УДК 621.039.548

От экспрессного радиохимического анализа к автономным технологиям переработки ЖРО

В. Н. Епимахов [1], ***Л. Н. Москвин*** [1, 2]

[1] ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова», г. Сосновый Бор Ленинградской области, Россия
[2] ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии», Санкт-Петербург, Россия

Аннотация

Приведено описание разработанных методов экспрессного хроматографического и мембранно-сорбционного радиохимического анализа водных сред ядерных энергетических установок, в которых совмещаются операции выделения радионуклидов и приготовления источников для измерения альфа-, бета- и гамма-излучающих радионуклидов, что достигается выделением их на импрегнированных сорбентами пористых блоках и мембранах. Представлены результаты разработки, испытания и аттестации методик определения продуктов деления и активации конструкционных материалов.

Представлены сорбционная рециркуляционная технология очистки вод бассейнов выдержки отработавших тепловыделяющих сборок с использованием в фильтрах очистки модифицированной ферроцианидом калия-кобальта смешанной ионообменной шихты и многоступенчатая мембранно-сорбционная технология переработки низкоактивных жидких радиоактивных отходов, включающая стадии микрофильтрации, ультрафильтрации, гиперфильтрации (обратно осмоса) и ионного обмена (селективной сорбции).

Ключевые слова: экспрессный хроматографический и мембранно-сорбционный радиохимический анализ, альфа-, бета- и гамма-излучающие радионуклиды, мембраны, селективные сорбенты, экстрагенты, триоктиламин, ди-2-этилгексилортофосфорная кислота, фосфоромолибдат аммония, гидратированный оксид марганца, серебро, ферроцианид калия-кобальта, микро-, ультра-, гиперфильтрация, ядерные энергетические установки.

UDC621.039.548

From rapid radiochemical analysis towards on-board LRW treatment technologies

V. N. Epimahov [1], ***L. N. Moskvin*** [1, 2]

[1] FSUE Alexandrov NITI”, Sosnovy Bor, Leningrad region, Russia
[2] Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “St. Petersburg University, Institute of Chemistry”, Saint-Petersburg, Russia

Abstract

The paper proposes a novel technology for rapid radiochemical analysis of coolant water by chromatography and membrane adsorption methods. The technology is developed for application in nuclear power facilities and combines extraction of radionuclides and preparation of alpha-, beta-, and gamma-emitting source samples for radioactivity measurements. Target radionuclides are adsorbed onto sorbent-impregnated porous pellets and membranes. Procedures for determination of fission products and activated impurities in coolant water are worked out, tested, and certified. Results of this work are presented.

The paper describes an adsorption recirculation system for cleanup of spent fuel pool water using mixed bed resin filters modified with cobalt-potassium ferrocyanide and a multi-step membrane adsorption technology for treatment of low-activity liquid radioactive waste using in succession

micro filtration, ultra filtration, hyper filtration (also known as reverse osmosis), and ion exchange (selective adsorption) methods.

Key words: Rapid radiochemical analysis by chromatography and membrane adsorption methods, alpha-, beta-, and gamma-emitting radionuclides, membranes, selective sorbents, extractants, trioctylamine, di-2-ethylhexyl phosphoric acid, ammonium phosphomolybdate, manganic hydroxide, silver, cobalt-potassium ferrocyanide, micro-, ultra-, hyper filtration, nuclear power facilities.

Основные направления радиохимических исследований, выполненных в отделе химико-технологических и материаловедческих исследований ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова» (ОХТМИ), включали развитие и совершенствование экспрессных методов радиохимического метода анализа (ЭРА) водных сред ядерных энергетических установок и, в первую очередь, теплоносителей первых контуров, а также обоснование концепции автономной переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) и разработку адекватных ей технологий автономной переработки жидких радиоактивных сред. Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд задач, включающих в себя:

– определение форм существования радионуклидов в водных средах ЯЭУ;

– обоснование выбора сорбционных и мембранных методов выделения радионуклидов из водных технологических сред и из ЖРО ЯЭУ;

– выбор адекватных решений задачи выделения реперных радионуклидов и нахождение оптимальных условий синтеза сорбционных материалов;

– разработка методик экспрессного выделения и определения радионуклидов — продуктов деления ядерного топлива и продуктов активации примесей в водных средах различного состава;

– обоснование неэффективности принятой ранее на базах атомного флота схемы переработки ЖРО, основанной на их сборе, хранении и транспортировке к местам централизованной переработки;

– разработка сорбционных и мембранно-сорбционных технологий переработки ЖРО и комплексной технологии, включающей операции цементирования концентрата для автономной переработки ЖРО транспортных ЯЭУ;

– разработка, изготовление, лабораторные, стендовые и промышленные испытания технических средств автоматизации экспрессного радиохимического анализа и средств для автономной переработки ЖРО транспортных ЯЭУ;

– внедрение разработанных методов радиохимического анализа и технологий переработки ЖРО на действующих ЯЭУ.

В процессе эксплуатации и при выводе из эксплуатации ЯЭУ возникает целый ряд радиохимических проблем, требующих применения адекватных методов контроля. В число этих проблем входит:

– контроль герметичности твэл, требующих определения в теплоносителе первого контура одновременно или выборочно следующих радионуклидов: $^{131, 132, 133, 134, 135}$I, (ΣI), ^{138}Cs, $^{91, 92}$Sr, $^{139, 140}$Ba;

– оценка скорости и характера размыва топлива, требующих определения в теплоносителе первого контура: ΣU, ^{239}Np, $^{238, 239, 240, 241, 242}$Pu, ^{243}Am, ^{242}Cm (Σα);

– контроль герметичности парогенераторов, требующих определения в теплоносителе второго контура: $^{132, 133, 134, 135}$I, ^{138}Cs;

– контроль состояния твэл в бассейнах выдержки, требующий определения в воде бассейна выдержки отработавших тепловыделяющих сборок (ОТВС): ^{90}Sr, ^{137}Cs;

– радиоэкологический контроль, требующий определения в водных сбросах и природной воде: ^{51}Cr, $^{54,56}Mn$, ^{59}Fe, $^{58,60}Co$, $^{89,90}Sr$, ^{131}I, $^{134,137}Cs$, ^{210}Po и др.;

– контроль эффективности работы барабан-сепараторов на РБМК, требующий определения в конденсате пара: ^{24}Na;

– контроль за работой установок спецводоочистки, требующий определения в жидких радиоактивных средах: ^{51}Cr, $^{54,56}Mn$, ^{59}Fe, $^{58,60}Co$, $^{89,90}Sr$, ^{131}I, $^{134,137}Cs$ и др.

Наряду с необходимостью разработки экспрессных методов радиохимического контроля перечисленных объектов постоянно требуется совершенствование технологий переработки жидких радиоактивных отходов, особенно после подписания Россией конвенции о запрете их слива в моря и океаны. Эти технологии требуют решения задач концентрирования из водных сред различного солевого состава долгоживущих радионуклидов — ^{54}Mn, ^{59}Fe, ^{60}Co, $^{89,90}Sr$, $^{134,137}Cs$ и др.

Адекватность найденных решений аналитических и технологических проблем определяется общими тенденциями инструментализации и автоматизации экспериментальных процедур, выполняемых с радиоактивными средами.

В настоящей работе обобщены выполненные в отделе химико-технологических и материаловедческих исследований (ОХТМИ) ФГУП «НИТИ им.А.П. Александрова» исследования, направленные на решение перечисленных проблем. До начала этих исследований для определения радионуклидного состава радиоактивных сред применялись длительные рутинные методики радиохимического анализа, включавшие раздельные операции выделения радионуклидов и приготовления источников радиоактивных излучений для определения их содержания. Первым прорывом в области радиохимического контроля явилось создание метода экспрессного хроматографического радиохимического анализа (ЭХРА) [1]. В основе ЭХРА заложен принцип объединения операций выделения радионуклидов и приготовления источников излучения. Унифицированный алгоритм ЭХРА включает минимум операций:

– введение корректирующего раствора, обеспечивающего создание в анализируемой пробе условий для стабилизации радионуклидов в определенных химических формах, гарантирующих их выделение применяемыми для этого сорбентами;

– фильтрация пробы через систему последовательно расположенных в хроматографической колонке монолитных блочных сорбентов, селективных к отдельным радионуклидам или группам радионуклидов, обладающих близкими химическими свойствами;

– промывка системы раствором, аналогичным по макросоставу откорректированной пробе;

– продувка системы воздухом для удаления из макропор промывного раствора;

– измерение радиоактивности извлеченных из колонки сорбентов, помещенных в специальные, соответствующие им по форме и размерам кюветы.

Из перечисленных основными являются две операции: фильтрация и измерение.

Возможности первых методик ЭХРА были ограничены определением γ-излучающих радионуклидов в теплоносителях первых контуров. Эти разработки в качестве основного этапа включали создание сорбентов, селективных к одному или нескольким реперным ра-

дионуклидам. В свою очередь, выбор схемы анализа определялся оптимальным порядком расположения сорбентов в колонке.

Для исчерпывающего обеспечения сорбентами методик определения всех вышеперечисленных радионуклидов потребовалась разработка соответствующего числа композитных сорбентов. Необходимость в композитных сорбентах определяется предъявляемыми к ним специфическими требованиями. Для того чтобы гарантировать получение монолитных сорбентов определенной геометрической формы и размеров, они должны были иметь однотипную пористую матрицу. Для создания последней был выбран химически инертный полимер — политетрафторэтилен. В свою очередь, чтобы придать сорбентам селективность к определенным радионуклидам требовались адекватные решению этой задачи модификаторы поверхности пористой матрицы. В качестве таких модификаторов использовались неорганические сорбенты или органические экстрагенты, селективные к соответствующим радионуклидам. Для ЭХРА был разработан целый ряд композитных пористых монолитных сорбентов, перечисленных в табл. 1.

Для каждого типа модификатора $HSbO_3$, SiSb, SiPSb, Ag, Cu, Bi, Co, $K_2Fe(CN)_6$, $Ba(Ca)SO_4$, FeS, MnS, SnS_2, ZnS, $Ba(Ca)SO_4$, ZrO_2, $ZrPO_4$, $Mn(OH)_2$, Ку-2-8чс, АВ-17-8чс, природные сорбенты (цеолиты, клиноптилолиты, бентониты) и другие найдены оптимальные условия модифицирования пористых матриц, обеспечивающие воспроизводимость сорбционных свойств получаемых блочных монолитных сорбентов. Каждый тип блочных сорбентов был испытан в условиях динамической сорбции, чтобы выбрать предельно допустимые объёмы анализируемых растворов в зависимости от их геометрических размеров (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики сорбентов, разработанных для ЭХРА

Модификатор (обозначение)	Формула модификатора	Выделяемые радионуклиды	Размеры, мм		Объём пробы, л
			высота	диаметр	
Отсутствует (МФ)		51Cr, 54Mn, 59Fe, 60Co, 106Ru в форме истинных и псевдоколлоидов и взвесей	05 18 05 18	25 25 70 80	1 1 2 40
Триоктиламин (ТОА)	(C8H17)3N	18Fe, 51Cr, 99Mo, 131–135I, 187W в анионных формах	18	25	1
Ди-2-этилгексилортофосфорная кислота (Д2ЭГФК)	[(C6H12)2(C2H5)2 HPO2]	54Mn, 59Fe, 60Co, 65Zn, 91,92Sr, 139Ba, 144Ce в катионных формах	18	25	1
Фосфоромолибдат аммония (ФМА)	(NH4)3 [P(Mo3O10)4]	138Cs в катионных формах	18 05	25 25	1 0,1
Сурьмяная кристаллическая кислота (СКК)	HSbO3	24Na, 90Sr, 139Ba, 144Ce в катионных формах	18 05 18	25 70 80	1 2 40
Ферроцианид калия, кобальта (ФЦ)	Co, K2Fe(CN)6	60Co, 134,137Cs в катионных формах	18 05 18	25 70 80	1 2 500
Сульфид железа (СЖ)	FeS	54Mn, 59Fe, 60Co, 65Zn в катионных формах	18 18	25 80	1 40
Мелкодисперсное серебро (С)	Ag	131–135I в анионных формах	05	25	1
Сульфат бария-кальция (СБК)	Ba(Ca)SO4	90Sr, 139Ba, в катионных формах	18 40	25 50	1 40
Диоксид циркония (ДЦ)	ZrO2	18F, 99Mo, 187W в катионных формах	18	25	1

Возможности сорбции радинуклидов композитными сорбентами в динамических условиях можно регулировать изменением содержания модификатора в матрице сорбента. Так ^{22}Na можно сорбировать на СКК при скоростях до 400 мл/мин · см^2. В качестве оптимальных условий выбраны сорбенты с 20 % содержанием сорбционно-активного материала и скорости фильтрации до 200 мл/мин · см^2 (рис.1).

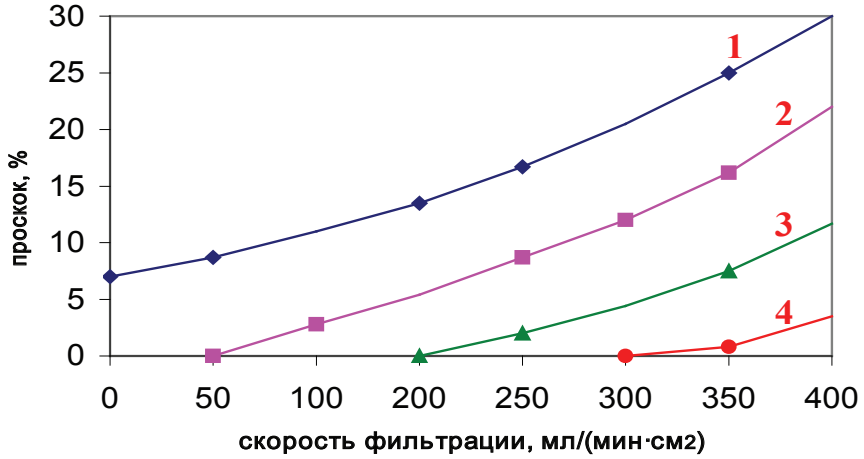


Рис. 1. Зависимость проскока следовых количеств ^{22}Na от скорости фильтрации раствора через блочный сорбент, содержащий 5 % (1), 10 % (2), 20 % (3) и 40 % (4) СКК при высоте сорбционного слоя 20 мм.

Существенным фактором, влияющим на сорбцию в динамических условиях, являются размеры частиц исходного неорганического сорбента, включённого в полимерную матрицу. При незначительном изменении размеров частиц сорбента крутизна выходных кривых сорбции существенно изменяется. Учитывая, что при фиксации частиц сорбента в пористой полимерной матрице, размеры частиц практически не влияют на гидравлическое сопротивление, для модификации матриц использовались сорбенты минимальной дисперсности [2].

Выбранный порядок расположения блочных сорбентов в схемах радиохимического анализа различается в зависимости от решаемых задач, объектов анализа, форм существования радионуклидов и требований к радиохимической чистоте получаемых источников излучений (табл. 2). При этом, включение в схему анализа дополнительных селективных сорбентов наряду с целевым выделением аналитов, может решать вспомогательные задачи.

Таблица 2

Составы исходных растворов и расположение блочных сорбентов в методиках радиохимического анализа в зависимости от решаемой задачи

Назначение методики	Состав раствора	Порядок расположения сорбентов	Выделяемые радионуклиды
Контроль герметичности оболочек твэл ЯЭУ	Na_2SO–CH_3COOH pH = 3.2–3.5	МФ–ТОА–Д2ЭГФК–ФМА	$^{131–135}I$, $^{91,92}Sr$, ^{139}Ba, ^{138}Cs
Контроль влажности пара реакторов кипящего типа	0.01 М HCl	ФМА–СКК	^{24}Na
Контроль герметичности теплообменного оборудования ЯЭУ	Na_2SO_3–CH_3COOH pH = 3.2–3.5	ДЦ–Д2ЭГФК–С–ФМА	$^{131–135}I$, ^{138}Cs
Контроль водных сбросов АЭС	0.01 М HCl	МФ–СКК–ФЦ–ТОА	γ-излучающие радионуклиды
Контроль ЖРО	Безкоррекционный режим	МФ–СЖ–ФЦ–СБК	γ-излучающие радионуклиды, ^{90}Sr

Например, при контроле влажности пара реакторов кипящего типа по ^{24}Na, который выделяется на СКК, для того чтобы исключить загрязнение СКК цезием, перед ним устанавливают ФМА [3]. Для определения радионуклидов, вероятно присутствующими в сбросных водах, устанавливается более сложная система из четырёх блочных сорбентов: МФ-СКК-ФЦ-ТОА. О возможностях последней методики можно судить из результатов радиохимического анализа сбросных вод, полученных различными методами, при аварийной ситуации на Ленинградской АЭС (табл. 3) [4].

Данные, подтверждённые многочисленными сравнительными испытаниями, позволяют утверждать, что в случае ЭХРА обеспечивается:

– повышение информативности (по ^{131}I, ^{99}Mo, ^{187}W и др.);

– возможность определения радинуклидов, находящихся одновременно в ионных и коллоидных формах, и хорошая сходимость с результатами, полученными другими методами контроля (по $^{134, 137}Cs$ и ^{51}Cr).

Таблица 3

Результаты радиохимического анализа сбросных вод АЭС при аварийной ситуации, полученные различными методами

№	Метод*	Объём, л	Объёмная активность, $n \cdot 10^{-1}$ Бк/л															
			^{137}Cs	^{134}Cs	^{131}I	^{44}Ce	^{95}Zr	^{95}Nb	^{103}Ru	^{51}Cr	^{54}Mn	^{65}Zn	^{58}Co	^{60}Co	^{59}Fe	^{99}Mo	^{187}W
I	1	88	30	10	-	43	8	14	25	300	40	3	6	13	-	-	-
	2	36	36	10	-	32	15	-	26	270	12	-	7	10	-	-	-
	3	38	39	11	94	46	37	19	49	319	7	3	5	6	-	-	-
II	1	20	16700	4500	-	-	-	-	-	-	1900	-	-	250	40	-	-
	4	0,5	20800	5700	3500	-	-	-	-	-	2400	-	-	290	-	-	-
	3	20	21900	6300	3400	-	-	-	-	580	2500	180	-	290	40	40	20

* Методы анализа: 1 — осаждение, 2 — выпаривание, 3 — ЭХРА, 4 — прямая γ-спектрометрия

Для повышения оперативности контроля сбросных вод ЯЭУ предложен вариант комплексного выделения радионуклидов на двух сорбентах. Для одновременного выделения всех γ-излучающих радионуклидов разработан специальный композиционный сорбент-коллектор, содержавший ФЦ, СЖ и АВ-17-8чс. Второй сорбент, в котором в качестве модификатора применяется СБК, или катионит Ку-2-8чс, обеспечивает выделение радионуклидов Sr. Результаты аттестации разработанной методики показывают, что воспроизводимость метода для большинства радионуклидов в изученном диапазоне концентраций не превышает 35 %. В предельном случае на смешанном сорбенте объемом 0.5 л γ-излучающие радионуклиды могут быть сконцентрированы из 500 л и измерены с нижними границами определяемых концентраций от $5 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-1}$ Бк/л. Указанные возможности метода полностью перекрывают диапазон контрольных концентраций радионуклидов, установленных для водоемов-охладителей АЭС, а оперативность возрастает на порядок. Определение стронция по данной методике проводится путем прямого измерения активности сорбента, или, после элюирования из него стронция, измерением бета-активности его препарата, приготовленного из элюата [5]. Высокими коэффициентами распределения, достаточными для выделения стронция из больших объёмов растворов, обладают все испытанные модификаторы: СБК, СКК и Ку-2-8чс.

В случае неорганических сорбентов наибольшую проблему представляет стадия элюирования. Для СКК предложен вариант восстановительного элюирования, обладающий существенными преимуществами по сравнению с известным методом вытеснительного

элюирования по скорости фильтрации, элюирования и получаемым объёмам элюата. Разработанная методика контроля низко активных водных сред АЭС позволила существенно упростить и автоматизировать радиохимический анализ. С использованием данной методики проведены комплексные обследования сложных объектов: при очистке и удалении ЖРО с опытового судна «Кит» на Ладожском озере [6], хранилищ ЖРО ЧАЭС перед проектированием завода по переработке [7], бассейнов выдержки ОТВС [8], танкеров наливного типа и плавмастерских на ТОФ и СФ [9].

Как уже отмечалось выше, возможности ЭХРА ограничены определением γ-излучающих радионуклидов, поэтому следующим этапом развития идеи создания методов ЭРА явилась разработка оперативных методов определения α- и β-излучающих радионуклидов. Метод экспрессного мембранно-сорбционного радиохимического анализа (ЭМРА) основан на выделении радионуклидов пористыми мембранами, импрегнированными селективными сорбентами. На данном этапе потребовалось решение двух взаимосвязанных задач:

– создать сорбционные мембраны, обеспечивающие селективное выделение радионуклидов;

– доказать, что они могут служить источниками α- и β-излучения без значимого вклада их самопоглощения в получаемом источнике излучения.

Для решения первой задачи потребовалось:

– выбрать пористую матрицу мембран;

– выбрать сорбенты для импрегнирования этих матриц;

– разработать способы импрегнирования.

Среди испытанных способов импрегнирования (адгезионное нанесение из растворов, вакуумное напыление, введение при синтезе в исходную матрицу) наиболее эффективным с точки зрения простоты технологических операций и эффективности сорбции на полученных мембранах оказалось адгезионное нанесение из растворов [10].

На основе ацетатцеллюлозных матриц с использованием различных импрегнирующих компонентов было разработано несколько типов сорбционных мембран и методик радиохимического анализа [11]. Проверка возможности использования сорбционных мембран в качестве источников α- и β-излучения проводилась на примере выделения и определения радионуклидов полония и йода. Сопоставление α-спектров-источников, полученных выделением ^{210}Po на серебряном диске и на серебросодержащей мембране, показало, что самопоглощение не превышает 5 % и не происходит заметного уширения пика [14]. Закономерно ещё меньшим оказался вклад самопоглощения при приготовлении β-источников [15].

Существенными преимуществами пористые мембраны обладают по скорости сорбции радионуклидов. По традиционной методике Флинна количественное выделение ^{210}Po на серебряном диске происходит за 75 минут при температуре 90 °C. При комнатной температуре на серебре, а также и на меди, за это же время выделяется, соответственно, 26 % и 14 %. В тоже время полнота выделения на мембране, импрегнированной мелкодисперсным серебром (МИС) достигает 98 % за первые минуты контакта (рис. 2).

При высоких скоростях фильтрации выделяются трансурановые элементы (ТУЭ): ^{238,239,240,241,242}Pu, ^{243}Am, ^{242}Cm на мембранах импрегнированным гидратироксидом марганца (МИГОМ) [16]. При изучении сорбции йода на металлсодержащих сорбентах установлено, что, характер специфической адсорбции анионов определяется растворимостью химиче-

ских соединений, образующихся между сорбируемыми ионами и импрегнированными на поверхности мембран атомами металла [15].

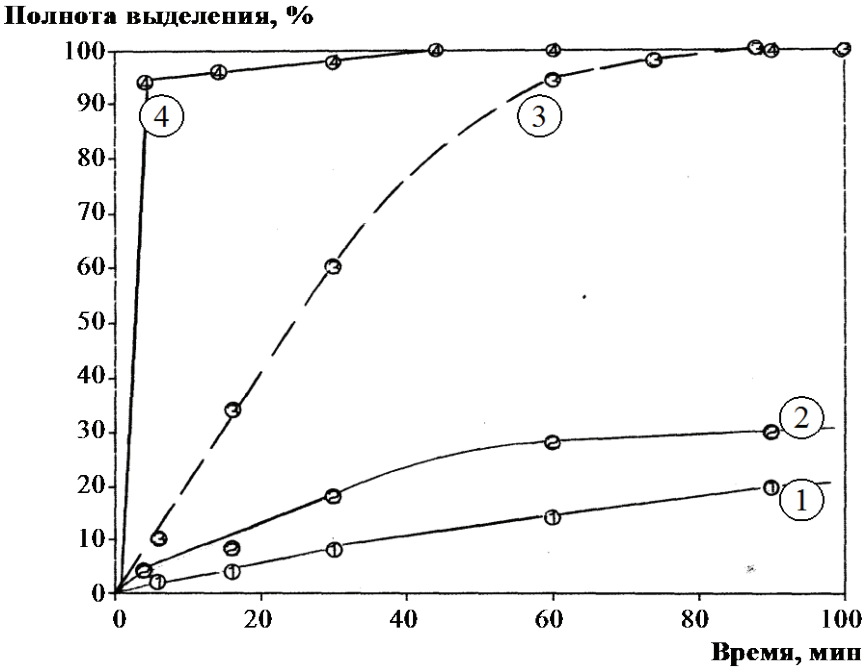


Рис. 2. Зависимость полноты выделения полония на медных (1) и серебряных (2, 3) дисках и мембранах МИС (4) от времени контакта при температурах 25 °С (1, 2, 4) и 90 °С (3).

За счёт конкурирующей адсорбции возможно выделение йодид-ионов из водных сред с высоким солевым фоном. Проведённое сравнение методик анализа с выделением радионуклидов йода на ТОА (по схеме ЭХРА) и на МИС в ЭМРА показало, что при определении на МИС:

– в 10 раз снижается предел обнаружения;
– в пять раз возрастает точность определения активности всех радионуклидов йода (с 25 до 5 %), включая короткоживущие (132I, 134I);
– за счет высокой радиохимической чистоты увеличивается отношение «пик/комптон», практически исчезает эффект наложения линий с близкими энергиями;
– в десятки раз увеличивается оперативность анализа — результат получают через 1–2 часа после отбора пробы;
– появляется возможность измерения радионуклидов йода на штатных β-радиометрах в корабельных условиях;
– сохраняются все преимущества ЭХРА по отношению к классической схеме радиохимического анализа.

Аналогичные преимущества прослеживаются по сравнению с традиционными методами контроля при определении альфа-излучающих радионуклидов:

– самопоглощение в мембране альфа-излучения составляет 5 %;
– увеличение полуширины пиков не превышает 15 %;
– время анализа сокращается в 120 раз;

– предел обнаружения снижается в 80 раз;

– расход серебра сокращается в 170 раз;

– скорости фильтрации достигают 500 мл/мин·см^2.

Одним из важнейших достоинств методов ЭРА: ЭХРА и ЭМРА явилась простота автоматизации разработанных методик.

Для автоматизации экспрессного радиохимического анализа разработана технология изготовления блочных сорбентов, поставляемых на базы флота и АЭС, а также несколько типов Установок Радиохимического Анализа УРАН («Уран-05М», «Уран-07» «Уран-Б» с перистальтическими насосами и компрессорами, которые могут быть установлены как в лабораториях, так и непосредственно на линиях пробоотбора технологических сред, включая пробоотборные линии первого контура и линии водных сбросов АЭС. Для автоматизации ЭМРА разработаны методики и установки радиохимического анализа «Уран-М», блоки выделения радионуклидов БХ-138 для радиометров нового поколения РКС-02С и фильтродержатели ФД-70Е для автоматизированного рабочего места радиохимического контроля (АРМ РХК) (рис. 6, 7).

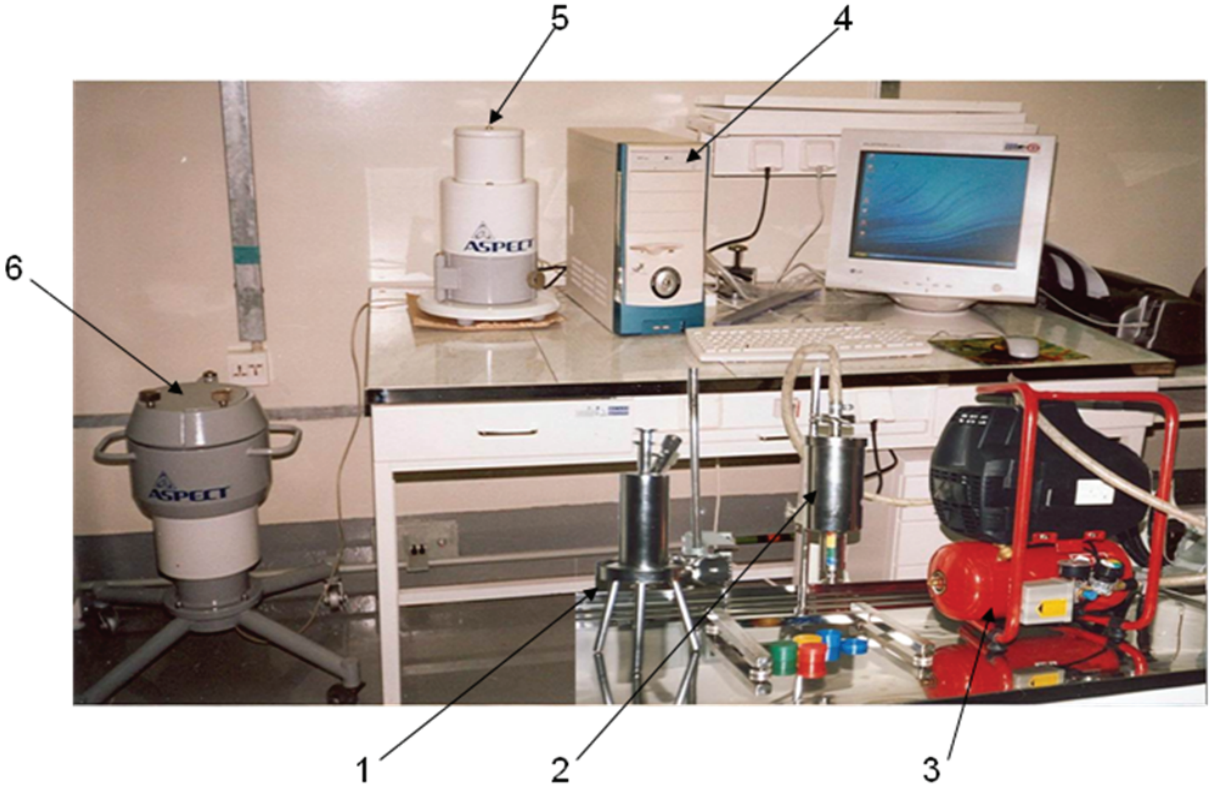


Рис. 3. Автоматизированное место инженера-радиохимика АЭС:

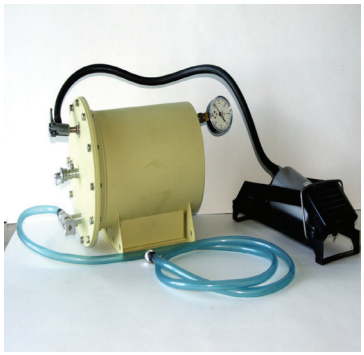
1 — фильтродержатель ФД-70Е, *2* — установка радиохимического анализа «Уран-13М», *3* — компрессор в составе спектрометрического комплекса «Гамма-Бета-1С», *4* — компьютер с ПО Gamdit_RXL, реализующим управление спектрометрами и методиками выполнения измерений, *5* — блок детектирования бета-спектрометра «Бета-1С», *6* — блок детектирования гамма-спектрометра «Гамма-1С».

Испытания разработанных методик контроля радионуклидного состава ЖРО на принципах ЭХРА на базах атомного флота привели к идее реализации аналогичных подходов для их переработки. Переход от аналитического масштаба эксперимента к технологиче-

скому во многом определялся тем, что в конце 80-х и в 90-е годы в Российской Федерации возникла необходимость массового вывода из эксплуатации атомных подводных лодок, которая сопровождалась потребностью в переработке больших количеств жидких радиоактивных отходов. Так, только на предприятиях Госкорпорации «Росатом» суммарное количество радиоактивных отходов, с учётом предшествующей деятельности, в 2018 г. составляло 2.2 млрд. Ku. Из них в виде ЖРО — 87 %. В качестве решения проблемы была выдвинута и обоснована концепция автономной переработки ЖРО непосредственно на базах флота [19].

Блок выделения радионуклидов БХ-138

Блок барботажа БХ-136С

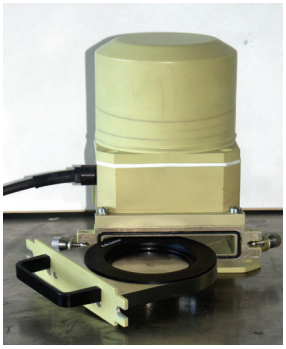


Блок продувки БП-01С

Общий вид измерительного комплекса радиометра РКС-02С

Блок детектирования БДИБ-04С

Пульт измерительный УИ-111С



Блок детектирования БДИА-03С

Рис. 4. Корабельный радиометр РКС-02С.

Технологии автономной переработки ЖРО предлагались в качестве альтернативы их сбора на специальных судах и доставке к местам централизованной переработки, что приводило к загрязнению радионуклидами объектов окружающей среды. При разработке этих

технологий в максимальной степени использовались полученные в процессе разработки и испытаний методов радиохимического контроля технологических сред ЯЭУ данные об их радионуклидном составе и формах нахождения в них радионуклидов.

ЖРО ТЯЭУ имеют сложный радионуклидный состав и, в основном, формируются водами 1, 2, 3 контуров и бассейнов выдержки (БВ) ОТВС. В них может присутствовать до 20 радионуклидов в различных химических формах. Активность-определяющими радионуклидами являются ^{90}Sr и ^{137}Cs, и в меньшей степени ^{60}Co, ^{134}Cs, ^{54}Mn. Объем ЖРО формируется, в большей степени, трапными водами, активность — контурными водами, а солесодержание — сливами химических лабораторий и природными водами. Эти данные позволили с большей уверенностью подойти к разработке автономных технологий очистки радиоактивно-загрязнённых вод.

При разработке автономных технологий внимание одновременно было обращено на экономические факторы, включая практическую доступность предлагаемых решений условиям базирования объектов с ЯЭУ. Например, высокая активность воды бассейнов выдержки отработанного топлива определяется ^{137}Cs и ^{90}Sr, причём на долю последнего может приходиться до 80–90 % всей активности. Для автономных технологий, призванных работать в непосредственной близости от ЯЭУ, наиболее рациональным является использование способов и материалов, постоянно применяемых при их эксплуатации. Деионизация воды на фильтрах со смешанной загрузкой ионообменных смол не может быть непосредственно перенесена на решение проблем очистки воды с учётом их возможного засоления. В этом случае сульфокатионит обеспечивает эффективное выделение только радионуклидов стронция.

Для эффективной очистки воды от цезия даже при высоком солесодержании (до 35 г/л по NaCl) предложен ферроцианид никеля, нанесённый на шихту фильтра смешанного действия из катионита в H^+-форме и анионита в OH-форме.

Оптимальным, с точки зрения эффективности очистки воды от ^{90}Sr и ^{137}Cs, является соотношение ингредиентов: 85 %-смесь сульфокатионита Ку-2 и анионита в OH^- — форме для поддержания водно-химического режима в бассейне выдержки и 15 %-смесь Ку-2 и АВ-17, подвергнутых модификации по предложенной технологии для очистки от ^{137}Cs [20].

ЖРО, образующиеся на корабельных ЯЭУ, представляют собой сложную трехфазную систему, включающую водную фазу с солесодержанием до 20 г/л, взвеси и нефтепродукты. Содержание радионуклидов в отдельных фазах неравномерно (табл. 4). За счёт высоких коэффициентов распределения K_p максимальную удельную активность имеют взвеси. Однако, из-за большого объема водной фазы, она является определяющей по количеству радионуклидов (86 %) (табл. 5).

Таблица 4

Распределение радионуклидов между фазами ЖРО в танкере

Фазы ЖРО		Нефтепродукты	Вода	Донные отложения
Объем фазы,%		0.05 %	99.9 %	0.05 %
αβ-излучающие нуклиды	Бк/л	$1.3\cdot10^5$	$1.3\cdot10^4$	$3.7\cdot10^6$
	%	3.3	0.33	96.4
^{137}Cs	Бк/л	$1.0\cdot10^5$	$4.4\cdot10^3$	$3.1\cdot10^6$
	%	3.2	0.13	96.6
^{90}Sr	Бк/л	-	$8.1\cdot10^3$	$5.6\cdot10^5$
	%	-	0.18	99
^{60}Co	Бк/л	$6.3\cdot10^4$	$5.2\cdot10^2$	$1.0\cdot10^7$
	%	0.6	0.01	99.4

Состав водной фазы определяется, как правило, солями, поступающими с морской водой, а также компонентами отработанных дезактивирующих растворов различных рецептур, корректирующих и консервирующих добавок в технологические среды ЯЭУ. В состав взвесей и отложений входят гидроксиды железа, соли жесткости, илы органического и неорганического происхождения. Исследования состава ЖРО на флоте показали, что отходы являются не только радиоактивными, но и химическими из-за присутствия в них вредных химических веществ, таких, как нефтепродукты и тяжелые металлы: кадмий, свинец, хром и другие, содержание которых превышает ПДК в десятки и сотни раз.

Таблица 5

Значения коэффициентов распределения ($К_р$) радионуклидов между фазами ЖРО в танкере

Радионуклиды	Коэффициенты распределения ($К_р$) между фазами	
	Нефть — вода	Донные отложения — вода
^{137}Cs	$4.2 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^6$
^{90}Sr	-	$1.2 \cdot 10^5$
^{60}Co	$2.1 \cdot 10^5$	$3.6 \cdot 10^7$
αβ-излучающих нуклидов	$8.8 \cdot 10^4$	$5.2 \cdot 10^5$

Полученные данные о фазовом и радионуклидном составе типичных для ЖРО ТЯЭУ позволили подойти к выбору адекватных технологий для их автономной переработки. При обосновании мембранно-сорбционной технологии учитывались:

– низкая удельная активность и сложный физико-химический состав ЖРО;

– желательно низкая энергоёмкость и простота технологических операций.

В основе автономной мембранно-сорбционной технологии (АМСТ) переработки ЖРО ЯЭУ лежит идея последовательного выделения радионуклидов на мембранных фильтрах и селективных сорбентах, ранее реализованная в методиках радиохимического анализа. Незначительное отличие, но весьма существенное для технологии, состоит в реализуемой полноте выделения радионуклидов из растворов:

– для методик ЭХРА — достаточна 99 % полнота выделения;

– для АМСТ — необходима 99.9999 % полнота выделения.

Поэтому потребовалось последовательное включение нескольких стадий выделения радионуклидов: микро-, ультра- и гиперфильтрации. Это потребовало включения в разработанную схему сорбционной технологии дополнительных модулей очистки: микрофильтрации, ультрафильтрации и гиперфильтрации (обратного осмоса).

В окончательной версии для переработки ЖРО была разработана модульная мембранно-сорбционная установка (ММСУ), принципиальная схема которой представлена на рис. 5.

Эффективность работы ММСУ оперативно контролировалась модулями химического и гамма-спектрометрического контроля исходной и финишной воды. Результаты предварительных испытаний, проведённые в НИТИ, показали, что ММСУ обеспечивает очистку низкоактивных ЖРО до санитарных норм по радионуклидам и вредным химическим веществам, допускающих слив очищенной воды в открытые водоемы.

Промышленные испытания автономной технологии переработки проводили на танкере наливного типа Тихоокеанского флота. Испытания подтвердили правильность выбранных методических и технологических решений. Достигнутые $К_{оч}$ на уровне 10^5–10^6 ранее полу-

чали только при дистилляции, совмещенной с ионным обменом, то есть при использовании значительно более энергоёмких технологий (рис. 6, табл. 6).

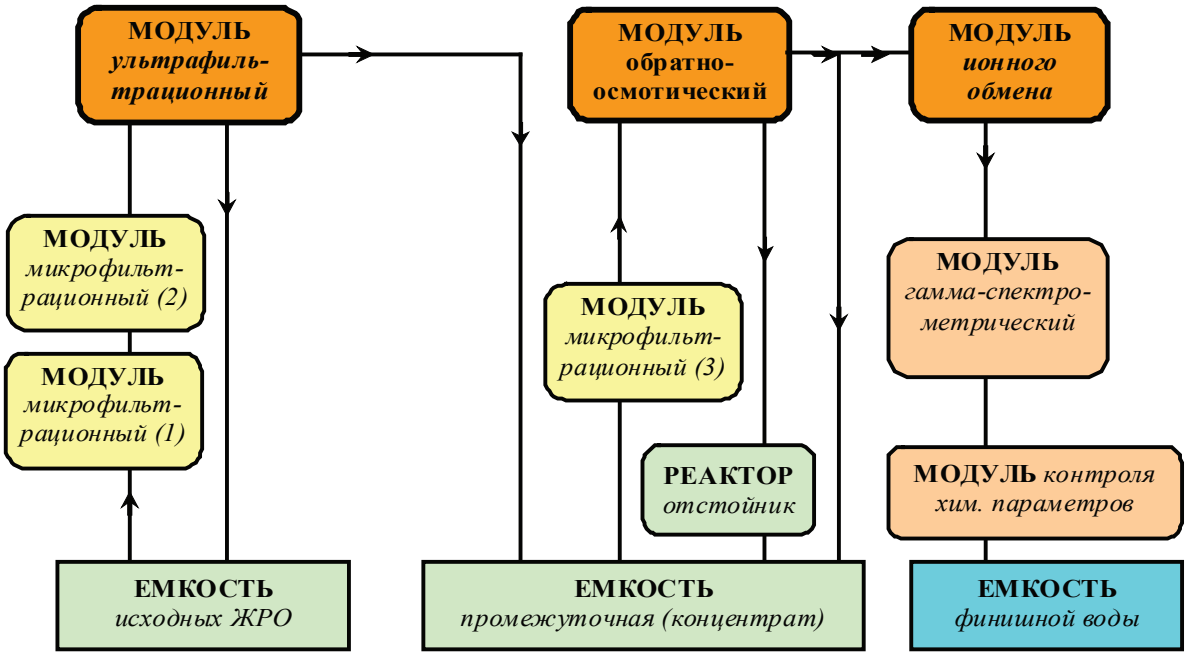


Рис. 5. Принципиальная схема модульной мембранно-сорбционной установки по концентрированию ЖРО.

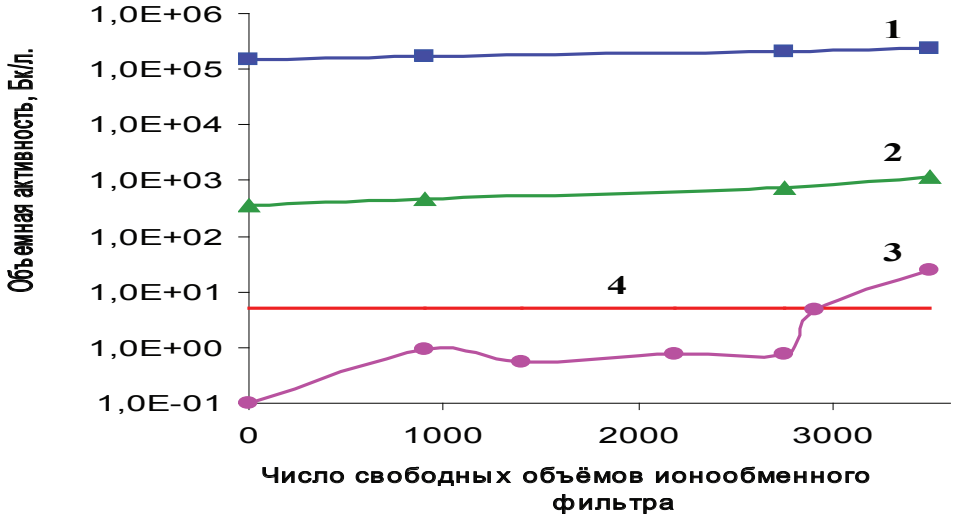


Рис. 6. Зависимость суммарной объемной активности β-излучающих радионуклидов после предфильтров (1), МОО (2) и после МИО (3) от объема пропущенных ЖРО, (4) — уровень вмешательства по ^{90}Sr.

Модульный принцип разработанной автономной технологии переработки ЖРО позволяет, при необходимости, легко включать дополнительные или исключать избыточные стадии очистки. Так, ионообменные смолы могут заменяться селективными сорбентами, может вводиться модуль предварительного умягчения растворов, использоваться двухстадийная мембранная обработка и т. д. и т. п. [19].

Заключительным этапом работы по созданию технологии автономной переработки ЖРО явилась разработка максимально доступной технологии отверждения концентратов, получа-

емых с помощью ММСУ. На этом этапе исследований потребовался выбор оптимальных рецептур цементных компаундов, соответствующих составам концентратов радиоактивных отходов.

Таблица 6

Усредненные данные радиохимического контроля исходных ЖРО и финишной воды на ММСУ

Параметры, единицы измерения	Радионуклиды			
	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co	^{54}Mn
Объемная активность исходных ЖРО, Бк/л	310–460	4800–5600	90–110	0.7
Индекс потенциальной опасности ЖРО, $I_{по\,(и)}$	до 4.2	до 112	до 0.27	до 0.00036
Объемная активность финишной воды, Бк/л	0.03–0.12	0.11–0.23	0.9–2.6	-
Индекс потенциальной опасности финишной воды, $I_{по\,(ф)}$	до 0.0011	до 0.0046	до 0.0024	-
Коэффициент очистки ЖРО на стадии обратноосмотической фильтрации, отн. ед.	до 140	до 25	до 110	до 5
Коэффициент очистки ЖРО на стадии ионного обмена, отн. ед.	до 1730	до 6570	до 35	до 22
Коэффициент очистки ЖРО на ММСУ в целом ($К_{оч.общ}$), от. ед.	до 17000	до 44000	до 3900	до 110

Невысокая степень радиоактивной загрязненности ЖРО ТЯЭУ позволяет их концентраты также отнести к низкоактивным отходам. Для цементирования концентратов было выбрано соотношение концентрат/цемент, равное 0.5–0.7. Подобный цементный раствор обеспечивает степень наполнения компаунда до 38 %. Для повышения прочности фиксации радионуклидов в отвержденных продуктах использовали добавки кембрийской глины Ленинградской области в количестве 10 % от массы цемента. При изучении влияния состава связующих на качество цементных компаундов для отверждения использовали цементы различных марок. Выщелачиваемость радиоцезия из всех концентратов с солесодержанием до 50 г/л, отвержденных цементом, уже через 2 месяца составляет менее $1 \cdot 10^{-3}$ г/см$^2 \cdot$ сут, то есть, согласно нормативных документов (РД9510497–93), эти отвержденные продукты пригодны для захоронения в хранилищах траншейного типа.

В целом, рассматриваемые цементные компаунды по прочности фиксации радионуклидов не уступают битумным компаундам. Кроме того, солевой состав концентратов, определяемый в основном бикарбонатами, хлоридами и сульфатами щелочных и щелочноземельных металлов, исключает возможность опасного химического загрязнения грунтовых вод, в отличие от отвержденных битумом концентратов АЭС.

Выполненные исследования в прикладном плане показали, что метод ЭРА на принципах совмещения операций комплексного выделения радионуклидов и приготовления источников радиоактивных излучений является универсальным методическим решением, позволяющим упростить и автоматизировать методики радиохимического анализа всех жидких радиоактивных сред, образующихся в процессе эксплуатации ядерных энергетических установок и атомных электростанций от теплоносителя первого контура до сбросных и природных вод.

В дополнение к первой версии ЭРА в виде ЭХРА выдвинута и обоснована идея мембранно-сорбционного радиохимического анализа, позволяющего экспрессно выделять и определять α- и β-излучающие радионуклиды. Разработаны методики мембранно-сорбционного радиохимического определения в водных средах различного солевого состава

$^{238, 239, 240, 241, 242}Pu$, ^{243}Am, ^{242}Cm и ^{210}Po, а также суммы радионуклидов цезия и йода с помощью α- и β-радиометров.

Проведены испытания разработанных методик экспрессного хроматографического и экспрессного мембранно-сорбционного анализа в условиях действующих АЭС, корабельных и базовых лабораторий и показано, что по лимитирующим параметрам (продолжительность анализа, нижние пределы обнаружения, трудозатраты и минимизация дозовых нагрузок на персонал) они превосходят все известные аналоги. Методики включены в руководящие документы по радиохимическому контролю на транспортных ЯЭУ и АЭС, внедрены на большинстве отечественных АЭС и других объектах атомной энергетики, включены в состав корабельных радиометров РКС-02С, а также автоматизированных рабочих мест радиохимических лабораторий АЭС.

Предложен способ модифицирования смешанной загрузки ионообменных фильтров ферроцианидом калия-никеля, обеспечивающий высокую эффективность выделения на них радионуклидов цезия независимо от солесодержания перерабатываемых водных сред. Разработана сорбционная рециркуляционная технология очистки вод бассейнов выдержки ОТВС с использованием в фильтрах очистки смешанной ионообменной шихты (КУ-2 и АВ-17), частично модифицированной ферроцианидом калия-никеля, обеспечивающая высокую эффективность очистки воды от долгоживущих радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs.

Разработана многоступенчатая мембранно-сорбционная технология для автономной переработки низкоактивных ЖРО транспортных ЯЭУ, включающая стадии микрофильтрации, ультрафильтрации, гиперфильтрации (обратного осмоса) и ионного обмена (селективной сорбции). Для осуществления технологического процесса в условиях эксплуатации транспортных ЯЭУ разработаны и изготовлены модульные мембранно-сорбционные установки (ММСУ) с включёнными системами γ- и β-спектрометрического и химического контроля. Изучены процессы очистки ЖРО от радионуклидов и химических примесей на модельных растворах и реальных отходах, образующихся при эксплуатации транспортных ЯЭУ, последовательно на каждой стадии технологического цикла. Подтверждена целесообразность выбранной схемы очистки и показано, что по коэффициентам очистки от большинства радионуклидов и вредных химических примесей разработанная технология не уступает стационарной дистилляционно-сорбционной схеме, а по эффективности очистки от примесей летучих веществ превосходит ее.

В качестве заключительной стадии автономной переработки ЖРО разработана технология кондиционирования концентратов ММСУ методом цементирования, практически реализованная в модульных установках цементирования концентратов. Найдены условия снижения скорости выщелачивания радионуклидов цезия из цементных компаундов за счет добавки природных неорганических сорбентов — кембрийских глин. Показано, что по достигнутым скоростям выщелачивания ^{137}Cs получаемые цементные компаунды конкурентны с компаундами, получаемыми при битумировании, и пригодны для захоронения не только в типовых бетонных хранилищах, но и в открытом грунте.

Авторы выражают благодарность Амосовой О. А., Мысику С. Г., Прохоркину С. В. за помощь в проведении экспериментальных исследований, отработке методик радиохимического анализа и радиохимических технологий.

Литература

1. Определение изотопного состава воды 1 контура методом группового хроматографического разделения / Л. Н. Москвин, В. С. Мирошников, В. А. Мельников, Г. К. Слуцкий, Г. Г. Леонтьев // Атомная энергия. 1973. Т. 35, № 2. С. 83–90.

2. Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике / Л. Н. Москвин, М. Ф. Гумеров, А. А. Ефимов [и др.]; ред. Л. Н. Москвин. М.: Энергоатомиздат, 1989. 259 с.

3. Определение влажности пара на АЭС с реакторами кипящего типа методом экспрессного радиохимического анализа / Л. Н. Москвин, В. А. Мельников, Н. Я. Цыганков, В. Н. Епимахов // Атомная энергия. 1980. Т. 48, Вып. 4. С. 246–247.

4. *Мельников В. А.* Комплексный радиохимический анализ радионуклидов в водных сбросах и водоемах-охладителях АЭС. 1. Выбор условий суммарного концентрирования гамма-излучающих радионуклидов / В. А. Мельников, Л. Н. Москвин, В. Н. Епимахов // Радиохимия. 1984. Т. XXVI, Вып. 6. С. 783–789.

5. *Мельников В. А.* Комплексный радиохимический анализ радионуклидов в водных сбросах и водоемах-охладителях АЭС. 2. Избирательное выделение радионуклидов $^{89,\,90}$Sr / В. А. Мельников, Л. Н. Москвин, В. Н. Епимахов // Радиохимия. 1985. Т. XXVII, Вып.4. С. 490–494.

6. Экспрессный хроматографический радиохимический анализ радионуклидов в сбросных и природных водах / Л. Н. Москвин, В. Н. Епимахов, Н. Н. Еремин, В. С. Мирошников, В. П. Мирошникова, В. А. Мельников // Вопросы атомной науки и техники. Серия радиохимия.—1980. Вып. 1(3). С. 3–10.

7. Анализ состояния ЖРО хранилищ ПО ЧАЭС их радиационной и экологической безопасности / В. Н. Епимахов, А. В. Носовский, С. Н. Некрестьянов, Г. Г. Леонтьев [и др.]. Вопросы материаловедения, 1997. Вып. 2(8). С. 45–64.

8. Разработка полуавтоматической системы комплексного контроля радионуклидов в водных сбросах АЭС / Л. Н. Москвин, Г. Г. Леонтьев, В. Н. Епимахов, В. А. Мельников, С. Н. Некрестьянов, А. П. Еперин, В. Т. Щербина // Радиационная безопасность и защита АЭС / Ред. Ю. А. Егоров. М.: Энергоиздат, 1981. Вып. 6. С. 232–239.

9. Наукоемкие технологии «НИТИ им. А. П. Александрова» по обращению с радиоактивными отходами / В. Н. Епимахов, А. А. Ефимов, Г. Г. Леонтьев, В. А. Мельников // Экология и атомная энергетика. 1998. Спец. вып. С. 40–43.

10. *Москвин Л. Н.* Определение полония в водных средах с использованием металлосодержащих мембран / Л. Н. Москвин, В. Н. Епимахов, О. А. Амосова // Радиохимия. 1992. Т.XXXIV, Вып. 1. С. 183–188.

11. *Епимахов В. Н.* Определение α-излучающих радионуклидов в водном теплоносителе АЭУ с использованием мембран, импрегнированных гидратированным диоксидом марганца / В. Н. Епимахов, С. В. Глушков // Радиохимия. 1994. Т. 36, Вып.6. С. 514–517.

12. *Епимахов В. Н.* Сорбционное выделение радионуклидов из водных растворов на металлосодержащих мембранах / В. Н. Епимахов, О. А. Амосова, В. В. Четвериков // Радиохимия. 1994. Вып. 4. С. 333–337.

13. From Rapid of Radiochemical Analisis to Modern Radiochemical Technologies, For Decontamination of Gas-Aerosol Realeses and Liquid Radwaste / V. N. Epimakhov, G. G. Leontjev, V. V. Chetverikov, S. N. Nekrestjanov // Poster paper for Topsael-96. “Demonstration the Practical Achievments of Nuclear Waste Management and Desposal Topseal-96. Stokholm. 9–12 June. 1996.

14. *Moskvin L. N.* Determination of polonium in aqueous media using metalcontaining membranes / L. N. Moskvin, V. N. Yepimakhov, O. A. Amosova // J. Radioanalitical and Nuclear Chemistry. Letters. 1993. № 175 (6). P. 455–466.

15. *Yepimakhov V. N.* Radioiodine adsorption from agueou solution on Metal-containing Membrane filters / V. N. Yepimakhov, V. V. Chetvericov // J. Radioanalitical and Nuclear Chemistry. 1998. Vol. 232, Nos. 1–2. P. 167–170.

16. *Yepimakhov V. N.* Determination of U, Pu, Am and Cm in water coolant of nuclear power plants using membranes impregnated with hydrated manganese dioxide / V. N. Yepimakhov, S. V. Glushkov // J. Padioanalitical and Nuclear Chemistry. 1998. Vol. 232, Nos 1–2. P. 163–166.

17. *Епимахов В. Н.* Развитие экспрессного хроматографического радиохимического анализа применительно к решению задач технологического и радиоэкологического контроля в атомной энергетике / И. Н. Епимахов, Л. Н. Москвин Л.Н // Экология и атомная энергетика. 2003. Вып. 2. С. 76–79.

18. Аппаратурно-методический комплекс — корабельный радиометр РКС-02С / В. Н. Епимахов, С. Г. Мысик, С. В. Глушков, О. А. Амосова //Технологии и системы обеспечения жизненного цикла ЯЭУ: научно-технический сборник. СПб.: Менделеев, 2005. С. 65–72.

19. *Епимахов В. Н.* Переработка жидких радиоактивных отходов ЯЭУ на мобильных автономных очистных установках / В. Н. Епимахов, Л. Н. Москвин // Атомная энергия. 2005. Т. 99, № 3. С. 283–289.

20. А. с. № 1679745. Способ очистки от радиоактивных примесей воды бассейнов выдержки ОТВС АЭС / В. Н. Епимахов, Л. Н. Москвин, В. К. Булыгин, Э. Ф. Зенкевич, С. В. Глушков. 1997. Б.И. № 2.