

Твэлы ВВЭР-1000 погружают в двухфазный расплав (металл + соль). Диоксид урана взаимодействует с солью, материал оболочки (цирконий или сталь) переходит в металлическую фазу. В качестве плавильных используют индукционные печи с холодным тиглем.

Таким образом, разработанные во ВНИИХТе способы позволяют отделять отработавшее топливо с малым сроком охлаждения от материала оболочки и могут быть рекомендованы для использования на пристанционных установках.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сафутин В., Завадский М., Кирсанов А. и др. Национальная индустрия услуг по обращению с ОЯТ. — Журн. Ядерного общества, 2000, № 5—6, с. 57.
2. Макаров В.И. Исследование пирохимических способов отделения облученного ядерного топлива от оболочки и предварительной очистки его от продуктов деления. Дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. М., 1977 (ВНИИХТ).
3. Готовчиков В.Т., Борзунов А.И., Середенко В.А. и др. Способ переработки ядерного топлива на основе металлического урана. Патент РФ № 2190671. — Бюлл. «Открытия. Изобретения», 2002, № 28.

Поступила в Редакцию 8.06.05

УДК 621.039.7+666.1.055.3

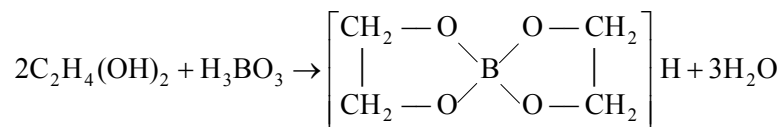
#### СИНТЕЗ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БОРАТОВ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ ПРИ ПОДГОТОВКЕ ЖИДКИХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ К ВКЛЮЧЕНИЮ В БОРФОСФАТНОЕ СТЕКЛО

*Ремизов М.Б., Богданов А.Ф., Вдовкина И.И., Бирюкова М.А. (ПО «Маяк»)*

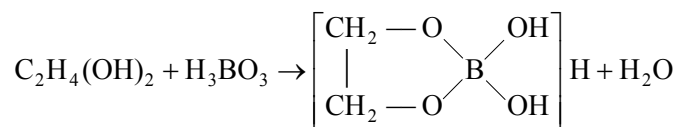
Наиболее разработанным и надежным методом локализации жидких высокоактивных отходов является их перевод в стеклообразное состояние. На «ПО «Маяк» процесс остекловывания реализован путем электроварки фосфатного стекла в печах прямого электрического нагрева, что позволяет все необходимые компоненты (отходы, флюсующие добавки, восстановитель) вводить только в жидком виде, исключая из технологии сложные системы сухой дозировки.

В настоящее время совместными усилиями ПО «Маяк», ИФХ РАН, ВНИИНМ им. А.А. Бочвара разработан состав борфосфатного стекла [1], имеющего преимущества по сравнению с фосфатным, используемым на ПО «Маяк», а именно низкая кристаллизационная способность, широкая область стеклообразования, высокое удельное удержание компонентов отходов. Переход на оптимизированную борфосфатную матрицу требует изменения схемы подготовки стеклообразующего раствора и его флюсования. Прежде всего необходимо было разработать способ подачи бора в печь в жидком виде. Известный способ флюсования азотно-кислого раствора отходов введением в него кислородных соединений бора в виде раствора ортоборной кислоты или водного тетраборно-кислого натрия (буры) в гидроксиде натрия требует серьезного изменения схемы подготовки стеклообразующего раствора и снижает производительность печи из-за разбавления раствора отходов. Другим способом, представляющим практический интерес, может быть подача борсодержащего реагента в печь в виде растворов на основе органических восстановителей — этиленгликоля или глицерина.

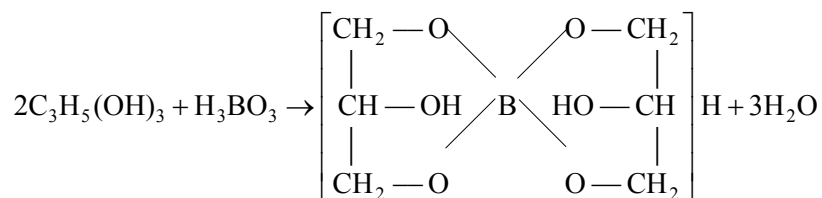
Известно, что кислородные соединения бора (ортоборная кислота, бура) растворимы в многоатомных спиртах, к которым относятся этиленгликоль и глицерин [2—5] с образованием следующих комплексных соединений:



диэтиленгликолеборная кислота,



этиленгликолеборная кислота,



диглицеринборная кислота.

Как было установлено [8], соединения типа  $\text{BD}_2^-$  образуются в концентрированных растворах углеводов, содержащих небольшое количество бората, соединения типа  $\text{BD}^-$  — в разбавленных растворах углеводов при большом количестве бората, типа  $\text{BD}$  — в разбавленных растворах углеводов при небольшом количестве бората. Повышение pH благоприятствует образованию  $\text{BD}_2^-$  или  $\text{BD}^-$ , где D — диол. Таким образом, можно сделать вывод, что соединения 1,3-диолов с борной кислотой, вероятно, относятся к типу  $\text{BD}$ , 1,2-диолы должны образовывать соединения типа  $\text{BD}^-$  и  $\text{BD}_2^-$ , так как они могут с минимальным напряжением замыкать цикл с четырехвалентным бором, 1,3-диолы дают лучшее замыкание цикла с трехвалентным бором.

Образующиеся сложные комплексные борные кислоты являются более сильными, чем борная кислота. Так, константа диссоциации глицеринборной кислоты равна  $3 \cdot 10^{-7}$ , борной кислоты в водном растворе — лишь  $5 \cdot 10^{-10}$  [6, 7].

Исследованиями установлено [8], что добавление глицерина к водному раствору борной кислоты резко снижает pH, который с увеличением концентрации глицерина стремится к определенному пределу. На основании потенциометрического титрования борной и глицеринборной кислот растворами едкого натра был сделан вывод, что в водно-глицеринборных растворах борная кислота является более сильной, чем в водных. В соответствии с общепринятыми представлениями в этих растворах образуются комплексные глицеринборные кислоты.

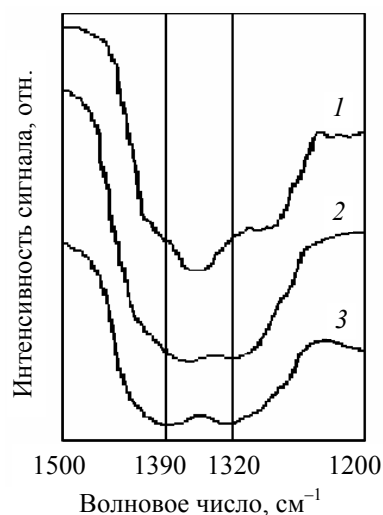
Целью настоящей работы явилось определение условий получения устойчивых органических борсодержащих растворов на основе многоатомных спиртов с высокой концентрацией борсодержащего компонента и разработка технологии подготовки жидких высокоактивных отходов к включению в борфосфатное стекло с применением полученных растворов.

**Получение реагентов и исследование их свойств.** Борорганические реагенты синтезировали путем растворения борной кислоты и буры в этиленгликоле и глицерине при 20 и 80 °С. Насыщенный раствор образовывался за 90—210 мин. При охлаждении и последующей выдержке растворов, полученных растворением борной кислоты в этиленгликоле и глицерине при 80 °С, наблюдали выпадение борной кислоты в осадок, вследствие чего достигнутая концентрация бора резко снижалась. Исходя из экспериментальной концентрации бора в остальных насыщенных растворах, рассчитали предполагаемый интервал соответствующей концентрации оксида бора в борфосфатном стекле при его получении из смеси водного раствора стеклообразующих солей, фосфорной кислоты и борорганического реагента. Из табл. 1 следует, что максимальное содержание оксида бора в стекле достигается при использовании раствора буры в этиленгликоле.

Т а б л и ц а 1. Концентрация бора в насыщенных растворах и расчетная концентрация оксида бора в стекле

| Опыт | Состав раствора                | Температура растворения, °С | Концентрация бора, г/л | Содержание B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в стекле, % по массе |
|------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------|
| 1    | Этиленгликоль + борная кислота | 20                          | 54,3                   | 5,15—8,25                                                     |
| 2    | Этиленгликоль + бура           | 20                          | 75,2                   | 10,3—16,5                                                     |
| 3    | Этиленгликоль + бура           | 80                          | 90,8                   | 15—24                                                         |
| 4    | Глицерин + борная кислота      | 20                          | 27,4                   | 1,75—2,8                                                      |
| 5    | Глицерин + бура                | 20                          | 21,7                   | 1,6—2,5                                                       |
| 6    | Глицерин + бура                | 80                          | 66,4                   | 7,8—12,5                                                      |

В целях исследования строения синтезированных соединений были сняты инфракрасные спектры чистого этиленгликоля, полученных растворов борной кислоты и буры с этиленгликолем. Сравнение показало, что в спектрах исследуемых растворов появляется полоса пропускания при  $\sim 1320 \text{ см}^{-1}$  (рис. 1). Присутствие в спектре такого дуплета с максимумом при 1390 и  $1320 \text{ см}^{-1}$  связано с наличием в исследуемых растворах соединения, содержащего группу В—О—С, что подтверждает предположение об образовании комплексных борорганических соединений.



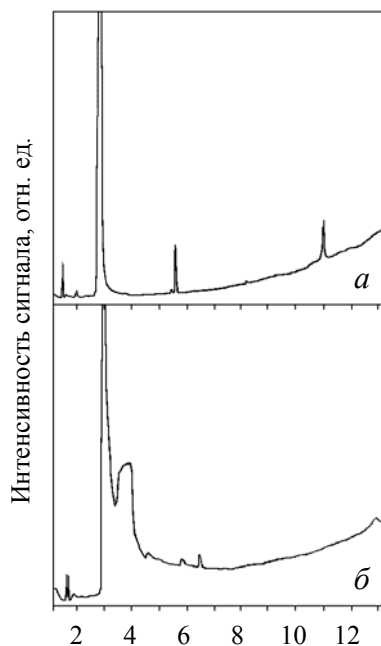
Р и с. 1. Характерный фрагмент ИК-спектра чистого этиленгликоля (1), смеси этиленгликоля с борной кислотой (2) и бурой (3)

Анализ чистого этиленгликоля и раствора этиленгликоля с борной кислотой масс-хроматографическим методом показал, что на хроматограмме раствора борной кислоты с этиленгликолем присутствует дополнительный пик, свидетельствующий о наличии еще одного органического соединения (рис. 2). Имевшаяся в наличии библиотека масс-спектров не позволила идентифицировать данное соединение, но из сопоставления опубликованных и экспериментальных данных следует, что это комплексная этиленгликолевая борная кислота.

Этиленгликоль и глицерин имеют большую вязкость, чем водно-солевые растворы, используемые в технологических процессах. Вязкость растворов может существенно влиять на их передачу по трубам и дозировку насосами. Кинематическую вязкость борсодержащих соединений определяли при 20 °С, а также при нагревании до 40 и 60 °С с помощью капиллярных вискозиметров типа ВПЖ-4. Результаты измерений приведены в табл. 2.

В целях снижения вязкости и определения устойчивости растворы разбавляли дистиллированной водой в пропорции 1:1 и выдерживали в течение одного месяца. Для снижения вязкости водных растворов буры в глицерине провели опыты по ее растворению в разбавленном глицерине. Концентрация бора в растворах после разбавления их водой в объемном отношении 1:1 (опыты 1—6) и при растворении в разбавленном водой глицерине в отношении 1:1 (опыты 7—12) приведены в табл. 3. Видно, что вязкость растворов после разбавления водой резко уменьшается, однако снижается и содержание бора. В растворах ортоборной кислоты с этиленгликолем и глицерином в присутствии воды образовывались осадки. Так же вели себя растворы буры в этиленгликоле. Через 2 сут выпадал осадок, и концентрация бора в растворе снижалась. Устойчивым при разбавлении водой оказался раствор буры в глицерине — концентрация бора снизилась пропорционально кратности разбавления водой и составила 31,7 г/л.

Устойчивыми являются растворы буры в разбавленном в 2 раза водой глицерине (см. опыты 7—12). Невысокая вязкость позволяет дозировать эти растворы насосами. При концентрации бора от 40,9 до 92 г/л в получаемом стекле массовая доля оксида бора составляет 5—13%. Следует отметить, что во всех растворах на основе этиленгликоля при выдержке в течение 1 мес выпадал осадок в виде легкоподвижной взвеси. В растворах буры в глицерине взвеси не образовывались.



Р и с. 2. Масс-хроматограмма чистого этиленгликоля (а) и раствора борной кислоты с этиленгликолем (б)

Т а б л и ц а 2. Вязкость растворов при разной температуре

| Опыт | Состав раствора | Температура растворения, °С | Концентрация бора, г/л | Кинематическая вязкость $\times 10^6$ , м <sup>2</sup> /с |       |       |
|------|-----------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------------------------------------|-------|-------|
|      |                 |                             |                        | 20 °С                                                     | 40 °С | 60 °С |

|   |                                |    |      |        |       |      |
|---|--------------------------------|----|------|--------|-------|------|
| 1 | Этиленгликоль                  | —  | —    | 18,8   | 9,3   | 7,1  |
| 2 | Этиленгликоль + борная кислота | 20 | 53,1 | 30,7   | 12,6  | 8,2  |
| 3 | Этиленгликоль + бура           | 20 | 75,2 | 372,2  | 100,4 | 38,8 |
| 4 | Этиленгликоль + бура           | 80 | 90,4 | 1236,4 | 340,5 | 88,1 |
| 5 | Глицерин                       | —  | —    | 979,8  | 132,3 | 78,7 |
| 6 | Глицерин + борная кислота      | 20 | 25,8 | 348    | 84,5  | 31,0 |
| 7 | Глицерин + бура                | 20 | 21,1 | 1794   | 140,9 | 97,8 |
| 8 | Глицерин + бура                | 80 | 63,5 | 44 666 | 3800  | 980  |

Т а б л и ц а 3. Концентрация бора в растворах после разбавления их водой

| Опыт | Состав раствора                | Температура растворения, °С | Концентрация бора, г/л |                   | Вязкость после разбавления $\times 10^6$ , м <sup>2</sup> /с |
|------|--------------------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------|--------------------------------------------------------------|
|      |                                |                             | начальная              | после разбавления |                                                              |
| 1    | Этиленгликоль + борная кислота | 20                          | 53,1                   | 9,4               | 3,7                                                          |
| 2    | Этиленгликоль + бура           | 20                          | 75,2                   | 22,4              | 3,8                                                          |
| 3    | Этиленгликоль + бура           | 80                          | 90,4                   | 23,3              | 7,5                                                          |
| 4    | Глицерин + борная кислота      | 20                          | 25,8                   | 10,0              | 6,6                                                          |
| 5    | Глицерин + бура                | 20                          | 21,1                   | 10,5              | 7,7                                                          |
| 6    | То же                          | 80                          | 63,5                   | 31,7              | 37,5                                                         |
| 7    | —"                             | 30                          | 40,9                   | —                 | 20,6                                                         |
| 8    | —"                             | 30                          | 46,8                   | —                 | 25,4                                                         |
| 9    | —"                             | 70                          | 54,6                   | —                 | 29,6                                                         |
| 10   | —"                             | 100                         | 62,5                   | —                 | 35,5                                                         |
| 11   | —"                             | 100                         | 75,8                   | —                 | 43,0                                                         |
| 12   | —"                             | 100                         | 92,0                   | —                 | 68,2                                                         |

**Варка борфосфатных стекол.** Для исследования флюсования, подготовки раствора жидких отходов и их остекловывания с применением растворов борсодержащих восстановителей провели варку борфосфатных стекол в лабораторных условиях. В качестве исходного модельного использовали раствор усредненного состава жидких высокоактивных отходов, г/л: Al 17, Fe 2, Cr 0,3, Ni 0,6, Mn 0,4, La 0,8, Ce 0,3, Ca 0,6, Cs 1, Sr 0,5. Исходный раствор флюсовали фосфорной кислотой, в раствор вводили борсодержащий восстановитель из расчета 80 г на 1 л раствора. Концентрация стеклообразователей в растворе составляла 200 г/л в пересчете на оксиды. Содержание оксида бора в стекле зависело от содержания бора в восстановителе.

Для получения стекол растворы упаривали, кальцинировали и выдерживали в печи при температуре плавления до образования гомогенного расплава. Разложение солей с глицерином происходило быстрее и с более интенсивным выделением оксидов азота, чем с растворами этиленгликоля. Синтезированные стекла анализировали на содержание бора. Для сравнения в табл. 4 приведена массовая доля оксида бора по результатам анализа стекла и определению бора в растворе в пересчете на оксид. Видно, что в процессе варки в стекло переходит от 92 до 95% оксида бора. Температура варки стекла в присутствии борсодержащего восстановителя снижается на 50—100 °С.

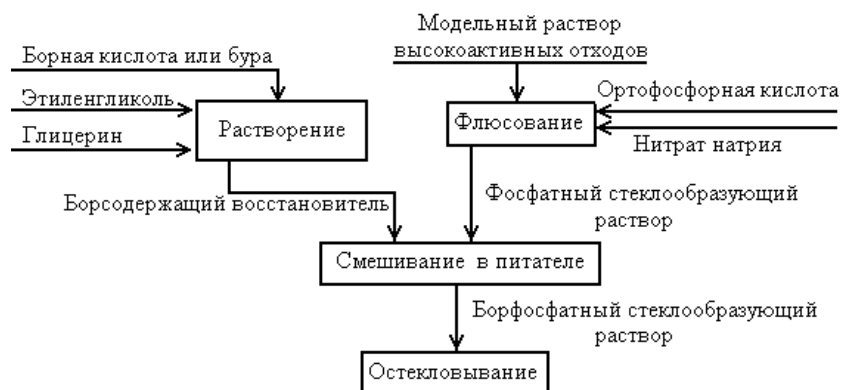
Для исследования состава газовой фазы, выделяющейся в процессе варки стекол с применением борсодержащих восстановителей, в алундовый тигель помещали борфосфатное стекло и нагревали в силитовой электропечи до 950—1000 °С. На поверхность расплава с помощью делительной воронки помещали стеклообразующий раствор с восстановителем. Через каждые 10 мин отбирали пробы образующихся газов. В каждом опыте отбирали по три пробы. Как видно из табл. 5, тип восстановителя влияет на состав выделяющихся газов. Наибольшая объемная доля NO<sub>2</sub> обнаружена при использовании чистого этиленгликоля (10—12%). При использовании этиленгликоля с бурой и борной кислотой она снижается до 3—6%. Из результатов анализа видно, что эффективность глицерина как восстановителя одинакова с эффективностью этиленгликоля.

Т а б л и ц а 5. Объемная доля газов, выделяющихся в процессе варки борфосфатного стекла, %

| Опыт | Восстановитель                                                                    | CH <sub>4</sub> | O <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | CO    | NO <sub>2</sub> | NO    | H <sub>2</sub> |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|-------|-----------------|-------|----------------|
| 1    | Этиленгликоль                                                                     | <0,02           | 13,4           | 69,5           | 5,7             | <0,05 | 10,8            | <0,02 | <0,01          |
|      |                                                                                   | <0,02           | 10,5           | 68,8           | 8,4             | <0,05 | 11,8            | <0,02 | <0,01          |
|      |                                                                                   | <0,02           | 10,3           | 70,0           | 9,0             | <0,05 | 10,0            | <0,02 | <0,01          |
| 2    | Этиленгликоль с борной кислотой, массовая доля B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7,8% | <0,02           | 17,6           | 75,7           | 3,4             | <0,05 | 3,0             | <0,02 | <0,01          |
|      |                                                                                   | <0,02           | 16,7           | 73,6           | 3,2             | <0,05 | 5,9             | <0,02 | <0,01          |
|      |                                                                                   | <0,02           | 17,1           | 74,6           | 3,7             | <0,05 | 4,9             | <0,02 | <0,01          |

Т а б л и ц а 4. Содержание оксида бора в стекле и температура варки при получении борфосфатного стекла в лабораторных условиях

| Опыт | Восстановитель                 | Массовая доля оксида бора в стекле, % |        | Доля перехода B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в стекло, % | Температура варки, °С |
|------|--------------------------------|---------------------------------------|--------|---------------------------------------------------------|-----------------------|
|      |                                | Расчет                                | Анализ |                                                         |                       |
| 1    | Этиленгликоль                  | —                                     | —      | —                                                       | 950                   |
| 2    | Этиленгликоль + борная кислота | 8,3                                   | 7,8    | 94                                                      | 900                   |
| 3    | Этиленгликоль + бура           | 12,5                                  | 11,7   | 95                                                      | 900                   |
| 4    | Этиленгликоль + бура           | 16,5                                  | 15,3   | 93                                                      | 850                   |
| 5    | Глицерин                       | —                                     | —      | —                                                       | 950                   |
| 6    | Глицерин + бура                | 24                                    | 22     | 92                                                      | 850                   |



Р и с. 3. Принципиальная схема приготовления борфосфатного стеклообразующего раствора с использованием борорганического восстановителя

|   |                                                     |       |      |      |     |       |     |       |       |
|---|-----------------------------------------------------|-------|------|------|-----|-------|-----|-------|-------|
| 3 | Этиленгликоль с бурой, массовая доля $B_2O_3$ 15,3% | <0,02 | 15,9 | 73,4 | 4,3 | <0,05 | 5,8 | <0,02 | <0,01 |
|   |                                                     | <0,02 | 14,7 | 73,8 | 4,8 | <0,05 | 6,2 | <0,02 | <0,01 |
|   |                                                     | <0,02 | 13,9 | 73,3 | 6,2 | <0,05 | 6,1 | <0,02 | <0,01 |
| 4 | Глицерин                                            | <0,02 | 17,9 | 75,5 | 2,8 | <0,05 | 3,2 | <0,02 | <0,01 |
|   |                                                     | <0,02 | 16,1 | 74,1 | 4,2 | <0,05 | 5,0 | <0,02 | <0,01 |
|   |                                                     | <0,02 | 15,1 | 74,2 | 5,3 | <0,05 | 4,8 | <0,02 | <0,01 |
| 5 | Глицерин с бурой, массовая доля $B_2O_3$ 22%        | <0,02 | 15,7 | 75,2 | 5,0 | <0,05 | 3,6 | <0,02 | <0,01 |
|   |                                                     | <0,02 | 11,3 | 75,6 | 7,8 | <0,05 | 4,4 | <0,02 | <0,01 |
|   |                                                     | <0,02 | 13,0 | 74,6 | 7,3 | <0,05 | 4,3 | <0,02 | <0,01 |

Концентрация взрывоопасных газов в процессе упарки, денитрации и остекловывания по результатам анализа находится за пределами чувствительности метода. Следовательно, замена водного раствора этиленгликоля на растворы боратов этиленгликоля или глицерина оставляет процесс остекловывания взрывобезопасным.

На основании исследований предлагается следующая принципиальная схема технологического процесса подготовки жидких высокоактивных отходов к включению в борфосфатное стекло (рис. 3):

приготовление борсодержащего восстановителя путем растворения борной кислоты или буры в этиленгликоле или глицерине или в их водных растворах;

подготовка фосфатного стеклообразующего раствора, заключающаяся во флюсовании раствора высокоактивных отходов фосфорной кислотой и азотно-кислым натрием;

проточное смешивание расчетного расхода флюсованного раствора отходов и борсодержащего восстановителя.

**Выводы.** Синтезированы и идентифицированы борорганические реагенты, предлагаемые для использования в качестве органического восстановителя и флюсующего агента в процессе включения жидких высокоактивных отходов в борфосфатное стекло в печи прямого электрического нагрева, исследованы их свойства. С использованием синтезированных борорганических реагентов получены образцы борфосфатных стекол с массовой долей оксида бора до 22%, и в процессе варки определен состав отходящих газов. Концентрация горючих газов во всех случаях находится во взрывобезопасных пределах.

Показано, что оптимальным для использования в технологическом процессе является борорганический реагент, полученный на основе раствора буры в водном растворе глицерина. Предложена принципиальная технологическая схема подготовки жидких высокоактивных отходов для иммобилизации в борфосфатное стекло.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Минаев А.А., Борисов Г.Б., Медведев Г.М. и др. Стеклообразующий фосфатный состав для иммобилизации алюминийсодержащих жидких высокоактивных отходов. Патент РФ на изобретение № 2203513 от 13.03.2001. — Изобретения. Полезные модели, 2003, № 12 (ч. 1), с. 235.
2. Джерард В. Химия органических соединений бора. М.: Химия, 1966. 320 с.
3. Гринберг А.А. Введение в химию комплексных соединений. Изд. 4-е. Л.: Химия, 1971. 632 с.
4. Перри Дж. Справочник инженера-химика. Т. 1. М.: Химия, 1969. 646 с.
5. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А. Равделя. Л.: Химия, 1983. 230 с.
6. Самсонов Г.В., Марковский Л.Я., Жигач А.Ф., Валяшко М.Г. Бор, его соединения и сплавы. Киев: Изд-во АН УССР, 1960. 590 с.
7. Немодрук А.А., Каралова З.К. Аналитическая химия бора. М.: Наука, 1964. 283 с.
8. Матерова Е.А., Рожанская Т.И. Исследование взаимодействия борной кислоты с глицерином в водных растворах методами потенциометрического титрования и анионного обмена. — Журн. неорг. химии, 1961, т. VI, вып. 2, с. 425—430.

Поступила в Редакцию 23.05.05

УДК 621.039.7...14+621.039.73

#### ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ЯЭУ НА МОБИЛЬНЫХ АВТОНОМНЫХ ОЧИСТНЫХ УСТАНОВКАХ

*Епимахов В.Н., Москвин Л.Н. (НИТИ им. А.П. Александрова)*

Общая концепция централизованного сбора и переработки жидких радиоактивных отходов в местах базирования атомного подводного и ледокольного флота доказала свою несостоятельность в первую очередь из-за неспособности гибко отслеживать общую тенденцию ужесточения требований радиационной безопасности. Для сбора и переработки жидких отходов были созданы специальные суда («Амур» и «Пинега»). Технологическая схема их функционирования предусматривала раздельный прием, переработку отходов (очистку, концентрирование радионуклидов и кондиционирование отходов) в зависимости от вида и степени засоленности [1].

Воды с концентрацией солей более 1000 мг/л должны были перерабатываться по коагуляционно-осадительной схеме, концентрацией менее 100 мг/л очищаться от взвесей на намывных фильтрах и доочищаться на ионообменных фильтрах. Образующиеся коагуляционные пульпы и отработанные ионообменные смолы далее должны были включаться в битумные компаунды для последующего захоронения. Переработка по такой схеме снижала концентрацию радионуклидов в очищенных водах до  $3,7 \cdot 10^5$  Бк/л, что отвечало нормам сброса в море 1980-х годов, когда разрабатывались данные установки. Выщелачивание радионуклидов должно составлять менее  $1 \cdot 10^{-4}$  г/(см<sup>2</sup>·сут), что считалось тогда достаточным для захоронения на дне моря.

Ужесточение требований к качеству сбросной воды, необходимость очистки до допустимых норм сброса в море согласно требованиям сначала НРБ-76/87, затем НРБ-99 (до  $1,1 \cdot 10^2$  Бк/л по <sup>137</sup>Cs, до 50 Бк/л по <sup>90</sup>Sr и до  $4,1 \cdot 10^2$  Бк/л по <sup>60</sup>Co [2]), а