

10. *Гончаренко Ю.Ю.* Подсистема экологического мониторинга морских вод внешних рейдов портов и портпунктов / Ю.Ю. Гончаренко, В.Н. Григорьева, М.М. Дивизинюк, М.И. Ожиганова // Системы контроля окружающей среды: сб. науч. тр. МГИ НАН Украины. – Севастополь: МГИ, 2010. – Вып. 13. – С. 30 – 34.

Надійшла до редакції 06.11.2013 р.

УДК 621.039.73(477)

## **СОРБЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ, КУБОВЫХ ОСТАТКОВ И СОЛЕВОГО ПЛАВА**

**А.М. Акимов, д.т.н., проф., С.А. Котельникова, асп.**

*Севастопольский национальный университет ядерной энергии и промышленности*

Исследовалась международная практика и возможности снижения динамики накопления жидких радиоактивных отходов на АЭС Украины. Проведены анализ и систематизация научной и технической информации о перспективных технологиях переработки ЖРО, как исходных, так и в виде кубовых остатков и солевого плава.

### **Введение**

Радиоактивные отходы как негативный техногенный фактор, сопровождающий деятельность объектов атомной энергетики (ОАЭ), являются одной из серьезных проблем как в сфере безопасности АЭС, так и в сфере промышленной экологии в целом. С позиций рентабельности и безопасности сегодня объектом интереса являются технологии полного цикла, дающие на выходе утилизированный продукт, пригодный для захоронения без какой-либо дополнительной обработки.

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) занимают особое место в производимых радиоактивных отходах (РАО), поскольку превалируют в производственных отходах и требуют более высокого уровня технологического обеспечения и научно-технической поддержки эксплуатации. ЖРО содержат продукты деления ядерного топлива, их дочерние радионуклиды и радиоактивные изотопы, появляющиеся в результате активации конструкционных материалов оборудования ядерно-энергетических установок. Большинство продуктов деления и активации имеют малые периоды полураспада. При длительном хранении ЖРО основная доля радиоактивности приходится на следующие радионуклиды: цезий-134,137, стронций-90, кобальт-60, марганец-54, рутений-106, церий-144 и другие. Из-за большого периода полураспада некоторых нуклидов, содержащихся в этих отходах, необходимо ограничивать ПДК этих нуклидов. Наибольшую озабоченность вызывают стронций-90, железо-55, углерод-14, тритий и плутоний, поскольку они не испускают легко обнаруживаемого гамма-излучения, характерного для других радионуклидов.

Наибольший объем отходов приходится на ЖРО низкого и среднего уровня активности, что требует значительных затрат для обеспечения их безопасного хранения. Тарифы на захоронение твердых средне- и низкоактивных отходов в европейских стра-

нах составляют 5...8 тыс. USD/м<sup>3</sup>. Поэтому актуальны исследования, направленные на создание технологий по переработке РАО, обеспечивающих минимальные объемы захоронения.

### **Постановка цели и задачи научного исследования**

Целью работы является анализ научно-технической информации и научно-исследовательских работ по разработке технологии кондиционирования солевого плава перед окончательным захоронением, а также по выбору технологии переработки жидких радиоактивных отходов, исключающих переработку солевого плава. Для уменьшения затрат на захоронение любой используемый способ удаления радионуклидов из ЖРО должен предполагать в качестве главной цели значительное уменьшение объема вторичных стоков, подвергаемых переработке и длительному захоронению. Сорбционные технологии с применением неорганических ионообменных сорбентов являются наиболее перспективными, так как они обладают намного более высокой избирательностью (т.н. селективностью) поглощения конкретных ионов, чем органические ионообменные смолы, и это главный фактор, влияющий на выбор материалов, пригодных для извлечения следовых количеств радионуклидов из технологических растворов сложного химического состава. Технологии переработки ЖРО, применяемые на Кольской АЭС (Россия) и АЭС «Пакш» (Венгрия), в которых используются неорганические сорбенты, избирательно извлекающие и концентрирующие радиоактивные компоненты растворов, позволяют уменьшить объем твердых радиоактивных отходов, подлежащих захоронению, в 50 - 200 раз [1].

### **Анализ международной практики избирательного извлечения радионуклидов цезия при отдельной переработке потоков, образующих ЖРО**

Для решения проблемы снижения темпов образования ЖРО одним из перспективных направлений является отдельная селективная очистка низкоактивных солевых растворов от радионуклидов, которая позволит как минимум на 50 % снизить солесодержание ЖРО, предназначенных для спецобработки и захоронения в дорогостоящих ХТРО (хранилища твердых радиоактивных отходов). К низкоактивным растворам относятся отработавшие воды спецпрачечной, регенерационные воды ионообменных фильтров очистки трапных вод (СВО-3), очистки продувочной воды парогенератора (СВО-5).

На НВАЭС (Россия) [2] получены положительные результаты при опробовании в лабораторных условиях перспективной схемы очистки низкоактивных растворов.

*Существующая схема:* источник низкоактивных ЖРО → бак хранения ЖРО → выпарной аппарат → емкость кубового остатка → установка глубокого упаривания → ХТРО.

*Перспективная схема:* источник низкоактивных ЖРО → механический фильтр → ион-селективный фильтр → контрольный бак → хранилище фильтрованного концентрата+шлам (соотношение объемов очищенного раствора и шлама составляет 10000:1).

На АЭС Германии применяют отдельную переработку различных по активности потоков ЖРО: низкоактивные – до  $3,7 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup> (трапные воды, спецпрачечные, регенерационные растворы и промывочные воды из системы продувки парогенератора) и с величиной активности  $3,7 \cdot 10^3 \dots 3,7 \cdot 10^6$  Бк/дм<sup>3</sup> (трапные воды, воды дезактивации, отходы из выпарных установок и отходы при переработке кубовых остатков) [2].

### **Перспективные технологии переработки жидких радиоактивных отходов**

К перспективным технологиям, направленным на снижение динамики накопления ЖРО на АЭС Украины, следует отнести [3 - 5] глубокую избирательную очистку кубового остатка и солевого плава от радионуклидов, а также внедрение технологии переработки ЖРО, исключающей наработку солевого плава.

Целью технологии избирательной очистки кубового остатка является доведение содержания радионуклидов в основном объеме до норм нерадиоактивных отходов путем перевода радиоактивных изотопов в малый объем и состояние, пригодное для дальнейшего длительного хранения. Такие методы очистки, с использованием сорбентов, высокоизбирательных по отношению к радионуклидам, реализованы, например, на Кольской АЭС (Россия) и на АЭС «Пакш» (Венгрия).

Согласно принятым на международном уровне принципам обращения с радиоактивными отходами, все отходы должны быть подвергнуты такой переработке, в результате которой они приобретали бы форму, пригодную для безопасного хранения или захоронения [6].

При выборе технологии переработки ЖРО в соответствии с международной практикой возможны два подхода:

*Подход 1* – создание технологии, обеспечивающей вывод солевого плава из категории РАО, таким образом, объем РАО сокращается на величину объема солевого плава. При этом химический состав отходов сохраняется, сами отходы в виде солевого плава будут относиться к категории промышленных. Солевой плав можно сохранять на объекте в отдельном месте как сырье для извлечения бора. Подобный подход реализован на комплексе «КП (Комплекс переработки) ЖРО Кольской АЭС».

*Подход 2* – создание технологии, исключающей наработку солевого плава за счет кондиционирования жидкой фазы кубового остатка до уровня разрешенного сброса во внешнюю среду с предварительным извлечением из раствора борной кислоты. Такая технология реализована на АЭС «Пакш» (Венгрия).

Технологическая схема переработки концентрата выпарных аппаратов (кубового остатка), реализованной на АЭС «Пакш» (Венгрия), приведена на рис. 1.

Схема включает реактор для удаления комплексных соединений радиоактивного кобальта, узел регенерации борной кислоты и узел селективного удаления цезия. Окислительная деструкция комплексных соединений производится с помощью подводной плазмы и добавления в раствор перекиси водорода при поддержании величины щелочности раствора на уровне  $pH = 12$  для предотвращения кристаллизации. Фильтрация цезия осуществляется на колоночных фильтрах с использованием селективного сорбента собственного производства. Комплекс переработки предусматривает возможность регенерации борной кислоты, и в нем отсутствует глубокое упаривание. Очищенная (и разбавленная) до необходимых норм по радионуклидам вода может удаляться в окружающую среду.

Работы по созданию комплекса были начаты в 1994 году в рамках Национальной программы. Тендер на реализацию комплекса выиграла фирма LVORE (Финляндия). По данным за 2012 год, затраты на переработку одного метра кубического отходов по этой технологии (без цементирования) составляют примерно 2500 дол. США [2].

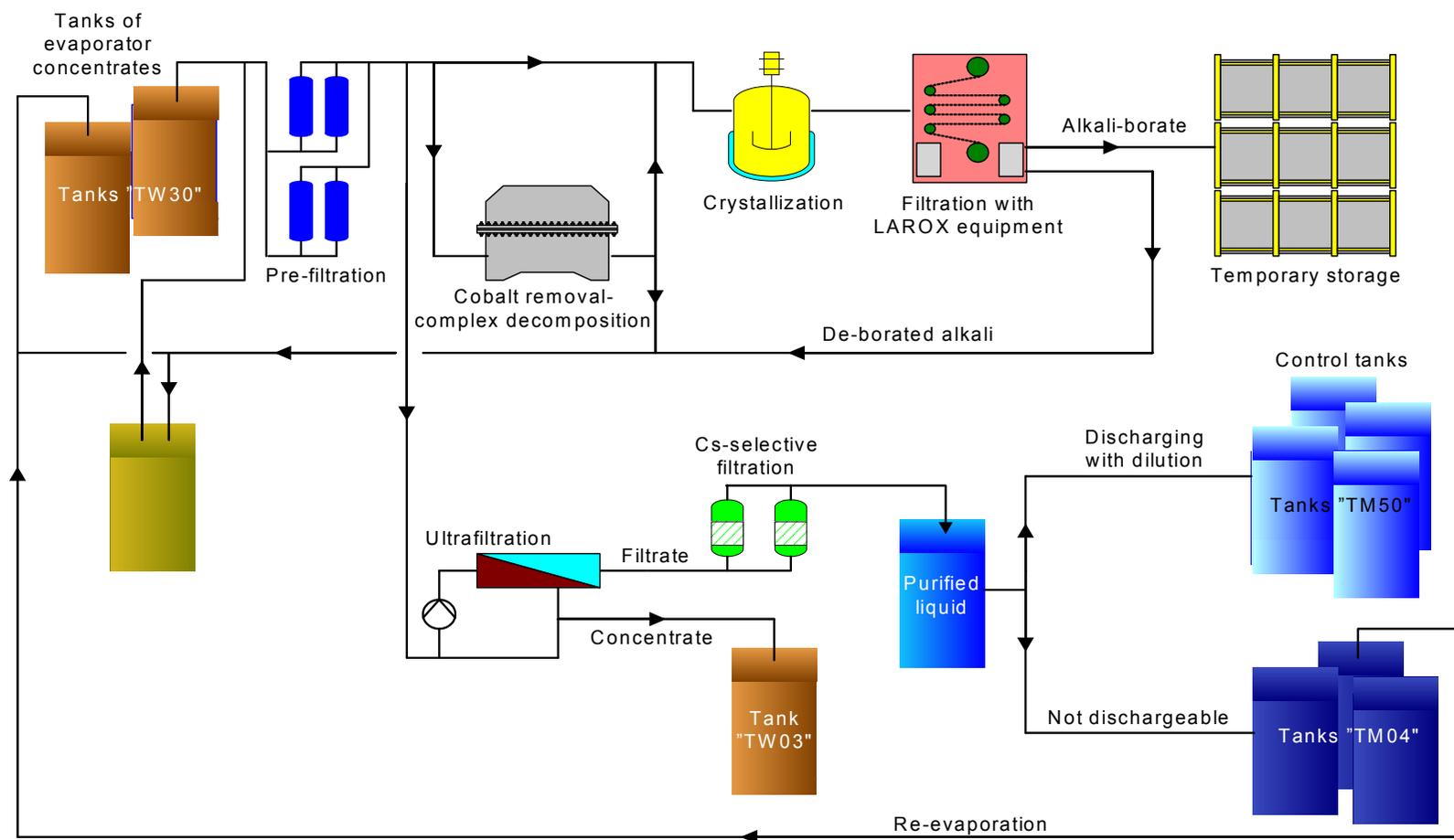


Рис. 1. Технологическая схема переработки концентрата выпарных аппаратов (кубового остатка) на АЭС Пакш

### Критерии выбора селективного фильтрующего материала

Ионообменные сорбенты (органические смолы) успешно применяются в системах водоочистки для обеспечения водного режима АЭС и очистки вод бассейнов выдержки отработанного ядерного топлива.

Промышленностью выпускается широкий ассортимент ионитов, содержащих различные функциональные группы, что позволяет легко подобрать сорбент для селективного извлечения различных ионов. Однако ионообменные смолы не обладают достаточной химической, радиационной и термической устойчивостью, а также плохо совместимы с матричными материалами для кондиционирования отработанных сорбентов. Лучшие результаты при работе с ЖРО дает применение неорганических сорбентов. Существенное увеличение коэффициента отношения объемов исходных и подлежащих захоронению отходов при внедрении стадии сорбционной очистки ЖРО обусловлено высокой величиной коэффициента распределения радионуклидов между жидкой (раствор) и твердой (сорбент) фазами ( $K_d$ ), характерной для неорганических ионообменных сорбентов. Избирательность извлечения характеризуется коэффициентом селективности ( $K_s$ ), представляющим собой отношение коэффициентов распределения радионуклидов и инертной соли. Таким образом, величины  $K_d$  и  $K_s$  служат критериями выбора сорбентов. Самой высокой избирательностью (селективностью) обладают неорганические соединения с хорошо развитыми каналами или слоистой структурой. В первом случае ионообменники предпочтительно захватывают ионы, которые идеально соответствуют размеру каналов, тогда как селективность слоистых составов связана с существованием в их структуре формирований типа краун-эфиров (циклическое образование «корона») с атомами кислорода наверху и в основании слоев, которые могут уловить ионы только определенного размера.

На рис. 2 приведена структура природного цеолита клиноптилотита с туннелями и полостями определенного размера.

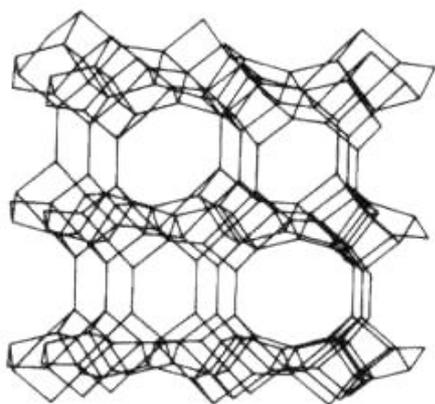


Рис. 2. Туннельная структура высокоизбирательного к ионам цезия природного цеолита

В соответствии с величиной коэффициента распределения определяется необходимое для очистки данного объема раствора количество фильтрующего материала [1]:

$$K_d = (DF - 1) \cdot V/m, \quad (1)$$

где  $K_d$  – измеряемый коэффициент распределения;

$DF$  – требуемый фактор очистки;

$V$  – объем жидкости, который требуется очистить;

$m$  – необходимое количество сорбента.

Другим критерием выбора селективного фильтрующего материала может служить коэффициент селективности ( $K_s$ , %), который рассчитывается по формуле

$$K_s = \frac{(C_0 - C_p) \cdot 100\%}{C_0}, \quad (2)$$

где  $C_0$ ,  $C_p$  – начальная и равновесная концентрации раствора, моль/дм<sup>3</sup>.

Основной успех в направлении избирательного извлечения ионов цезия из растворов сложного состава достигнут в разработке ионообменных сорбентов на основе таких комплексных координационных соединений, как гексацианоферраты переходных металлов. Промышленное использование природных сорбентов, несмотря на их дешевизну, ограничивается их низкой механической прочностью.

В соответствии с имеющейся информацией по сорбенту CsTreat величина коэффициента распределения цезия на этом сорбенте составляет  $1,5 \cdot 10^6$  см<sup>3</sup>/г при величине насыпной плотности сорбента 0,6. В этом случае коэффициент уменьшения объема ТРО при факторе очистки 10000, в соответствии с формулой (1), составит 90.

По информации о Комплексе переработки «КП ЖРО КАЭС», коэффициент уменьшения объема ТРО составляет 50 при использовании сорбента Российского производства марки «Термоксид». Сорбент представляет собой цианоферрат калия-никеля на неорганическом носителе. Цианоферраты без носителя характеризуются близкими коэффициентами распределения, следовательно, можно предположить, что различие между сорбентами этих двух марок (CsTreat и «Термоксид») обусловлено различным количеством цианоферрата, введенным в неорганическую матрицу.

Ионообменные материалы на основе гексацианоферратов переходных металлов избирательно поглощают только радиоактивные изотопы цезия. Для дезактивации ЖРО АЭС необходимы более сложные процессы и способы, в частности, извлечение радиоактивного стронция и активированных продуктов коррозии, прежде всего, кобальта.

Высокую селективность к ионам стронция, как было обнаружено, проявляет нестехиометрический гидродоксид марганца. При использовании гидродоксида марганца в качестве фильтрующего материала показана возможность одновременного извлечения из ЖРО радиоизотопов цезия, стронция, кобальта [7]. Допированные оксиды марганца со смешанной валентностью и туннельной структурой являются аналогами природных минералов (тодоркит, хомандит) с размером туннеля 0,5...0,7 нм и могут быть отнесены к ионным ситам. Степень окисления марганца и заряд слоя вносят вклад в структурную гетерогенность. Синтетические смешанные гидроксиды титана и марганца, титана и кремния также проявляют высокую селективность к цезию и стронцию.

Сравнительно недавно было установлено, что два материала на основе оксида титана – гидратированный диоксид титана и титанат (известные в литературе как НТiО или НТО), высокоселективны к ионам стронция. При этом титанаты и гидратированные оксиды титана не эффективны в удалении ионов цезия. На основе титаната в Национальной лаборатории Sandia и Техасском A&M университете была создана серия новых ионообменных материалов под общим названием «кристаллические силикотитанаты», проявляющих избирательные свойства к ионам цезия и стронция [8]. В лаборатории радиохимии Хельсинского университета в рамках европейского исследовательского проекта были разработаны эффективные фильтрующие материалы для радионуклидов стронция и кобальта [1].

На основании результатов полученных исследований финской компанией производится сорбент марки CoTreat, избирательно извлекающий ионы радиоактивного кобальта из растворов сложного состава. Эффективный в избирательном извлечении радио-

нуклидов стронция ионообменный материал на основе титаната производится финской компанией Fortum под торговой маркой SrTreat. Функционализированные ионообменные материалы на основе силикотитанатов известны под коммерческой маркой IONSIV. Материалы SrTreat, CoTreat и IONSIV прошли соответствующие тесты и применяются в реальных процессах извлечения радионуклидов цезия и стронция из ЖРО АЭС.

В табл. 1 приведены сведения о сорбентах, селективных по отношению к ионам цезия и стронция, а в табл. 2 – коэффициенты селективности при обмене с ионами натрия и емкость по ионам цезия некоторых цезий-селективных материалов.

Для дезактивации ЖРО АЭС необходимы более сложные процессы и способы, в частности, извлечение активированных продуктов коррозии, прежде всего кобальта.

Т а б л и ц а 1

**Ионообменные материалы и сорбенты, селективные по отношению к радионуклидам цезия и стронция**

Ионообменный материал, сорбент	Коэффициент распределения цезий/стронций, $K_d$	Селективность по отношению к ионам натрия, $K_S$ Cs/Sr	Стойкость в щелочных растворах
Органическая смола КУ-2-8	$10^2 / 10^4$	Низкая / низкая $< 10 / < 10^2$	до pH = 12,5
Цеолиты (природные и синтетические)	$10^3-10^4 / 0,5 \cdot 10^3$	Высокая* / высокая* $10^3 / -$	до pH = 11,0
Модифицированные алюмосиликаты (модификатор: цианоферраты, фосфаты)	$10^5 / -$	Высокая* / высокая* $10^4 / -$	Низкая стойкость модификаторов
Модифицированные алюмосиликаты (модификатор: оксид сурьмы)	$2 \cdot 10^4 / 3 \cdot 10^3$	Высокая* / высокая* $10^3 / -$	до pH = 11,0
Оксигидрат титана	низкий / $10^4$	- / Высокая*	до pH = 11,0
Синтетический $\gamma$ -гидродioxid марганца (ГДМ)	низкий / $10^4$	- / Высокая*	до pH = 11,0
Двойные оксиды на основе ГДМ	$10^3 / 10^4$	- / Высокая*	до pH = 11,0
Гидратированные оксиды, модиф. цианоферратами (Термоксид, Россия)	$1-2 \cdot 10^5 / -$	Высокая* / высокая* / -	до pH = 11,0
Sr-Treat на основе титаната натрия (Финляндия)	$- / 2 \cdot 10^5$	- / высокая** - / $2 \cdot 10^5$	до pH = 11,0
Силикотитанат (CST), Ionsiv (США)	$0,2-0,5 \cdot 10^4 / 10^4$	Высокая** / высокая** $1,8 \cdot 10^4 / 2 \cdot 10^5$	до pH = 12,5
Гранулированный цианоферрат Co-K, (Cs-treat, Финляндия)	$1,5 \cdot 10^6 / -$	Высокая** / $1,5 \cdot 10^6 / -$	До pH = 12,5
Гранулированный цианоферрат Ni-K в полиакрилонитриловой матрице (Чехия)	$(3-5) \cdot 10^6 / -$	Высокая** / высокая**	до pH = 12,5

\* – концентрация натрия до 0,1 М не влияет на величину поглощения.

\*\* – концентрация натрия до 1...3 М не влияет на величину поглощения.

Стойкими в щелочных средах и, следовательно, пригодными для переработки не только исходных ЖРО, но и концентрированных растворов выпарных аппаратов и солевого плава, являются силикотитанаты и Cs-treat, а также цианоферрат Ni-K в полиакрилонитриловой матрице производства Чехии.

Т а б л и ц а 2

**Коэффициенты селективности и емкость по ионам цезия некоторых цезий-селективных материалов ( $\text{Cs}^+/\text{Na}^+$ -обмен) [1]**

Материал	$K_S$	Емкость по ионам $\text{Cs}^+$ , мг·экв·г <sup>-1</sup>	Концентрация ионов $\text{Na}^+$ , М
Органическая смола (сульфокатионит)	< 10	~ 2	–
Цеолит (морденит)	450	~ 2	0,1
Силикотитанат (CST, UOP)	18000	~ 2	5,7
Гексацианоферрат (CsTreat)	1500000	0,4	5,0
Гексацианоферрат («Термоксид»)	10000	–	2,0

Как следует из данных, приведенных в табл. 1 и 2, наиболее предпочтительным при выборе промышленно выпускаемых избирательных к цезию материалов является CsTreat.

### Выводы

Анализ динамики накопления ЖРО в хранилищах АЭС Украины (в том числе кубовых остатков и солевого плава) показывает, что свободных объемов в ХТРО остается не более 30 %.

Отработанной технологии переработки солевого плава в твердые отходы для дальнейшего захоронения в отрасли нет.

Сорбционные технологии с применением неорганических ионообменных сорбентов являются наиболее перспективными, так как они обладают более высокой селективностью поглощения конкретных ионов (радионуклидов) по сравнению с ионообменными смолами.

Учитывая вышесказанное, дальнейшие исследования следует направить на выбор и обоснование критериев селективно фильтрующих материалов для разработки технологий, исключающих наработку солевого плава.

## СОРБЦІЙНІ ТЕХНОЛОГІЇ ПЕРЕРОБКИ РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ, КУБОВИХ ЗАЛИШКІВ І СОЛЬОВОГО ПЛАВНЯ

**О.М. Акімов, С.О. Котельнікова**

Досліджувалася міжнародна практика і можливості зниження динаміки накопичення рідких радіоактивних відходів на АЕС України. Проведено аналіз і систематизацію наукової і технічної інформації про перспективні технології переробки РРВ, як вихідних, так і у вигляді кубових залишків і солевого плавня.

## SORPTION TECHNOLOGIES for the TREATMENT of LIQUID RADIOACTIVE WASTE, VET RESIDUES and SALINE FUSION CAKE

**A.M. Akimov, S.A. Kotelnikova**

International practice and accumulation dynamics lowering possibilities of liquid radioactive waste (LRW) at the Ukrainian NPPs have been studied. Scientific and technical information about long-term LRW treatment technologies as for the initial and vet residues as saline fusion cake forms has been analyzed and systematized.

### Список использованных источников

1. *Koivula R.* Selective removal of radionuclides from nuclear waste effluents with inorganic ion exchangers / R. Koivula, R. Harjula, J. Lehto // NATO advanced Research Workshop «COMBINED and HYBRID ADSORBENRS: FUNDAMENTELS and APPLICATIONS», Kiev, Pushcha-Voditsa, Ukraine, 15 - 17 September 2005. – К., 2005. – С. 171 – 176.
2. *Поваров В.П.* Источники образования ЖРО на Нововоронежской АЭС и перспективы снижения динамики их накопления / В.П. Поваров // Матер. 8-й Междунар. науч.-техн. конф. «Водно-химический режим АЭС», Москва, 23 - 25 окт. 2012. – М., 2012. – С. 215 – 224.
3. *Добровольская И.Ю.* О проведении детального анализа причин и источников образования жидких радиоактивных отходов на примере одного энергоблока с целью разработки мероприятий по снижению количества ЖРО: отчет / И.Ю. Добровольская, П.А. Голубчик, В.Ф. Войцеховский, С.В. Шигин. – 2012.
4. *Добровольская И.Ю.* Оптимизация ВХР первого контура: начальный отчет ЗАЭС по программе TACIS-2010, сервисный контракт № 10/250-083.
5. *Бетенков Н.Д.* Влияние степени измельчения клиноптилолита на его сорбционные свойства в отношении радионуклида цезия / Н.Д. Бетенков, Т.С. Мысливец, Л.М. Шарыгин // Тр. 2-й Уральской конф., Екатеринбург, 8 - 13 сент. 2004. - Екатеринбург, 2004. – С. 179 - 184.
6. *The Principles of Padioactive Waste Managenent / International Atomic Energy Agency // Safety Series. – Vienna: IAEA, 1996. – № 111-F. – P. 36.*
7. *Dyer P.* Sorption behavious of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides / P. Dyer [and oth.] // Chem. mater. – 2000. – № 12. – P. 3798 - 3804.
8. *Miller J.E.* Development and Properties of Cristalline Silicotitanate (CST) Ion Exchangers for Radioactive Waste Applications / J.E. Miller, N.E. Brawn // SAND 97-0771, April 1997. – P. 197 – 203.

Надійшла до редакції 24.10.2013 р.

УДК 594.1:591.05(262.5)

## ВСЕЛЕНЦЫ ЧЕРНОГО МОРЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

**Т.И. Андреевко, к.б.н.**

*Севастопольский национальный технический университет*

Сравнили особенности течения углеводного и белкового обмена в тканях двустворчатых черноморских моллюсков: *Anadara inaequivalvis* Bruguiere (вселенец) и *Mytilus galloprovincialis* Lam (массовый вид). Отмечено, что организация метаболизма в организме анадары имела выраженную тканевую специфику. В жабрах и гепатопанкреасе моллюска в условиях внешней нормоксии преобладали анаэробные процессы.

### Введение

Инвазии чужеродных видов гидробионтов - одна из острейших глобальных экологических проблем. Черное море в этом смысле не исключение. Изолированность от Мирового океана; большая акватория, значительное количество рек, впадающих в него;