

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ ^{137}Cs СОРБЦИОННЫМ МЕТОДОМ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ИММОБИЛИЗАЦИЕЙ СОРБЕНТА В ГЕОЦЕМЕНТНЫЙ КАМЕНЬ

**Т.О. Мишевец, Н.Г. Богданович, О.В. Старков, Э.Е. Коновалов,
Д.Л. Тютюнников, В.П. Емельянов, В.В. Молчанов**

ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск



Проведены предварительные исследования по технологическому режиму предпочистки неорганическими сорбентами от ^{137}Cs модельных и реальных растворов КЖРО ГНЦ РФ-ФЭИ. Исследованы три типа сорбентов: природный алюмосиликатный сорбент клиноптилолит, модифицированный ионами натрия (КЛН-Na) или ферроцианидами железа и меди (КЛН-ФЦ); синтетические ферроцианидные сорбенты термоксид-35 и НЖС.

В экспериментах с использованием модельных растворов КЖРО подтверждена перспективность применения для обезвреживания концентрированных ЖРО синтетических ферроцианидных сорбентов термоксид-35 и НЖС. Применение КЛН для сорбционного извлечения цезия возможно при солесодержании ≤ 200 г/л и некотором незначительном содержании органических компонентов в растворах.

В экспериментах с использованием реальных КЖРО ГНЦ РФ-ФЭИ (рН 13,6) показана принципиальная возможность извлечения ^{137}Cs с коэффициентом очистки $K_{\text{оч}} = 312$ сорбентом Термоксид-35 в динамических условиях (при очистке 100 к.о. раствора).

Впервые разработана рецептура и технология для инкорпорации ферроцианидных сорбентов в геоцементную матрицу. Показана удовлетворительная механическая прочность (10-30 МПа) и водостойчивость (10^{-5} г/см² · сут) образцов, содержащих 20% масс. термоксида-35 и 30% масс КЛН.

Переработка жидких радиоактивных отходов (ЖРО) является одним из актуальных направлений обеспечения безопасности АЭС и ядерных научно-исследовательских центров.

Решение задачи обезвреживания жидких радиоактивных отходов и перевода их в пригодное для долговременного хранения состояние может быть основано на вклю-

© Т.О. Мишевец, Н.Г. Богданович, О.В. Старков, Э.Е. Коновалов, Д.Л. Тютюнников, В.П. Емельянов, В.В. Молчанов, 2002

чении всей суммы компонентов ЖРО (первый вариант) или ее радиоактивной части (второй вариант) в матрицу, препятствующую распространению радионуклидов в окружающую среду.

В настоящее время практически на всех АЭС емкости с концентрированными жидкими радиоактивными отходами (КЖРО) заполнены в среднем на 70%. Правила их хранения требуют перевода жидких радиоактивных отходов в твердое экологически безопасное состояние. Поэтому важной задачей является переработка КЖРО. Концентрированные жидкие радиоактивные отходы имеют сложный химический состав, определяющийся присутствием больших количеств (400-550 г/л) неорганических солей (в основном, солей натрия) и различных органических веществ (в особенности, ПАВ – до 120 г/л), что не позволяет использовать для их обезвреживания традиционный метод цементирования.

Концентрированные жидкие радиоактивные отходы ГНЦ РФ-ФЗИ образуются в результате первичной переработки упариванием водных растворов, поступающих из подразделений института. К настоящему времени накоплено более 1000 м³ КЖРО, которые хранятся в двух емкостях по 300 м³ и пяти емкостях по 125 м³. Образующийся при упаривании ЖРО конденсат после доочистки сбрасывается в реку Протва.

Дальнейшая переработка КЖРО предполагает их отверждение на созданной установке цементирования. Цементные компаунды будут храниться в специально построенном хранилище на промплощадке ГНЦ РФ-ФЗИ.

Для отверждения КЖРО был разработан и запатентован способ их цементирования на основе шлакощелочной вяжущей системы [1]. Однако испытания последних лет показали, что прямое цементирование накопленных к данному времени КЖРО в шлакощелочной цемент или в шлакопортландцемент сопровождается образованием устойчивой пены, которая не позволяет получить достаточно прочный камень, удовлетворяющий требованиям НП- 019-2000 [2]. Это, видимо, связано со сложностью химического состава КЖРО, в частности, с высокой концентрацией органических веществ.

Выполненные ранее исследования показали, что наиболее приемлемым и легко реализуемым на созданной установке цементирования является способ отверждения жидких концентратов в геоцементный камень после предварительного разбавления КЖРО в 1,4÷1,6 раза по уточненной рецептуре вяжущей системы [2, 3]. Отверждение реальных КЖРО объемом до 1,5 л на опытной установке показало, что в этом случае жидкие концентраты хорошо отверждаются шлакощелочными вяжущими. Получаемые геоцементные камни удовлетворяют требованиям по механической прочности и скорости выщелачивания ¹³⁷Cs в воду. Недостатком этого подхода является увеличение объема в ~2,5 раза получаемых твердых РАО по отношению к объему КЖРО.

В целях снижения дозовых нагрузок на персонал, выполняющий пусконаладочные и ремонтно-профилактические работы на установке цементирования, была поставлена задача предварительно снизить удельную радиоактивность направляемых на отверждение КЖРО. Было решено использовать для этой цели сорбционный метод [4 - 7]. Отработавшие сорбенты затем также подлежат иммобилизации в водостойчивую матрицу. Для этого в лаборатории была разработана рецептура иммобилизации сорбентов в геоцементный камень (ГЦК) с использованием шлакощелочной вяжущей системы. Компонентами вяжущей системы являются доменный гранулированный мелкомолотый шлак, метакаолинит и силикат натрия (жидкое стекло) [4, 8].

В качестве сорбентов использовались природный алюмосиликатный сорбент клинфиллит, модифицированный ионами натрия (КЛН-Na) и минимальным количеством ферроцианидов железа и меди (КЛН-ФЦ), а также синтетические ферроцианидные сорбенты термоксид-35 (ферроцианид никеля на гранулированном гидрати-

рованном диоксиде циркония) и НЖС (ферроцианид никеля на силикагеле).

Исследования сорбционного процесса проводились методом меченых атомов в динамическом режиме с использованием нерадиоактивного раствора нитрата цезия, позволившим обеспечить начальную расчетную активность цезия $6,5 \cdot 10^7 - 4,9 \cdot 10^8$ Бк/л. Адсорбционные колонки имели высоту слоя сорбента 10,5; 20,5; 22,5 см и внутренний диаметр 5,5; 8,0; 10,0 мм.

Раствор пропускали через колонку со скоростью 2,5 и 3,9 м/ч.

Каждые 10 колоночных объемов (к.о.) фильтрата отбирали и определяли содержание в них ^{137}Cs .

В процессе эксперимента варьировали параметры: скорость пропускания модельного раствора через колонку (2,5 м/ч, 3,9 м/ч), высота слоя сорбента, pH раствора (7,5; 10,8; 11,5), общее солесодержание (200-450 г/л), содержание ПАВ в растворе (0 – 120 г/л), начальная концентрация (активность) цезия.

Расчет показателей эффективности сорбции производили по величинам теоретической (расчетной) активности растворов до и после сорбции, вычисленным на основании данных радиометрических измерений проб растворов с использованием закона радиоактивного распада (предполагая, что весь присутствующий в растворе цезий является радиоактивным).

Критериями эффективности сорбционного извлечения радионуклидов служили следующие параметры:

$A_{\text{кон}}$ - конечная расчетная активность раствора (после пропускания через слой сорбента), Бк/л;

$K_{\text{оч}} = A_{\text{исх}}/A_{\text{кон}}$ - коэффициент очистки ($A_{\text{исх}}$ - начальная расчетная активность раствора, Бк/л);

$S = [(A_{\text{исх}} - A_{\text{кон}})/A_{\text{кон}}] \cdot 100(\%)$ - степень сорбции;

$K_p = (A_{\text{исх}} - A_{\text{кон}}) \cdot 1000 / m_{\text{сорб}} A_{\text{кон}}$ (мл/г) - коэффициент распределения ($m_{\text{сорб}}$ - удельное количество сорбента, расходуемого на очистку 1 л раствора, г).

Емкость сорбента (кажущаяся) при заданных условиях оценивалась по уравнению

$$G = (A_{\text{исх}} - A_{\text{кон}}) \cdot 10^3 / m_{\text{сорб}} \text{ (Бк/кг)}.$$

Экспериментально исследовали процесс сорбционного извлечения радионуклида ^{137}Cs из высокосолевых среднеактивных модельных растворов КЖРО на четырех типах сорбентов (табл.1).

Было установлено, что целесообразно использовать КЛН в качестве сорбента для модельных растворов с солесодержанием до 200 г/л. При этом достигается коэффициент очистки ≥ 100 . Но при использовании КЛН-Na для сорбции ^{137}Cs из модельного раствора КЖРО (солесодержание 450 г/л, содержание ПАВ 120 г/л) сорбент начинал быстро разрушаться и адсорбционная колонка забивалась после пропускания 35-45 к.о. При этом коэффициент очистки составил 4,2.

Таким образом, в ходе экспериментов было установлено, что использование клинотилолита для обезвреживания КЖРО с высоким солесодержанием (~ 450 г/л) неэффективно.

Было установлено, что при использовании термоксида-35 (ТМ-35) для сорбционного извлечения цезия из модельного раствора КЖРО (солесодержание 450 г/л, содержание ПАВ до 120 г/л, pH 10,8) объемная активность раствора снизилась с $4,9 \cdot 10^8$ Бк/л до $1 \cdot 10^6$ Бк/л при коэффициенте очистки 537. Пропускная способность (пропускание до полного забивания слоя сорбента) адсорбционной колонки составила 250 к.о. при линейной скорости протекания жидкой фазы 2,5 м/ч.

В ходе экспериментов по сорбционному извлечению цезия из модельного раствора КЖРО при помощи НЖС коэффициент очистки составил 323 для 320 к.о. и ≥ 100 для 600 к.о. Всего через колонку было пропущено 680 к.о. раствора. При этом не было

Таблица 1

Экспериментальное изучение процесса сорбционного извлечения ^{137}Cs из модельных растворов КЖРО с использованием неорганических сорбентов

№ п/п	Сорбент	Модельный раствор				$K_{\text{оч}}$	Количество очищенного раствора, к. о.	Примечание
		Соле-содержа-ние, г/л	А _{исх.расч.} , Бк/л	pH	ПАВ, г/л			
1	КЛН-На	200	$6,5 \cdot 10^7$	11,5	0	1700	50	Три ступени очистки
2	КЛН-ФЗ	200	$6,5 \cdot 10^7$	7,5	0	>7200	270	Одна ступень очистки
3	КЛН-На	450	$4,9 \cdot 10^8$	10,8	~120	4,2	35-45	После пропускания 35-45 к.о. раствора колонки забивались
4	Термо-кисид-35	450	$4,9 \cdot 10^8$	10,8	~120	537	250	После пропускания 250 к.о. раствора колонка забилаась
5	НЖС	450	$4,9 \cdot 10^8$	11,0	~120	323	320	Пропускная способ-ность колонки >680 к.о.

достигнуто полного насыщения сорбента цезием и не происходило забивания колонки.

Показана возможность очистки реальных КЖРО ФЭИ (^{137}Cs $\sim 3,8 \cdot 10^8$ Бк/л; pH~8, объем очищенного раствора 100 к.о.) не менее чем в 100 раз при использовании ТМ-35.

Согласно результатам экспериментов наибольшую эффективность очистки имеет сорбент НЖС. Для очистки 1 м³ КЖРО с pH 11 потребуется ~1 кг сорбента при линейной скорости пропускания жидкой фазы 2,5 м/ч. Отработанные сорбенты были отверждены в геоцементный камень по разработанной в институте рецептуре. Лабораторные исследования водоустойчивости матрицы ГЦК, содержащей до 30% масс. клиноптилолита и до 20% масс. ТМ-35, показали, что скорость выщелачивания ^{137}Cs в воду при комнатной температуре составляет 10^{-5} г/см²·сут. после 30 суток испытаний, что свидетельствует о весьма высокой водоустойчивости геоцементной матрицы, превышающей нормативное значение на 2 порядка.

Образцы геоцементного камня отличаются удовлетворительной прочностью на сжатие - 10-30 МПа, что в 2-6 раз превышает нормативное значение.

Таким образом, было предложено решение задачи, имеющей важное практическое значение, и даны рекомендации по условиям проведения крупномасштабных испытаний по предочистке от цезия реальных растворов КЖРО, поступающих для отверждения на установку цементирования ГНЦ РФ-ФЭИ.

Литература

1. Кривенко П.В., Скурчинская Ж.В., Петропавловский О.Н., Лаврененко Л.В., Коновалов Э.Е., Старков О.В., Ластов А.И. Способ отверждения радиоактивных отходов. Патент на изобретение № 2087040, 1997.

2. Старков О.В., Богданович Н.Г., Коновалов Э.Е. и др. Обезвреживание ЖРО с иммобилизацией радионуклидов в минералоподобной геоцементной матрице: Докл. на 4-й Международн. научно-технической конф. "Обращение с радиоактивными отходами" (Москва, 26-28 июня 2001 г.).

3. Молчанов В.В., Смоляков В.И. Опыт переработки жидких радиоактивных отходов Первой в мире атомной электростанции: В сб. "Радиоэкологические проблемы в ядерной энергетике и при конверсии производства". Часть 1. Доклады Государственного научного центра Российс-

кой Федерации – Физико-энергетического института. – Обнинск: ГНЦ РФ-ФЭИ, 1994. – С. 259-263.

4. *Богданович Н.Г., Коновалов Э.Е., Старков О.В. и др.* Способ переработки жидких отходов. Патент на изобретение № 2154317, RU C2, 1998.

5. *Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И.* Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.

6. *Савкин А.Е., Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А. и др.* Возможность применения сорбционного метода для очистки жидких радиоактивных отходов АЭС//Радиохимия. – 1999. – Т. 41. – №2. – С. 172-176.

7. *Комаревский В.М., Степанец О.В., Шарыгин Л.М.* Очистка жидких радиоактивных отходов различной солености сорбентами типа термоксид//Радиохимия. – 2000. – Т. 42. – №3. – С. 256-259.

8. *Богданович Н.Г., Коновалов Э.Е., Старков О.В. и др.* Сорбционное выделение из жидких радиоактивных отходов цезия и стронция и их иммобилизация в геоцементы//Атомная энергия. – 1998. – Т. 84. – Вып.1. – С.16-20.

Поступила в редакцию 18.04.2002

assessment practice, but may be employed in research projects. A comparison of chemical and radioactivity data with generic guideline values or quality criteria derived from toxicity data. Bioassays with material from the contaminated site as a supplement to chemical and radioactivity analysis.

УДК 621.039.586:536.42

Numerical Modelling of Pin Meltdown in View of Molten Cladding Relocation in BN Reactor Core under beyond Design Accident \ G.N. Vlasichev, G.B. Usinin; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). - Obninsk, 2002. - 9 pages, 5 illustrations. - References, 9 titles.

The technique of account of emergency process of pin heating and melting is developed in view of molten cladding relocation at the termination of coolant flow in fuel assembly of the fast reactor with sodium coolant. The calculation analysis of meltdown process of separate most heat-stressed pin of central assembly in BN reactor core is executed in view of molten cladding relocation under beyond design accident with loss of power providing without operation of all means of effect on reactivity. In model of the given work evaporation of sodium in addition is taken into account. In result, the melting times of pin cladding and fuel are received in view of molten cladding relocation, freezing of its material on more cold pin sites and frozen crust melting. The fuel melting sequence on core height received as a result of previous cladding relocation to the bottom part of core, will result in occurrence and preservation during any of time of a configuration of pin materials in most heat-stressed assemblies, bringing in the greatest contribution in reactivity.

УДК 621.039.5

Markov Chain with Rewards for Selection Most Significant Fission Products. General model \ Yu. V. Volkov, O. B. Duginov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher School. Nuclear Power Engineering). - Obninsk, 2002. - 8 pages, 1 illustration, 1 table. - References, 4 titles.

The Markov model with rewards for description of isotope transitions is developed. The iterative method for determination the most significant route (strategies) of isotope transitions according to given criterion which bring the largest effect has been proposed.

УДК 621.039.7

Norms of Criticality Safety at Handling with Wastes, Containing Plutonium and Uranium of Low Enrichment \ S.S. Krechetov, V.S. Vnukov; Editorial board of Journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) – Obninsk, 2002. – 5 pages, 7 tables. – References, 3 titles

Norms of criticality safety are determined at handling with the wastes containing plutonium and uranium of low enrichment. Calculations of the safe specific contents, the safe areal density are carried out at the analysis of nuclear safety of radioactive wastes. Various mixes of the radioactive wastes containing water, graphite, beryllium, dioxide silicon and others are considered. Recommended norms of criticality safety are given at handling with wastes.

УДК 621.039.7:66.081.3

Experimental Investigation of Possibility of Concentrated Liquid Radwaste Disposal of ^{137}Cs by Sorption Method with Following Immobilization of Sorbents into Geocement Rock \ T.O. Mishevets, N.G. Bogdanovich, O.V. Starkov, E.E. Konovalov, D.L. Tyutyunnikov, V.P. Emelyanov, V.V. Molchanov; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). - Obninsk, 2002. - 5 pages, 1 table. - References, 8 titles.

The preliminary examinations on a technological regime of the discharge by inorganic sorbents from ^{137}Cs of model and actual solutions IPPE concentrated liquid radioactive wastes (CLRW) are held. Three are explored such as sorbents: natural silica-alumina sorbent clinoptilolite, modified ions of sodium (KLN-Na) or copper and ferri ferrocyanides (KLN-FC); synthetic ferrocyanide sorbents Thermoxide-35 and NGS.

In experiments with usage of model solutions CLRW the prospects of applying for discharging concentrated liquid radioactive wastes by synthetic ferrocyanide Thermoxide-35 and NGS is affirmed. The applying KLN for getter extraction of cesium is possible at the containment of salts

$\leq 200 \text{ g/l}$ and some minimal quality of organic builders in solutions.

In experiments with usage actual IPPE CLRW (pH 13,6) the key opportunity of extraction ^{137}Cs with coefficient of clearing $K_d = 312$ by sorbent Termoxide-35 in dynamic requirements (at clearing 100 column volumes of the solution).

The formula and technology for an incorporation ferrocyanide sorbents in a geocement matrix for the first time is designed. The satisfactory mechanical strength (10-30 MPa) and water-resistant ($10^{-5} \text{ g/cm}^2 \text{ day}$) is received for the geocement rock samples containing 20% of masses Thermoxide-35 and 30 % of masses KLN.

УДК 541.64:629.78

Degradation of Polymeric Materials on the «MIR» Orbital Cosmic Station \ V.K. Milinchuk, E.R. Klinshpont, I.P. Shelukhov, T.N. Smirnova; Editorial board of journal «Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yademaya energetika» (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering). - Obninsk, 2002. - 11 pages, 7 tables, 3 illustrations. - References, 8 titles.

The paper reports on the research of two polymer film sets after in-flight exposure on the orbital space station «MIR» for 28 and 42 months. The investigated films include the samples of polyimide (grades IIM-13, Kapton 100 HN, fluorinated polyimide, one-side aluminised film riM-iy3-0A), copolymers of tetrafluoroethylene with hexafluoropropylene (grades 04-MB, FEP-100A) and arimide threads. The measured parameters covered a mass loss, thickness, integral factors of transmission τ and luminosity P , edge wet angle of the polyimide and fluorinated films, tensile strength and elongation-at-break of the arimide threads. A space stability of the films depends on the polymer structure: polyimide films, especially fluorinated polyimides, went through deeper transformations in contrast to fluoropolymers. Anisotropy of oriented circle diagrams of luminosity and wet angle arising during polymer exposure to the space environment enables to assume the following: degradation of the films is initiated by heavy bombarding particles of the intrinsic outer atmosphere of the space vehicle extended defects in the film surface layer with the axes oriented relative to the spacecraft flight direction.