilot Evaluation / Rep. No. 9UI9H, Ontario Hydro Research Division. Toronto. 1991.

86. SPERANZINI R.A., BUCKLEY L.P. Treatment of Spent Ion-exchange Resins for Disposal / Rep. AECL-741 I, Atomic Energy of Canada Ltd, Chalk River, Ontario. 1981.

87. VAN HOUTE G. Kinetics of the reaction of calcium sulphite and calcium carbonate with sulphur dioxide and oxygen in the presence of calcium chloride // Environ. Sci. Technol. 1981. V. 15. P. 37.

88. COTTON F.A. WILKINSON G. *Advanced Inorganic Chemistry: 3rd Interscience*, Toronto. 1972, p. 297.
89. LONG S.W. *The Incineration of Low-level Radioactive Waste / Report for the Advisory Committee on Nuclear Waste, Rep. NUREG-1990*, Nuclear Regulatory Commission. Washington. 1990.
90. MOZES M.S. *Evaluation of Three Waste Resin Volume Reduction Processes / Rep. 78-297-K*, Ontario Hydro Research Division, Toronto. 1978.
91. MATSUDA M., FUNABASHI K., NLSHI T., YUSA H. *Decomposition of ion exchange resins by pyrolysis // Nucl. Technol.* 1986. V. 75. P. 187-192.
92. K1DOGUCHI A., KANDA N., NAGAHARA S. *Bench-scale continuous pyrolysis test of spent ion exchange resin / Radioactive Waste Management and Environmental Remediation. ICFM 99. Proc. Int. Conf. Nagoya. 1999. American Society of Mechanical Engineers. New York. 1999. CD-ROM.*
93. HOLST L., HYRSBOL R. *Pyrolysis of ion exchange resins for volume reduction and inerlisation / Radioactive Waste Management and Environmental Remediation. ICEM '95. Vol. 2. Pnic. Int. Conf. Berlin. 1995. American Society of Mechanical Engineers. New York. 1995. P. 1037-1038.*
94. MASON J.B., OLIVER T.W., CARSON M.P., HILL C.G. *Studsvik processing facility update / Waste Management 2001. Proe. Symp. Tucson. 2001, Arizona Board of Regents. Phoenix. AZ. 2001. CD-ROM.*
95. SZUKALA M., MUENTZEL W., GRUNDKE E., MAJUNKE J. *Treatment of spent ion exchange resins in the NPP Philippsburg, Germany / Radioactive Waste Management and Environmental Remediation. ICEM 95, Vol. 2. Proc. Int. Conf. Berlin, 1995. American Society of Mechanical Engineers, New York. 1995. P. 1051-1052.*
96. JANTZEN CM., PEELER D.K., CICERO C.A. *Vitrification of Ion-exchange (IEX) Resins / Advantages and Technical Challenges, Rep. WSRC-MS-95-0518*, Westinghouse Savannah River Co., Aiken, SC. 1995.

97. CICERO-HERMAN C.A., WORKMAN P., POOLE K., ERICH D., HARDEN J. Commercial Ion Exchange Resin Vitrification in Borosilicate Glass / Rep. WSRC-MS- 98-00392. Westinghouse Savannah River Co., Aiken, SC. 1998.
98. COOLEY C.R., LERCH R.E. Waste Volume Reduction by Acid Digestion / Rep. HEDL-SA-703, Hanford Engineering Development Lab.. Richland, WA. 1974.
99. HAWKINGS N., HORTON K.D., SNELLING K.W. The Dissolution of organic ion-exchange resins using iron-catalysed H₂O₂ / Rep. AEEW-R-1390, United Kingdom Atomic Energy Authority, Winfrith. 1980.
100. Патент C02F9/00, US № 4,770,783, Aktiebolaget Ase-Atom, Wasteras, Sweden, опубли. 13.09. 1988.
101. Dmitriev S.A. Processing of spent radioactive ion-exchange resins / ICEM-05. 2005. (CD-ROM).
102. PALMU J. Loviisan voimalaitoksen ydinjätehuolto // ATS Yciintek. 1993. V.22. P. 4-6.
103. JOUAN A. Multiple applications of cold crucible melting // Radioactive Waste Magazine. 1996. V. 32. P. 77-82.
104. Improved Cement Solidification of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes / IAEA. 1993. Technical Reports Series No. 350. Vienna.
105. Immobilization of Low and Intermediate Level Radioactive Wastes with Polymers / IAEA. 1988. Technical Reports Series No. 289. Vienna.
106. Bituminization Processes to Condition Radioactive Wastes / IAEA. 1993. Technical Reports Series No. 352. Vienna.
107. Treatment and Conditioning of Radioactive Solid Wastes / IAEA. 1992. TECDOC-655. Vienna.
108. Cement Waste-form Development for Ion-exchange Resins at the Rocky Flats Plant /LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY. 1997. Rep. LA-13226, Los Alamos Nat. Lab., Los Alamos. NM
109. Conditioning of Low- and Intermediate-level Radioactive Wastes / IAEA. 1983. Technical Reports Series No. 222. Vienna.

110. Advances in technologies for the treatment of low and intermediate level radioactive liquid wastes / IAEA. 1994. Technical Reports Series, No. 370. Vienna.

111. НП-019-15. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности».

112. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99). СП 2.6.1. 758-99. - М.: Минздрав России. - 1999.

113. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99). СП 2.6.1.799-99. - М.: Минздрав России, 2000.

114. Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами (СПОРО-2002). СП 2.6.6.1168-02. М.: Минздрав РФ. 2002.

115. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование твердых радиоактивных отходов. Требования безопасности. НП-020-2000: Вестник Госатомнадзора России. 2000. № 6(12). С. 17-26.

116. Федеральный закон № 170-ФЗ от 21 ноября 1995 г. «Об использовании атомной энергии».

117. Федеральный закон № 190-ФЗ от 11 июля 2011 г. «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации».

118. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010). Санитарные правила и нормативы. СП 2.6.1.2612-10. Роспотребнадзор, 2010.

119. Дмитриев С.А., Стефановский С.В. Обращение с радиоактивными отходами: Учебное пособие. М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2000. 125 с.

120. Ключников А.А., Пазухин Э.М., Шигера Ю.М. Радиоактивные отходы АЭС и методы обращения с ними. Киев: Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины. 2005. 487 с.

121. Свитцов А.А., Савкин А.Е., Сигачев А.П. Использование микрофльтрации на керамических и сетчатых материалах для осветления ЖРО / Сборник тезисов 5-й Международной научно-технической конференции «Обращение с радиоактивными отходами». М: ВНИИАЭС, 2005. С. 59.
122. Хоникевич А.А. Очистка радиоактивно-загрязненных вод. М.: Атомиздат. 1974. 312 с.
123. Никифоров А.С. Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат. 1985. 280 с.
124. Коростелев Д.П. Обработка радиоактивных вод и газов на АЭС. М.: Энергоатомиздат. 1988. 152 с.
125. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: Дели принт. 2008. 516 с.
126. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка. М.: ДеЛи плюс. 2013. 680 с.
127. Кульский Л.А., Страхов Э.Б., Волошинова А.М. Технология водоочистки на атомных энергетических установках. Киев: Наукова Думка, 1986. 272 с.
128. Коростелев Д.П. Водный режим и обработка радиоактивных вод на АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1983. 240 с.
129. Соболев И.А., Хомчик Л.М. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах. М.: Энергоатомиздат, 1983. 136 с.
130. Сивинцев Ю.В. Минимизация отходов низкой удельной активности на АЭС // Атомная техника за рубежом. 1996. № 11. С. 3-11.
131. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами: Серия учебных курсов. МАГАТЭ. 2005. № 27. IAEA-TCS-27. Вена. 230 с.
132. Лифанов Ф.А., Савкин А.Е., Сластенников Ю.Т. Очистка высокосолевых жидких радиоактивных отходов методом селективной сорбции // Вопросы материаловедения. 1997. № 5(11). С. 22-27.

133. Шарыгин Л.М. Термостойкие неорганические сорбенты: УрО РАН Екатеринбург: 2012. 303 с.

134. Савкин А.Е. Переработка кубовых остатков АЭС с использованием селективных сорбентов: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. М., 1999. 24 с.

135. Савкин А.Е., Моренова А.Г., Захарова Е.В., Родыгина Н.И. Окислительно- сорбционная очистка кубовых остатков Ленинградской АЭС от радионуклидов // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 4. С. 362 - 370.

136. Савкин А.Е., Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А. Возможность применения сорбционного метода для очистки жидких радиоактивных отходов АЭС // Радиохимия. 1999. Т. 41. №2. С. 172-176.

137. Савкин А.Е., Сластенников Ю.Т., Синякин О.Г., Арустамов А.Э., Балдов А.Н. Оценка возможности переработки ЖРО, накопленных на реакторе БН-350 // Радиохимия. 2001. т.43. №3. С. 277-280.

138. Милютин В.В., Гелис В.М., Клиндухов В.Г. Исследования соосаждения микроколичеств Cs с ферроцианидами различных металлов // Радиохимия. 2004. Т. 46. №5. С. 444-445.

139. Koivula R. Inorganic ion exchangers for decontamination of radioactive wastes generated by the nuclear power plants: Report Series in Radio- chemistry 23/2004. Helsinki: 2003. 56 p.

140. Moller T. Selective crystalline inorganic materials as ion exchangers in the treatment nuclear waste solutions. Academic Dissertation: Helsinki, 2002. <http://ethesis.helsinki.fi/julkaisut/mat/kemia/vk/moller/selectiv.pdf>

141. Милютин В.В., Гелис В.М., Пензин Р.А. Сорбционно-селективные характеристики неорганических сорбентов и ионообменных смол по отношению к цезию и стронцию // Радиохимия. 1993. Т. 35. №3. С. 76-82.

142. Милютин В.В., Гелис В.М., Леонов Н.Б. Исследование кинетики сорбции сорбентами различных классов // Радиохимия. 1998. Т. 40. №5. С. 418-420.

143. Милютин В.В., Гелис В.М. Сравнительная оценка селективности сорбентов различных типов по отношению к ионам цезия // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. №. 12. С. 1967-1970.

144. Милютин В.В., Гелис В.М. Сравнительная оценка селективности сорбентов различных типов по отношению к ионам стронция // Журнал прикладной химии. 1994. Т. 67. № 11. С. 1776-1779.

145. Авраменко В.А., Железнов В.В., Каплун Е.В., Сокольницкая Т.А., Юхам А.А. Сорбционно-реагентное извлечение стронция из высокосолевых растворов // Ж. хим. технология. 2001. № 7. С. 23-26.

146. Богданович Н.Т., Коновалов Э.Т., Мартынов П.Н. Сорбционное выделение из ЖРО цезия и стронция и их иммобилизация в геоцементы // Атомная энергия. 1998. Т. 84. №1. С. 16-20.

147. Панасюгин А.С., Радько А.И., Трофименко Н.Е. Сорбция Cs композитными ферроцианидно-алюмосиликатными сорбентами // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 5. С. 537-539.

148. Шарыгин Л.М., Муромский А.Ю. Очистка воды бассейнов выдержки отработанного топлива с помощью радиационно стойких неорганических сорбентов // Атомная энергия. 2001. Т. 91. Вып. 2. С. 126-130.

149. Шарыгин Л.М., Муромский А.Ю. Новый неорганический сорбент для ионселективной очистки жидких радиоактивных отходов // Атомная энергия. 2000. Т. 89. Вып. 2. С. 146-150.

150. Lehto J., Harjula R. Selective Separation of Radionuclides from Nuclear Waste Solutions with Inorganic Ion Exchangers // Radiochim. Acta. 1999. V. 86. P. 65-70.

151. Harjula R., Lehto J., Paajanen A. Testing of Highly Selective CoTreat Ion Exchange Media for the Removal of Radiocobalt and Other Activated Corrosion Product Nuclides from NPP Waste Waters / Proc. Int. Conf. WM'99, Radioactive Waste Management. Tucson, 28 February-4 March. 1999.

152. Tusa E.H. Использование системы для удаления нуклидов

(NURES) для различных ЖРО. http://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/NEFW/CEG/documents/ws052004_Tusa-rus.pdf

153. Tusa E.H. Industrial Scale Removal of Cesium with Hexacyanoferrate Exchanger - Process Realization and Test Run / Rep. of International Low Level Waste Conferense. Monterey, USA. 1993.

154. Tusa E.H. Cs removal cuts waste and cost at Loviisa // Nucl. Eng. Int. 1994. V. 39. P. 28.

155. Tusa E.H. IVO's nuclide removal system takes to the road // Nucl. Eng. Int. 1995. V. 40. P. 32.

156. Корчагин Ю.П. Исследование и применение селективных неорганических сорбентов для совершенствования систем переработки жидких радиоактивных отходов АЭС: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. М., 1999.

157. Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А., Савкин А.Е. Пути разрешения проблемы хранения кубовых остатков на АЭС / Сб. тезисов 4 международной научно-технической конференции. Обращение с радиоактивными отходами. Москва, 26-28 июня 2001 г. М.: ЭНИЦ ВНИИАЭС, 2002. С. 113-120.

158. Савкин А.Е., Сластенников Ю.Т., Зинин А.В. Испытания установки очистки ЖРО от радионуклидов на Первой в мире АЭС / Тезисы докладов, Четвертая Российская конференция «Радиохимия- 2003». Озерск.

159. Савкин А.Е., Кобелев А.П., Синякин О.Г. Технология очистки кубовых остатков АЭС от радионуклидов / Тезисы докладов. Пятая Российская конференция по радиохимии. «Радиохимия-2006» (Дубна, 23-27 октября 2006). 2006. С. 203.

160. А.Е. Савкин. Варианты переработки кубовых остатков Белоярской АЭС // Девятая Российская конференция по радиохимии «Радиохимия-2018», 2018. С. Петербург. С. 445.

161. Аvezниязов С.Р., Стахив М.Р. Опыт работы по обращению с ЖРО на Кольской АЭС // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 49-54.

162. Савкин А.Е. Совершенствование технологии очистки кубовых остатков Кольской АЭС от радионуклидов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2020. Вып. 4(105). С. 51-59.

163. Савкин А.Е. Сравнение вариантов переработки кубовых остатков Белоярской АЭС // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2019. Вып. 2(98). С. 73-87.

164. Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А., Кобелев А.П., Савкин А.Е. Опыт обращения с радиоактивными отходами в ГУП Мос НПО «Радон» // Медицина труда и промышленная экология. 2006. № 2. С. 21-25.

165. Савкин А.Е., Варлаков А.П. Разработка технологии очистки и отверждения жидких радиоактивных концентратов Физико-энергетического института // Радиохимия. 2011. т.53. №5. С. 477 – 480.

166. Савкин А.Е., Карлин Ю.В., Маряхин М.А. Разработка и испытания усовершенствованной технологии очистки ЖРО МосНПО «Радон» // Радиохимия. 2011. т.53. №5. С. 474 – 476.

167. Савкин А.Е.. Разработка и испытания технологии переработки жидких радиоактивных отходов АЭС // Радиохимия. 2011. т.53. №5. С. 470 – 473.

168. ГОСТ Р 51883-2002. Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.

169. Козлов П.В., Горбунова О.А. Цементирование как метод иммобилизации радиоактивных отходов: Озерск: М.: ПО «Маяк», 2011. 143 с.

170. Козлов П.В., Слюнчев О.М., Кирьянов К.В., Мялкин И.В. Цементирование кубовых остатков АЭС с размещением компаунда в хранилищах наливного типа // Атомная энергия. 2011. Т. 111. № 3. С. 148-154.

171. Баринов А.С., Дробышевский Н.И. Свойства битумных компаундов и требования к их захоронению // Радиоактивные отходы. 2019. № 1 (6). С. 37-45.

172. Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г. Стекла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1999. 238 с.

173. Ремизов М.Б., Козлов П.В., Логунов М.В., Колтышев В.К., Корченкин К.К. Концептуальные и технические решения по созданию на «ПО «Маяк» установок остекловывания текущих и накопленных жидких ВАО // Вопросы радиационной безопасности. 2014. № 3. С. 17-25.

174. Дубков С.А., Ремизов М.Б. Рождение и становление отечественной технологии остекловывания высокоактивных отходов в печах прямого электрического нагрева. Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2015. 130 с.

175. Вашман А.А., Полякова А.С. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. 195 с.

176. Драгинский В.Л., Алексеева Л.П., Самойлович В.Г. Озонирование в процессах очистки воды. М.: ДеЛи принт, 2007. 400 с.

177. Лукин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998. 474 с.

178. Лагунова Ю.О. Использование озона и пероксида водорода для окислительного разложения органических комплексонов в процессах очистки из водных растворов, содержащих ЭДТА // Радиохимия. 2013. Т. 55. № 4. С. 319-322.

179. Вигдорович В.Н., Исправников Ю.А., Нижаде-Гавгани Э.А. Проблемы озонпроизводства и озонобработки. М.-СПб.: Экоинформсистема, 1994. 112 с.

180. Озонотехника. Новые технологии и оборудование в водоподготовке и водоотведении М: ВИМИ, 2000. . Вып. 1. С. 35-36.

181. Озонаторное оборудование. Новые технологии и оборудование в водоподготовке и водоотведении. М: ВИМИ, 2000. Вып. 1. С. 37-39.

182. Семенов В.И. Оборудование для производства озона. / Сб. Новые

технологии и оборудование в водоподготовке и водоотведении. М: ВИМИ, 2000. Вып. 2. С. 11-16.

183. Савкин А.Е., Карлина О.К., Васильев А., Малинкин В.М., Дубинин Г.В., Лебедев Н.М., Смирнов Б.А. Испытания ультразвуковой установки для дезактивации металлических РАО // Безопасность окружающей среды. 2007. № 3. С. 38-41.

184. Васильев А.П., Савкин А. Е., Карлина О.К. Испытание опытной установки ультразвуковой дезактивации металлических радиоактивных отходов / Материалы конференции. Международная конференция «Экология человека и природа», 27 июня- 2 июля 2008, Москва- Плёс. 2008, С. 105- 106.

185. Васильев А.П., Дубинин Г.В., Малинкин В.М., Факеев П.И. (ФГУП НИКИЭТ), Коваленко В.Н.(Росатом), Лебедев Н.М.(ООО «Александра-Плюс»), Савкин А.Е.(ГУП МосНПО «Радон»), Шиманский Ю.М.(ФГУП СевРАО). Опытнo-промышленная ультразвуковая установка для дезактивации металлических ТРО / Сборник статей. Годовой отчёт ФГУП НИКИЭТ им. Н.А. Доллежала. 2008. С. 166-168.

186. Нечаев В.Р., Федоров Д. А., Савкин А. Е. Испытания опытной установки ультразвуковой дезактивации металлических радиоактивных отходов / сб. тезисов. Вторая Российская конференция молодых ученых и специалистов РАДУГА-2008 «Обращение с радиоактивными отходами. Проблемы и решения», 6-10 октября 2008 г. Г. Сергиев Посад: «ВДВ». 2008. С. 64-65.

187. Белый М.Д., Карлин Ю.В., Карлина О.К., Матвеев А.А., Невров Ю.В., Савкин А.Е., Хан В.С. Технологии и оборудование для дезактивации металлических РАО // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2016. Вып. 3(86). С. 30-39.

188. Кобелев А.П., Савкин А.Е., Синякин О.Г., Качалова Е.А., Сороколетова А.Н., Нечаев В.Р. Технология переработки плавов, накопленных на АЭС // Сборник докладов. Международный ядерный форум «АТОМТРАНС - 2006». 2006. Санкт- Петербург. С. 42-47.

189. Kobelev A.P., Savkin A.E., Sinjakin O.G., Kachalova E.A., Sorokoletova A.N., Nechaev V.R. Technology for Treatment of Salt Residue Stored at NPPs /WM'07 Conference. Tucson, AZ. CD-ROM, 7101.

190. Савкин А.Е. Переработка плавов, накопленных на АЭС // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2021. Вып. 2(108). С. 61-69.

191. Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers / IAEA. 2002. Technical reports series. No. 408. Vienna. 202 p.

192. Борзунов А.И., Никифоров А.С, Фомин Ю.К. Обращение с отработанными ионообменными смолами на атомных электростанциях СССР и за рубежом. М.: ВНИИНМ, 1981. Вып. 4 (61). 50 с.

193. Олейник М.С., Епимахов В.Н., Смирнов В.Д. Способ включения радиоактивных ионообменных смол в портландцементное связующее. Патент РФ № 2231842. Заявл. 09.07.02.

194. Епимахов В.Н., Олейник М.С. Способ включения радиоактивных ионообменных смол в портландцементное связующее. Патент РФ №2217825, заявл. 27.08.01.

195. Лебедев В.И., Шмаков Л.В., Филимонцев Ю.Н. Способ переработки радиоактивных ионообменных смол. Патент РФ №2089950, заявл. 12.07.1994.

196. Слюнчев О.М. Способ локализации отработанных ионообменных смол. Патент РФ № 227829, заявл. 01.07.2004.

197. Микробы едят радиоактивную смолу // Химия в России. 2000. №3. С. 21-22.

198. Корчагин Ю.П., Хамьянов Л.П., Кондиционирование отработанных ионообменных смол АЭС методом их глубокой дезактивации / Сб. тезисов 4 международной научно-технической конференции «Обращение с радиоактивными отходами». М.: ЭНИЦ ВНИИАЭС, 2002. С. 89-93.

199. Корчагин Ю. П. Глубокая дезактивация ионообменных смол //

Барьер безопасности. 2005. №3-4. С. 58-59.

200. Корчагин Ю.П., Хамьянов Л.П. Обращение с отработанными ионообменными смолами АЭС с использованием технологии глубокой дезактивации / Сб. тезисов 5 Международной научно-технической конференции «Обращение с радиоактивными отходами». М.: ВНИИАЭС, 2005. С. 43.

201. Савкин А.Е., Осташкина Е.Е., Павлова Г.Ю., Карлина О.К. Варианты обращения с отработавшими ионообменными смолами /Сборник тезисов докладов. Десятая международная научно-техническая конференция «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики». Москва. 2016. С. 114 – 115.

202. Савкин А.Е., Карлина О.К. Внедрение технологии кондиционирования отработавших ионообменных смол/ Тезисы докладов. Одиннадцатая международная научно-техническая конференция «Безопасность, эффективность и экономика атомной энергетики». Москва. 2018. С. 93 – 94.

203. Савкин А. Е., Карлина О. К. Разработка технологии кондиционирования отработавших ионообменных смол // Радиоактивные отходы. 2018. № 1 (2). С. 54—61.

204. Савкин А.Е., Осташкина Е.Е., Павлова Г.Ю., Карлина О.К. Опытная переработка отработавших ионообменных смол // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2016. Вып. 3(86). С. 40-49.

205. Осташкина Е.Е., Савкин А.Е. Радиационная стойкость органических компаундов для отверждения жидких радиоактивных отходов// Радиоактивные отходы. 2021. № 3 (16). С. 44—50.

206. Савкин А.Е. Очистка от радия жидких радиоактивных отходов, накопленных в Грузии// Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы. 2019. Вып. 3(99). С. 39-50.

207. Савкин А.Е., Карлин Ю.В. Переработка жидких радиоактивных отходов, накопленных в Грузии/ Труды первой научно-практической конференции «Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно-промышленных центров» ФГУП «РАДОН». 2019. С.12 – 18.

208. Предельно допустимые концентрации вредных веществ и в воде. Справ. Пос. Л.: Химия, 1972.

209. Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. Л.: Химия, Ленингр. Отделение, 1985.

210. СНиП 2.01.28-85. Полигоны по обезвреживанию и захоронению токсичных промышленных отходов. Основные положения по проектированию.

211. Разнощик В.В. Проектирование и эксплуатация полигонов для твердых бытовых отходов. М.: Стройиздат, 1981, 104 с.

212. Коузов П.А., Мальгин А.Д., Скрябин Г.М. Очистка газа и воздуха от пыли в химической промышленности. Из-во: Химия, 1993.

213. Гатауллин Р.М., Давиденко Н.Н., Свиридов Н.В., Сорокин В.Т., Медеяев И.А., Перегудов Н.Н., Дёмин А.Б., Баринов А.С., Волков А.С., Лащёнов С.М. Под редакцией Сорокина В.Т. Контейнеры для радиоактивных отходов низкого и среднего уровней активности: М.: Логос, 2012.

214. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения»: НП-093-14: утв. Федеральной службой по экологическому, технологическому и атомному надзору 15.12.2014.

215. Дмитриев С.А., Савкин А.Е., Варлаков А.П. Переработка жидких радиоактивных концентратов первой в мире АЭС / Сб. докладов. Безопасность ядерных технологий. Обращение с радиоактивными отходами. 7 международная конференция. СПб.: Про Атом, 2004. С. 209-212.

216. Авраменко В.А., Голуб А.В., Добржанский В.Г. Новая технология

переработки жидких радиоактивных отходов АЭС / Мат. Международной конф. «Приморские зори». Владивосток: ДВО РАН. С. 137-139.

217. Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А., Савкин А.Е. Обращение с кубовыми остатками АЭС // Атомная энергия. 2000. Т. 89. № 5. С. 365-372.

218. Дытнерский Ю.И. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, 1990. 471 с.

219. Приказ Федеральной антимонопольной службы от 14.12.2018 № 1787/18 «Об установлении тарифов на захоронение радиоактивных отходов класса 5 на 2019 год» (Зарегистрирован 11.01.2019 № 53310).

220. ГОСТ Р 51824-2001 Контейнеры защитные невозвратные для радиоактивных отходов из конструкционных на основе бетона. Общие технические требования. Дата введения 2002-07-01.

221. Баринов А.С., Варлаков А.П., Горбунова О.А., Ефимов К. М. Применение биоцидных материалов класса полигексаметиленгуанидинов при цементировании радиоактивных отходов / Итоги научной деятельности ГУП МосНПО «Радон» и ИЭТП за 2002 г. «Охрана окружающей среды и обращение с радиоактивными отходами научно- промышленных центров». М., 2003. вып. 10. т. 1.- С. 75-81.

222. Варлаков А.П., Горбунова О. А., Ильин В. А., Баринов А. С., Ефимов К. М., Гембицкий П. А. Применение биоцидных материалов класса полигексаметиленгуанидинов при цементировании радиоактивных отходов / Тез. докл. Первой Всероссийской молодёжной науч. конф. по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. Нижний Новгород. 2001. С. 27-28.

223. Ахмедзянов В. Р., Лащенко Т. Н., Максимова О. А. под ред. Касьяненко А. А. Обращение с радиоактивными отходами: учеб. пособие для студентов Гос. образовательное учреждение высш. проф. образования Российский ун-т дружбы народов. М., 2008.