

УДК 541.28

Очистка жидких радиоактивных отходов сорбентами на основе минерального сырья Кольского региона в статических условиях

А.А. Маслов¹, Х.Б. Авсарагов²

¹ Технологический факультет МГТУ, кафедра химии

² Институт химии и технологии редких металлов и минерального сырья им. Тананаева, КНЦ РАН, Апатиты

Аннотация. В работе приведены результаты испытаний очистки ЖРО гражданского атомного флота ТМД сунгулитом и сфеновым концентратом в статических условиях. Изучено влияние состава растворов на эффективность извлечения радионуклидов, а для ТМД исследовано также влияние содержания калия и натрия в сорбенте при $\Sigma R_2O = 5\%$. Сунгулит перед применением прокаливается 4 часа при 650°C, затем измельчался. Размер частиц используемой фракции материалов находился в диапазоне 0.2-1.0 мм.

Abstract. The paper contains the results of tests of treating radioactive effluents of the civil atomic fleet by different materials in static states. The influence of solutions' composition on efficiency of radioactive nuclides' extraction has been studied. The influence of potassium and sodium content in the sorbent at $\Sigma R_2O = 5\%$ has also been investigated for the hardening mineral dispersion.

1. Введение

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) образуются при эксплуатации ядерных энергетических установок (ЯЭУ), переработке отработанного ядерного топлива (ОЯТ), дезактивации оборудования, помещений и спецодежды.

На перерабатывающих предприятиях (ПО "Маяк", Сибирский химкомбинат, Красноярский Горно-химический комбинат и др.) накоплено около 0.2 млн м³ высокоактивных ЖРО (~1.6 млрд Ки) и 6.6 млн м³ ЖРО средней активности (~0.7 млрд Ки) (*Концентрации...*, 2000). На предприятиях, обслуживающих транспортные ЯЭУ, накоплено около 3000 м³ в основном низкоактивных продуктов.

При эксплуатации ЯЭУ гражданского флота образуется ~500 м³/год ЖРО, которые поступают на ФГУП "Атомфлот" для утилизации. Баковое хозяйство ледоколов и судов атомного технологического обслуживания (АТО) позволяет раздельно накапливать и хранить мало солевые контурные и солевые дезактивационные воды, также воды средней и низкой активности (*Отчет...*, 1993).

При образовании и хранении ЖРО транспортных ЯЭУ необходимо учитывать следующее:

- значительная часть продуктов коррозии и радионуклидов поливалентных элементов из контурных вод удаляется с нерегенерируемыми фильтрами смешанного действия на длительное хранение;
- время хранения ЖРО может составлять более 10 лет (показателем продолжительности является отношение Cs^{137}/Cs^{134}), в течение которых коротко живущие радионуклиды распадаются, а содержание радионуклидов редких, редкоземельных элементов, железа и др. в водной фазе сокращается и за счет соосаждения с продуктами коррозии;
- многократные передачи ЖРО на суда различного назначения и перекачивание из емкости в емкость во время хранения на танкерах.

В результате в жидкой фазе продуктов, поступающих на очистку, до 90 % общей удельной бета-активности ($\Sigma\beta$) определяется радионуклидами цезия и стронция, удельная альфа-активность составляет около 0.1 % от величины $\Sigma\beta$, а количество примесей морской воды достигает ~25 г/л.

Метод термической дистилляции, используемый на АЭС, экономически неэффективен при утилизации ЖРО атомного флота (*Никифоров и др.*, 1985). На ПО "Звездочка", ФГУП "Атомфлот", ООО "Экоатом", установке "Ландыш" используются индивидуальные технологические схемы, основанные на классических методах очистки (коагуляция, осаждение, сорбция), дополненные современным оборудованием осмотического обессоливания, микрофльтрации и др.

В работах (*Зосин и др.*, 2004; 1998) на модельных растворах установлена селективная сорбция радионуклидов цезия и кобальта твердеющей минеральной дисперсией (ТМД) постоянного стехиометрического состава, приготовленной перекристаллизацией шлаков медно-никелевого производства в щелочных силикатах, и возможность ее последующего использования в качестве цементного раствора для приготовления устойчивого к выщелачиванию прочного бетона. ТМД

относятся к вязущим полифункциональным геополимерам, отличаются низкой пористостью, способностью к набуханию и, соответственно, проницаемостью к водной фазе. В работе (Кукушкина, Николаев, 2003) исследована сорбция цезия сунгулитом из модельных растворов.

2. Эксперимент, результаты исследования

Статические испытания выполнялись в соответствии с ТУ 952726-99 (ТУ..., 1999) при соотношении твердой и жидкой фаз 1:100, водной фазой служили реальные ЖРО и растворы, приготовленные на их основе. Расчет коэффициента распределения выполняли по формуле:

$$K_d = [(a_0 - a_i) / a_i] \cdot V/m, \text{ мл/г,}$$

где a_0 – объемная активность радионуклида в исходном растворе, Бк/л; a_i – объемная активность радионуклида в растворе после контакта с сорбентом, Бк/л; V – объем раствора, мл; M – масса сорбента, г.

Степень извлечения (S) радионуклида рассчитывалась по формуле:

$$S = [(a_0 - a_i) / a_0] \cdot 100, \%$$

$\Sigma\beta$ проб ЖРО после выпаривания измеряли радиометрическим методом на приборе марки КРК. Радионуклидный состав определяли на спектрометре марки DSA-1000 с полупроводниковым детектором, калибровка приборов производилась по стандартным образцам. Методики спектрометрических измерений и калибровочные образцы получены во ВНИИМ им. Менделеева. Содержание Sr^{90} определялось радиометрическим методом на приборе марки КРК после радиохимического выделения радионуклида. Содержание Y^{90} оценивалось радиометрически по изменению $\Sigma\beta$ пробы во времени.

Исходными ЖРО являлись дренажные контурные воды (ДКВ), пропущенные перед сорбцией через бумажный фильтр "синяя лента". Сухой остаток ДКВ составлял 0.8 г/л и определялся примесями морской воды, $\Sigma\beta=19$ кБк/л, в т.ч. $\text{Cs}^{137} - 9$, $\text{Sr}^{90} - 10$, $\text{Co}^{60} - 0.07$. Отношение $\text{Cs}^{137}/\text{Cs}^{134}$ составляло 30. В ходе эксперимента изменяли pH в диапазоне от 6 до 10, содержание хлорида натрия и концентрацию радионуклидов. Для этой цели использовали воды средней активности с сухим остатком 0.13 г/л, pH=6.2, $\Sigma\beta=31.5 \cdot 10^3$ кБк/л, в т.ч. $\text{Cs}^{137} - 31 \cdot 10^3$, $\text{Sr}^{90} - 35$ (концентрация других радионуклидов находилась ниже предела чувствительности прибора).

Извлечение Sr^{90} через 8 суток при начальном содержании 12 кБк/л в пробах № 2, 3 (табл. 1) составляет 96 и 98 %, а значение $K_d - 2900$ и 5900 соответственно.

Из таблицы видно, что ферроцианид никеля достигает максимальной степени извлечения (98 %) только после 150 часов контакта, тогда как все другие материалы достигают этого значения уже через 50-120 часов.

В отдельном опыте в статических условиях исходными ЖРО были реальные дезактивационные воды с pH=8.6, сухим остатком 0.8 г/л и суммарным содержанием органических веществ, измеренным по хлоропоглощению, 0.5 г/л, $\Sigma\beta$ составляла 270 кБк/л, в т.ч. $\text{Cs}^{137} - 190$, $\text{Sr}^{90} - 5.2$. Отношение $\text{Cs}^{137}/\text{Cs}^{134}$ составляло 8.6 (табл. 2).

Таблица 1. Зависимость $\Sigma\beta$, концентрации Cs^{137} (кБк/л) в растворе и степени извлечения цезия при pH=8 от времени контакта фаз в статических условиях в пробах

Время, час	№ 1 ТМД с $\text{Na}_2\text{O}=\text{K}_2\text{O}=2.5\%$			№ 2 ТМД с $\text{Na}_2\text{O}=5\%$			№ 3 ТМД с $\text{Na}_2\text{O}=\text{K}_2\text{O}=2.5\%$			№ 4 сунгулит			№ 5 ферроцианид		
	$\Sigma\beta$	Cs^{137}	S	$\Sigma\beta$	Cs^{137}	S	$\Sigma\beta$	Cs^{137}	S	$\Sigma\beta$	Cs^{137}	S	$\Sigma\beta$	Cs^{137}	S
0 (исх.)	150	140		2300	2100		2300	2100		150	140		150	140	
4	42	42	70	1400	1400	33	1000	1000	54	52	52	63	52	52	63
24	12	11	92	310	300	86	160	130	94	19	19	86	33	33	84
28	7.4	6.3	97	290	250	88	130	120	94	14	13	91	31	30	79
52	2.2	3.3	98	150	150	93	90	90	96	8.1	8.1	95	18	18	87
72	4.4	3.7	97	140	120	94	85	70	97	12	9.6	93	18	18	87
96	1.9			130	93	96	60	59	97	5.2	7.0	95	15	13	91
120	3.3	3.3	98	120	50	98	66	28	99	9.2			13	11	92
150	2.2	1.9	99	100	94	96	63	60	98	5.5	4.8	96	9.6	3	98
196	3.3	1.2	99	99	85	96	50	18	99	3.3	3	98	5.6	5.9	96

Примечание. В пробах № 1, 4, 5 раствор приготовлен разбавлением вод средней активности в дистилляте (сухой остаток 16 мг/л), в пробах № 2, 3 ЖРО низкой активности укреплены среднеактивной водой (сухой остаток 0.8 г/л).

Таблица 2. Зависимость $\Sigma\beta$ -активности (Бк/л·10⁴) раствора от времени контакта фаз и отношения K₂O/Na₂O ($\Sigma R_2O = 5\%$) в пробах сорбента

Отношение K ₂ O / Na ₂ O ($\Sigma R_2O = 5\%$)	Сутки								
	1	2	3	4	7	8	10	14	22
0	27	19	14		15	5.9	6.3	6.7	5.2
0.05	19	16	11	6.3		1.7	2.0	2.1	2.2
0.11	22	16	10.7	6		1.6	2.2	2.3	2.1
1	20	14	8.7	4.8		2.6	2.8	2.8	2.5
4	23	14	8.5		2.5	2.8	2.9	2.7	2.3
сфеновый концентрат	29	28	24		22	25	24	24	23

Значения K_d цезия для образцов сорбентов № 1-5 через 2 суток, установленных ТУ, составило соответственно 4100, 1300, 2200, 1700 и 700. Через 8 суток, при извлечении близком к 100 %, K_d составил 11600, 2400, 4100, 4700 и 2300, что превышает значения, полученные при аналогичных условиях для повсеместно распространенного ферроцианида никеля на силикагеле.

3. Заключение

Из приведенных данных видно, что дальнейшие исследования сфенового концентрата не являются рациональными. Сунгулит необходимо исследовать в динамических условиях в качестве сорбента для поглощения Sr^{90} . ТМД и сунгулит, как следует из приведенных данных, поглощают Cs^{137} не хуже, чем повсеместно распространенный ферроцианид.

Как видно из представленных данных, ТМД может использоваться для очистки ЖРО от радионуклидов Cs в статических условиях при длительном контакте фаз, но практически более выгодно использовать динамические условия, как это делается на аналогичных предприятиях России. Поэтому по нашему мнению необходимо продолжать исследования сорбционной способности сорбента в динамических условиях.

Литература

- Зосин А.П., Приймак Т.И., Авсарагов Х.Б.** Геополимерные материалы на основе магниезильно-железистых шлаков для иммобилизации и захоронения радиоактивных отходов. *Атомная энергия*, т.85, вып.1, июль 1998.
- Зосин А.П., Приймак Т.И., Авсарагов Х.Б., Кошкина Л.Б.** Лабораторные исследования вяжущих материалов для защитных барьеров на основе металлургических шлаков. *Геоэкология*, № 4, с.342-345, 2004.
- Концентрации и радиоактивный состав жидких отходов в России. *Энергетика и безопасность*, № 10, 2000.
- Кукушкина А.Н., Николаев А.И.** Сорбционные свойства сунгулитовых концентратов из руд Хабозерского месторождения. *Международная научно-практическая конференция "Наука и образование 2003"*. Мурманск, с.45-46, 2003.
- Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И.** Обезвреживание ЖРО. М., Атомиздат, 356 с., 1985. Отчет по опытной и промышленной эксплуатации комплексной схемы очистки ЖРО атомного флота. Этап 1. Мурманск, РТП "Атомфлот", 38 с., 1993.
- ТУ 952726-99. Сорбент марки СЕЛЕКС – ЦФН, 24 с., 1999.