

УДК 541.183.1+543.52+621.039.534

СОРБЦИОННО-РЕАГЕНТНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ УТИЛИЗИРУЕМЫХ АТОМНЫХ ПОДВОДНЫХ ЛОДОК

Авраменко В.А., Бурков И.С., Железнов В.В., Хохлов К.А.
(Ин-т химии ДВО РАН), Лысенко Н.И. (ФГУП «ДальРАО»)

В настоящее время темпы утилизации атомных подводных лодок, выведенных из состава ВМФ, определяются мощностью судоремонтных заводов, на которых это происходит, и эффективностью технологического оборудования. Одной из операций является осушение контуров реакторов и защитных цистерн энергоотсека атомной подводной лодки с последующей переработкой жидких радиоактивных отходов. В настоящей статье представлены результаты лабораторных и опытно-промышленных испытаний мобильной установки по переработке жидких отходов с помощью новых сорбционно-реактивных материалов, разработанных в Институте химии ДВО РАН.

Химический и радионуклидный состав жидких радиоактивных отходов в момент вывода подводной лодки из эксплуатации, как правило, отвечает установленным эксплуатационным требованиям. В дальнейшем после выгрузки топлива и длительного нахождения лодки в отстое их параметры изменяются. Из табл. 1 видно, что удельная активность радионуклидов и общее солесодержание вод сильно варьирует, что требует применения различных подходов для их переработки. С этой целью могут быть применены следующие способы:

баромембранный метод (обратный осмос) с последующей доочисткой на ионообменных смолах или селективных сорбентах с цементированием образующегося высокоактивного рассола;

коагуляция и соосаждение на гидроксидах с последующим ионным обменом; сорбционная очистка на селективных сорбентах.

Т а б л и ц а. 1. Состав жидких радиоактивных отходов двух утилизируемых атомных подводных лодок (погрешность измерений $\pm 30\%$)

Объект	Суммарная удельная		^{137}Cs	$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$	^{60}Co	^3H	Солесодержание, мг/л
	β -активность, Ки/л	α -активность, Ки/л					
Заводской номер 172							
1-я очередь:							
левый борт	$5,2 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	49
правый борт	$4,9 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$7,8 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	157
2-я очередь:							
правый борт	$8,9 \cdot 10^{-10}$	$< 1 \cdot 10^{-12}$	—	—	—	—	24
левый борт	$7,7 \cdot 10^{-10}$	$< 1 \cdot 10^{-12}$	—	—	—	—	18
3-я очередь:							
левый борт	$4,2 \cdot 10^{-9}$	$< 1 \cdot 10^{-12}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-10}$	—	135
правый борт	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$< 1 \cdot 10^{-12}$	—	—	—	—	71
Заводской номер 180							
1-я очередь:							
левый борт	$8,2 \cdot 10^{-7}$	$4,5 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	29
правый борт	$5,9 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$6,0 \cdot 10^{-7}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$	41
2-я очередь:							
левый борт	$5,1 \cdot 10^{-10}$	$< 1 \cdot 10^{-12}$	—	—	—	—	6
правый борт	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$< 1 \cdot 10^{-12}$	—	—	—	—	3
3-я очередь:							
левый борт	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—	214
правый борт	$1,1 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-10}$	—	—	—	—	159

Для первого способа характерна высокая стоимость оборудования и расходных материалов, для второго — громоздкость оборудования реакгентной стадии очистки, для третьего — зависимость степени очистки от форм нахождения радионуклидов в отходах, например, невозможно достичь высокой степени очистки отходов сорбционным способом от ^{60}Co , который находится в воде в форме устойчивых коллоидов.

В Институте химии ДВО РАН разработаны новые сорбционно-реагентные материалы [1, 2], одновременно обладающие высокой селективностью к отдельным радионуклидам и способностью эффективно очищать растворы от коллоидов, а также селективные сорбенты для выделения ^{90}Sr и ^{137}Cs , находящихся преимущественно в ионной форме [3]. Принцип действия таких сорбентов основан на том, что химические компоненты, добавляемые в раствор или присутствующие в нем, реагируют с сорбционно-реагентным материалом с образованием высокодисперсного осадка в пористой среде самого материала без увеличения гидродинамического сопротивления фильтрующего слоя. Использование сорбционно-реагентных материалов позволяет получать высокую степень очистки жидких отходов, не зависящую от химического и коллоидно-химического состава [3, 4].

Разработаны сорбционно-реагентные материалы, реагирующие с сульфат-, сульфид-, оксалат-, перманганат-ионами, и сорбенты на основе ферроцианидов и диоксида марганца. Например, при очистке растворов, содержащих коллоиды, наиболее эффективными являются перманганатные сорбционно-реагентные материалы. Все количество перманганат-иона, добавляемого к очищаемому раствору, реагирует с ними с образованием нерастворимого гидроксида $\text{Mn}(\text{IV})$, стабилизированного его пористой матрицей. Волокнистые ферроцианидные и диоксид-марганцевые сорбенты обладают высокими кинетическими показателями по сравнению с существующими гранулированными сорбентами.

В лабораторных исследованиях испытаны селективные сорбенты и сорбционно-реагентные материалы, а также для сравнения промышленный селективный сорбент НЖС, разработанный в Институте физической химии РАН. Исследования проведены с реальными жидкими отходами первого контура подводной лодки (заводской номер 172) на сорбционных колонках диаметром 6 мм, высотой слоя сорбента 20 мм при скорости потока пять колоночных объемов в 1 ч. Установлено, что ферроцианидные сорбенты обеспечивают первичную очистку отходов от ^{137}Cs с коэффициентом не более 10^4 и повторную с коэффициентом $\approx 1,6\text{--}2,4$ (табл. 2). Это связано с частичным их разрушением и переводом оставшегося ^{137}Cs в коллоидную ферроцианидную форму, которая при повторной сорбционной очистке не извлекается указанными сорбентами.

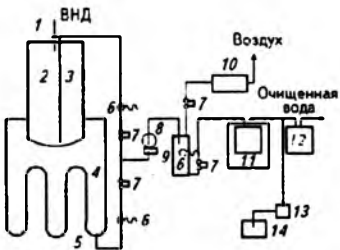
Т а б л и ц а 2. Результаты лабораторных испытаний сорбционной и сорбционно-реагентной очистки жидких радиоактивных отходов утилизируемых подводных лодок
(в скобках приведены коэффициенты повторной очистки от ^{137}Cs)

Сорбент	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co	α -Излучающие
FF (волоконный ферроцианидный сорбент)*	$3,9 \cdot 10^3$ (1,6)	2,1	4,7	1,4
ZF (гранулированный ферроцианидный сорбент)*	$7,9 \cdot 10^3$ (2,4)	12,4	2,6	2,2
НЖС (ферроцианидный гранулированный сорбент)**	$5,1 \cdot 10^3$ (1,9)	4,7	6,5	1,9
FM (волоконный марганцевый сорбент)*		$1,2 \cdot 10^3$	148	1,9
ZN (стабилизированный природный цеолит)*	125 (107)	16,4	2,9	2,0
КУВ+ KMnO_4 ***	7,9	$7,9 \cdot 10^4$	$3,4 \cdot 10^3$	514
КУВ+ KMnO_4 с предварительной фильтрацией на FF	$1,1 \cdot 10^4$	$6,2 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^3$	113
КУВ+ KMnO_4 *** с предварительной фильтрацией на ZN и последующей фильтрацией на FF	$2,6 \cdot 10^7$	$9,8 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^4$	$1,0 \cdot 10^3$

*Сорбент Ин-та химии ДВО РАН.

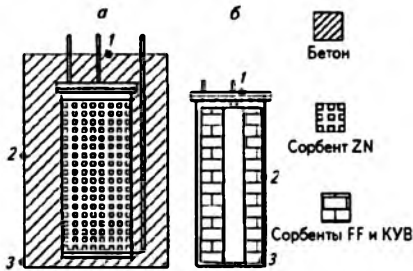
**Сорбент ИФХ ДВО РАН.

***Сорбционно-реагентные материалы Ин-та химии ДВО РАН.



Р и с. 1. Схема подключения установки для сорбционно-реагентной очистки жидких радиоактивных отходов утилизируемых атомных подводных лодок: 1 — ввод воздуха низкого давления; 2 — реактор; 3 — гильза осушения реактора; 4 — 1-й контур; 5 — гильза осушения 1-го контура; 6 — датчик наличия воздуха; 7, 8 — электромагнитный клапан; 9 — воздушно-водяной сепаратор; 10 — воздушный фильтр; 11 — сорбционный фильтр в защитном контейнере; 12 — сорбционно-реагентный фильтр доочистки; 13 — дозирующий насос; 14 — емкость с реагентом для сорбционно-реагентного материала

Сорбционно-реагентный материал хорошо извлекает ^{90}Sr , ^{60}Co и α -излучающие радионуклиды, но недостаточно ^{137}Cs , который находится в ионной форме. Полнота выделенния этих радионуклидов достигается только сочетанием сорбентов FF, сорбционно-реагентных материалов и природного цеолита ZN при соблюдении последовательности фильтрации: ZN—FF—сорбционно-реагентный материал. Таким способом коэффициент очистки повышается до 10^7 для жидких отходов первого контура подводной лодки исходной удельной активностью 10^{-5} Ки/л (рис. 1). Сорбционный фильтр и фильтр с волокнистыми сорбционно-реагентными материалами имеют размер 700×300 мм. При переработке отходов удельной активностью более 10^5 Бк/л сорбционный фильтр помещается в защитный бетонный контейнер с толщиной стенки 200 мм (рис. 2).



Р и с. 2. Схема сорбционного фильтра (а), сорбционно-реагентного фильтра (б) и контрольные точки измерения мощности экспозиционной дозы γ -излучения (●)

Результаты переработки показали, что для опытно-промышленной установки при исходной удельной активности жидких отходов, равной 10^{-5} Ки/л коэффициенты очистки согласуются с лабораторными исследованиями и составляют 10^5 — 10^7 (табл. 3). Однако при низкой исходной удельной активности отходов (менее 10^{-8} Ки/л) коэффициент очистки не превышает 10^3 . Это, по-видимому, связано с различным соотношением форм нахождения радионуклидов в отходах высокой и низкой удельной активности и требует дальнейших исследований. Очистить жидкие отходы от трития с помощью данной технологии невозможно. Установлено, что с помощью разработанной технологии можно снизить концентрацию радионуклидов, кроме трития, ниже уровней критерисв вмешательства, приведенных в НРБ-99.

Т а б л и ц а. 3. Результаты переработки жидких радиоактивных отходов двух утилизируемых подводных лодок (погрешность измерений $\pm 30\%$)

Объект	Суммарная удельная		^{137}Cs	$^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$	^{60}Co	^3H
	β -активность, Ки/л	α -активность, Ки/л				
1	2	3	4	5	6	7
Заводской номер 172						
1-я очередь:						
левый борт	$4,1 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$	$< 1 \cdot 10^{-11}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$
правый борт	$7,2 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$4,9 \cdot 10^{-11}$	$< 1 \cdot 10^{-11}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$
2-я очередь:						
правый борт	$1,5 \cdot 10^{-11}$	$< 1 \cdot 10^{-12}$				
левый борт	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$< 1 \cdot 10^{-12}$				
3-я очередь:						
левый борт	$3,4 \cdot 10^{-11}$	$< 1 \cdot 10^{-12}$				
правый борт	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$< 1 \cdot 10^{-12}$				

Окончание табл. 3

1	2	3	4	5	6	7
Заводской номер 180						
1-я очередь:						
левый борт	$5,2 \cdot 10^{-11}$	$4,5 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-11}$	$2,3 \cdot 10^{-11}$	$< 1 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
левый борт	$6,1 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-12}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$< 1 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \cdot 10^{-5}$
2-я очередь:						
правый борт	$1,2 \cdot 10^{-11}$	$< 1 \cdot 10^{-12}$				
левый борт	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$< 1 \cdot 10^{-12}$				
правый борт	$5,8 \cdot 10^{-11}$	$< 1 \cdot 10^{-12}$				
3-я очередь:						
левый борт	$4,1 \cdot 10^{-11}$	$< 1 \cdot 10^{-12}$				

Образующиеся в процессе очистки жидких твердые радиоактивные отходы представляют собой отработанные сорбционные и сорбционно-реагентные фильтры с мощностью дозы γ -излучения на расстоянии 1 м от поверхности фильтров и контейнеров 120—140 мР/ч и менее 10 мР/ч соответственно (табл. 4). Они относятся к третьей транспортной категории, что существенно облегчает дальнейшее обращение с подобными радиоактивными отходами.

Т а б л и ц а. 4. Характеристики отработанных сорбционных фильтров и фильтров-контейнеров, образующихся при переработке жидких отходов утилизируемых подводных лодок (контрольные точки измерений вблизи фильтров приведены на рис. 1)

Вид отходов	Мощность дозы γ -излучения в контрольных точках, мР/ч				Общий объем твердых отходов, м ³	Коэффициент снижения объема отходов
	1	2	3	4		
Сорбционный фильтр в защитном контейнере*	120	140	75	9	0,65	40
Сорбционно-реагентный фильтр*	30	25	25	0,5	0,06	
Сорбционный фильтр**	85	90	15	1,7	0,06	260
Сорбционно-реагентный фильтр**	0,5	0,6	0,5	0,05	0,06	

*, **Заводской номер 172 и 180 соответственно.

Таким образом, разработанная сорбционно-реагентная технология переработки жидких радиоактивных отходов утилизируемых атомных подводных лодок отвечает основным положениям ОСПОРБ-99 и другим нормативным документам. Цена селективных сорбентов и сорбционно-реагентных материалов в опытном производстве института в настоящее время позволяет сохранять стоимость переработки жидких отходов на уровне средних цен.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Авраменко В.А., Железнов В.В., Каплун Е.В. и др. Сорбционное извлечение стронция из морской воды. — Радиохимия, 2001, т. 43, № 4, с. 381—384.
2. Авраменко В.А., Железнов В.В., Каплун Е.В. и др. Сорбционно-реагентное извлечение стронция из высокосолевых растворов. — Хим. технол., 2001, № 7, с. 23—26.
3. Авраменко В.А., Василевский В.А., Глушенко В.Ю. и др. Проблема жидких радиоактивных отходов на Дальнем Востоке России. — Вестник ДВО РАН, 2000, № 5, с. 64—71.

Поступила в Редакцию 11.02.02