

УДК 621.039.7

Обращение с жидкими радиоактивными отходами

Воронюк Д.Ю.

Научный руководитель – к.т.н., доцент ЧИЖ В.А.

Источники образования жидких радиоактивных отходов на АЭС

В процессе эксплуатации АЭС неизбежно образование жидких радиоактивных отходов, содержащих радиоактивные элементы в количествах, не допускающих сброс в окружающую среду. [1]

Протечки теплоносителя являются одним из основных источников ЖРО. Они могут быть организованными и неорганизованными. Протечки появляются из-за неплотностей сварных швов, фланцевых разъемов, сальниковых уплотнений насосов и арматуры.

Во избежание поступления радиоактивного теплоносителя в производственные помещения наиболее вероятные протечки отводятся в закрытую систему, состоящую из трубопроводов и приемных баков, и поэтому носят название организованных протечек. К организованным протечкам относятся слив воды из воздушников и дренажей оборудования и трубопроводов, из пробоотборных точек, продувочная вода импульсных линий датчиков контрольно-измерительных приборов (КИП) и др. В систему организованных протечек выводятся некоторые технологические сбросы, которые по химическому составу загрязняющих веществ или активности не могут быть возвращены в цикл без предварительной очистки. К ним относятся, например, сливы замасленного конденсата из уплотнений питательных насосов и из-под картерных полостей турбин, конденсат пара эжекторов уплотнений турбин и из системы дожигания радиолитического водорода, а также конденсат, получаемый при опорожнении конденсаторов газового контура, и др.

Протечки из технологического оборудования на пол производственных помещений носят название неорганизованных и собираются в систему трапов, состоящую также из системы трубопроводов и приемных баков. Трапами (в виде приемной воронки в полу) оборудуются, как правило, все производственные и лабораторные помещения, в которых возможны протечка активного теплоносителя или попадание на пол растворов, загрязненных радионуклидами. В систему неорганизованных протечек собираются также некоторые «грязные» сбросы технологического оборудования, например, переливы бака биологической защиты и бассейнов выдержки отработавших ТВС.

Организованные протечки первого контура блока с ВВЭР содержат большое количество борной кислоты и все химические добавки (гидроксид калия, аммиак, гидразин), которые вводятся в циркулирующую воду. Неорганизованные протечки первого контура ВВЭР, как уже указывалось, чрезвычайно малы.

Дезактивационные и обмывочные воды появляются в результате проведения дезактивации оборудования в сборе, например, основного контура циркуляции реактора, парогенератора, или отдельных деталей (выемных частей насосов, арматуры) на специальных установках. Дезактивационные воды образуются как из собственно дезактивационных растворов, так и из воды, применяемой для вытеснения растворов из контуров и отмывки оборудования от их остатков. Химический состав дезактивационных вод целиком зависит от реагентов, используемых для дезактивации.

Фильтрат и деконтат из хранилища жидких радиоактивных отходов обладают заметной активностью. Фильтрат из ХЖО образуется в результате отделения воды от направляемого на захоронение отработавшего фильтрующего материала установок обработки радиоактивных вод. Отделение воды происходит посредством фильтрации через слой песка, поэтому фильтрат практически не содержит механических примесей. Солеосодержание фильтрата обусловлено вымыванием небольшого количества солей из ионообменных смол и находится на уровне 1 г/л.

Воды душевых и спецпрачечных в основном загрязнены моющими веществами, содержание которых может составлять 10 г/л и более; кроме того, другими загрязнителями

являются различные масла и продукты коррозии. Воды образуются при стирке спецодежды и защитных средств. При этом сточные воды душевых, расположенных между зонами строгого и свободного режима, загрязнены в меньшей степени по сравнению с водами спецпрачечных.

Активность вод спецпрачечных обусловлена наличием радиоактивных аэрозолей в воздухе помещений и радиоактивной пыли на поверхности оборудования. Эта активность значительна во время ремонтов (особенно со вскрытием загрязненного оборудования) и может достигать 10 Бк/л. Общее количество вод спецпрачечных на современной АЭС составляет 20—30 тыс. м³/год.

Регенерационные воды появляются при восстановлении обменной способности ионообменных материалов установок обработки ЖРО. Воды загрязнены солями, кислотами, щелочами. Обычно они щелочные. Солесодержание регенерационных вод может составлять до 50 г/л. Активность их обусловлена вытеснением из ионитов сорбированных нуклидов. Максимальная активность вод (до 10 Бк/л) наблюдается при регенерации катионитных фильтров, включенных в схему дезактивации основного контура реактора. В среднем активность регенерационных вод составляет 10 Бк/л. Их общее количество для энергоблока с РБМК-1000 достигает примерно 7 тыс. м³/год.

Промывочные воды появляются в результате взрыхления фильтров водой, гидротрегрузки фильтрующего материала или отмывки его после регенерации. Основной загрязнитель промывочных вод — взвешенные вещества: продукты коррозии и мелкодисперсные фильтрующие материалы.

Способы обработки жидких радиоактивных отходов.

Примеси в ЖРО делятся на четыре группы. В первую группу входят нерастворимые в воде взвеси, песок, продукты коррозии в виде нерастворимых оксидов и гидроксидов, некоторые органические вещества, например, измельченные ионообменные смолы, а также сорбированные на частицах взвеси радионуклиды.

Во вторую группу объединяются примеси, находящиеся в коллоидном состоянии (тонкодисперсные образования), и высокомолекулярные вещества. К примесям этой группы относятся минеральные масла, различные моющие препараты, некоторые органические вещества, используемые для дезактивации, радиоколлоиды, а также органо-минеральные частицы почв и грунтов, поступающих с присосами охлаждающей воды. Основным способом очистки воды от этих примесей является соосаждение с коагулянтами (можно применять и метод обратного осмоса).

Третья группа веществ включает в себя молекулярно-растворимые соединения — растворенные газы и некоторые органические соединения. Наиболее эффективными процессами удаления из воды веществ этой группы являются дегазация и абсорбция на высокоразвитой поверхности некоторых твердых материалов, например, активированных углей.

Четвертая группа включает в себя электролиты — вещества (активные и неактивные), диссоциирующие в воде на ионы. Очистка воды от этих веществ основана на связывании ионов в малорастворимые соединения (соосаждении),

удалении из раствора растворителя (воды) и концентрировании примесей в кубовом остатке (дистилляции), наконец, на использовании ионообменных реакций, протекающих на поверхности твердых ионообменных материалов. Находят применение и такие способы, как обратный осмос, электродиализ.

Соосаждение — это захват примесей (микрокомпонентов) осадком макрокомпонентов. Соосаждение как способ обработки радиоактивных вод находит применение в ядерной энергетике в виде двух методов — объемной коагуляции и соосаждения с кристаллическими осадками.

Для очистки воды от взвешенных частиц используется *фильтрация* воды через слой зернистого материала. Очистка воды фильтрацией обусловлена, с одной стороны, адгезией взвешенных частиц на поверхности материала зернистого слоя, а с другой — механическим задержанием взвеси в порах, образованных зернами фильтрующего материала. Если

взвешенные частицы и фильтрующий материал имеют различные знаки заряда, то в процессе сближения частиц участвуют и электрические силы.

Различают два режима фильтрации через слой зернистого материала — медленный и быстрый.

Дистилляция — один из наиболее эффективных способов очистки ЖРО от растворимых солей. Дистилляцию проводят, испаряя ЖРО в дистилляторах (испарителях, выпарных аппаратах) с последующей конденсацией пара в охладителях (конденсаторах).

Очистка воды основана на весьма малой растворимости примесей в паре. Переход вещества из кипящей воды в пар снижается с уменьшением давления пара и при значениях, принятых в практике обработки воды, может не учитываться.

Загрязнение пара за счет капельного уноса зависит от размера капель, образующихся при кипении воды, и содержания в них примесей. Так как содержание примесей в воде, обрабатываемой методом дистилляции на АЭС, велико, капельный унос приобретает основное значение.

Сущность *ионного обмена* заключается в извлечении из водных растворов различных ионов посредством обмена их на другие ионы, входящие в состав фильтрующих материалов ионитов.

Обработка воды методом ионного обмена заключается в пропуске ее через слой ионитов, загруженных в насыпной фильтр или намытых тонким слоем в намывном фильтре. Удаление из воды радионуклидов способом ионного обмена основано на том, что многие радионуклиды находятся в виде ионов или коллоидов, которые при контакте с ионитом также сорбируются фильтрующим материалом. Адсорбция радиоколлоидов на ионообменных смолах носит физический характер; емкость смол по отношению к коллоидам намного ниже, чем к ионам.

Для извлечения радионуклидов цезия из жидких радиоактивных отходов, представляющих собой многокомпонентные растворы, наиболее приемлемым является *сорбционный метод с применением селективных неорганических сорбентов*. По сравнению с органическими ионообменниками неорганические сорбенты имеют такие преимущества, как высокие химическая, радиационная и термическая устойчивости. Этими качествами в значительной мере обладают ферроцианидные сорбенты, изготовленные с использованием пористых алюмосиликатов. Сорбенты этого класса проявляют достаточно высокое сродство с радионуклидами кобальта в отношении сорбции из технических растворов с ограниченной концентраций солей, не содержащих комплексообразующих веществ.

Дегазация — это процесс связывания или удаления из обрабатываемой воды растворенных в ней углекислого газа, кислорода, радиоактивных благородных газов, к которым относятся, в частности, криптон и ксенон, йода и некоторых других, например, водорода, образующегося при радиолизе воды.

Применяются химический и термический методы дегазации. Химический метод заключается в переводе в неагрессивное состояние кислорода и углекислого газа добавлением гидразина и аммиака. Термический метод состоит в удалении из воды растворенных газов посредством нагревания ее до кипения. В практике обработки радиоактивных вод удаляются в основном агрессивные газы — кислород и углекислый газ, РБГ и радионуклиды йода.

Для осуществления обратного перехода молекул растворителя из раствора через полупроницаемую мембрану, другими словами, для отделения воды от растворенных в ней веществ, необходимо создать перед мембраной давление выше осмотического для того, чтобы заставить молекулы воды двигаться в направлении, противоположном направлению прямого осмоса. Указанный метод очистки воды называют *гиперфильтрацией* или *обратным осмосом*.

Для очистки ЖРО возможно применение *электролиза*, основанного на явлении электролиза. При пропускании постоянного электрического тока через раствор электролитов катионы и анионы движутся к катоду и аноду и разряжаются на них. Если на пути движения ионов установить полупроницаемые мембраны, селективно пропускающие катионы (одна) и анионы (другая), то можно разделить исходный раствор на чистую воду и концентрат.

Флотацию и вымораживание можно использовать в качестве методов уменьшения объема осадков и концентрирования жидких радиоактивных отходов при очистке воды способом соосаждения, приводящим к образованию аморфных осадков, содержащих до 90 % воды. [2]

Отверждение жидких радиоактивных отходов

Отверждение ЖРО необходимо в целях обеспечения безопасного, надежного долговременного хранения (захоронения) радиоактивных отходов. Из реально применяемых и разрабатываемых методов отверждения ЖРО следует отметить:

- 1) битумирование;
- 2) цементирование;
- 3) остекловывание;
- 4) включение в керамику;
- 5) переработку до солевого плава.

Перспективным методом является включение продуктов переработки ЖРО в полистироловую матрицу.

Отверждаются ЖРО, удельная активность которых не превышает $3,7 \cdot 10^6$ Бк/л (10^{-4} Ки/л). Если значение удельной активности ЖРО больше указанного, то они должны разбавляться низкоактивными отходами.

Битумирование ЖРО

Метод битумирования продуктов переработки ЖРО нашел широкое применение. Это обусловлено универсальностью битума как связующего ингредиента, в который могут быть включены практически все продукты переработки ЖРО, хорошими характеристиками получаемого битумного компаунда и относительной простотой аппаратного оформления технологического процесса.

Битумирование концентратов ЖРО проводится или в непрерывном (кубовые остатки), или в периодическом (пульпы и шламы) режиме. Технологические параметры процесса битумирования должны обеспечивать получение битумного компаунда с заданными характеристиками (наполнение по сухому остатку, водоустойчивость, влажность, вязкость), а также пожаро- и взрывобезопасность при его получении и хранении. Рекомендуются следующие основные параметры: удельная активность ЖРО — не более $3,7 \cdot 10^6$ Бк/л (10^{-4} Ки/л); температура процесса битумирования — 130—160 °С; температура процесса при битумировании пульп ионообменных смол — не более 40 °С; наполнение (по массе) битумного компаунда по солям — 50 %, по ионообменным смолам — 40 %.

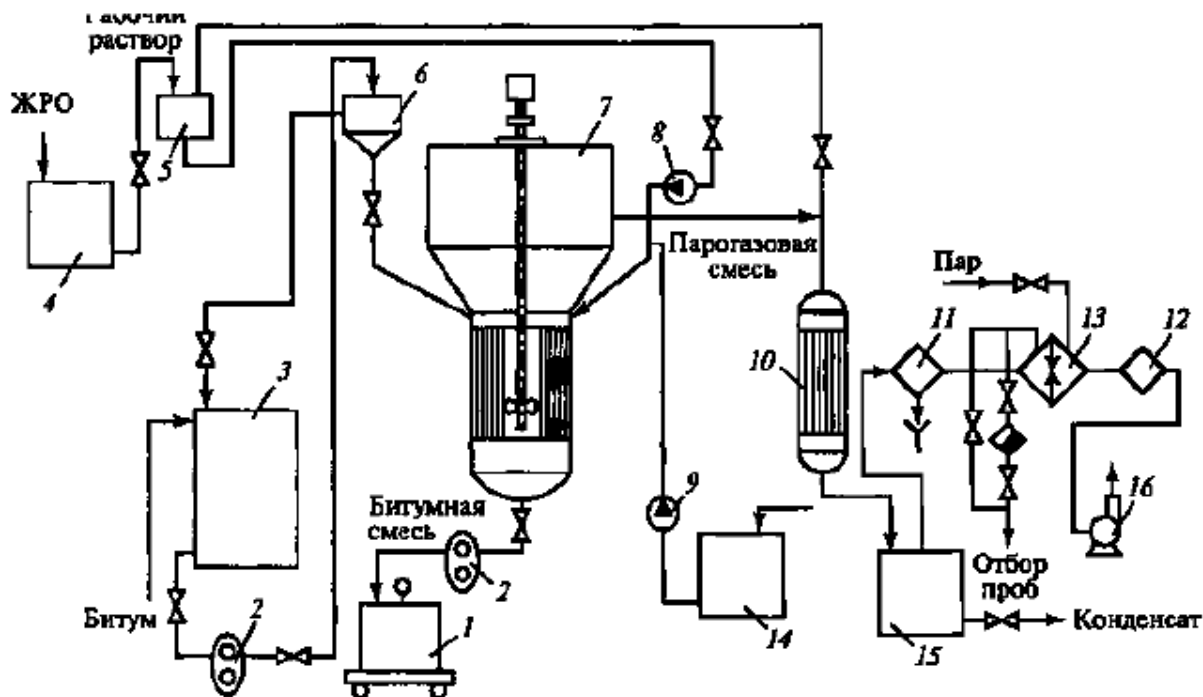


Рисунок 1 – Установка битумирования ЖРО периодического действия

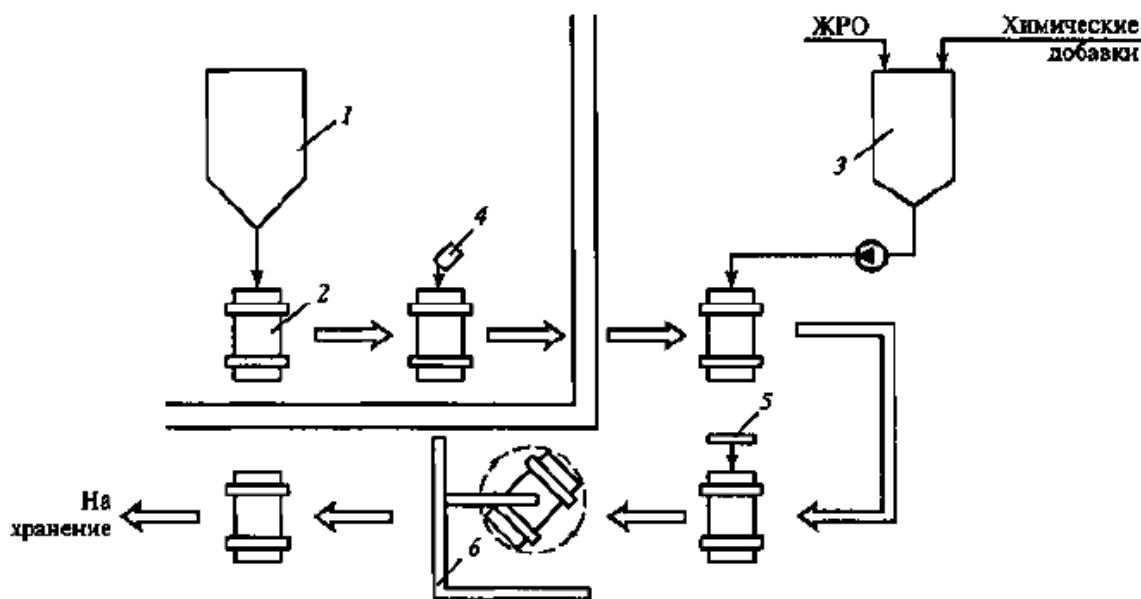
7 — контейнер-упаковка; 2 — битумный насос; 3 — емкость чистого битума; 4 — емкость ЖРО; 5 — дозатор раствора; 6 — дозатор битума; 7 — битуматор ДБ-100; 8 — насос-дозатор; 9 — насос; 10 — конденсатор; 11, 12 — фильтры грубой и тонкой очистки; 13 — теплообменник; 14, 15 — баки промывочного раствора и конденсата; 16 — вентиляционная установка

Существуют схемы битумирования РАО, в которых битумный компаунд из битуматора по компаундопроводу непосредственно сливается в хранилище. Хранилище в данном случае — бетонное сооружение, состоящее обычно из 12 отсеков и рассчитанное на хранение 27 000 м битумной смеси. Ликвидация подобного хранилища в случае полной ликвидации АЭС — сложная проблема. Исходя из этого хранение битумного компаунда в бочках-упаковках, складываемых в хранилище твердых отходов, признано более технологичным.

Цементирование ЖРО

Процесс цементирования основан на смешении жидких отходов с цементом, при этом в большинстве случаев используются смесители разного типа. В результате после отверждения смеси образуется материал, основу которого составляют кристаллические соединения гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Для получения прочных цементных блоков необходимо, чтобы концентрация солей в них не превышала 200 г/л.

Цементирование применяется для отверждения ЖРО с удельной активностью до 3,7-10 Бк/л (10~ Ки/л). Захоронение цементных блоков с удельной активностью больше 10⁴ Ки/л требует гидроизоляции и герметизации хранилища. Основным недостатком цементирования ЖРО является малое сокращение объема конечного продукта (по сравнению с исходным объемом ЖРО, подаваемым на цементирование). Максимальный коэффициент сокращения объема составляет 1,3 при удовлетворительном качестве конечного продукта.



1 — бункер сухого цемента; 2 — 200-литровая бочка-упаковка; 3 — бак-смеситель; 4 — груз для интенсификации перемешивания; 5 — крышка; 6 — опрокидыватель
Рисунок 2 – Установка цементирования ЖРО непосредственно в бочке-упаковке с грузом

Для предотвращения биологической коррозии цементного компаунда, содержащего радиоактивные отходы, предлагается использовать биоцидные добавки класса полигексаметиленгуанидинов (ПГМГ), обладающие широким спектром биоцидной активности: бактерицидным, вирулицидным, фунгицидным, спороцидным, алгицидным, флокулирующим, пестицидным и инсектицидным действиями.

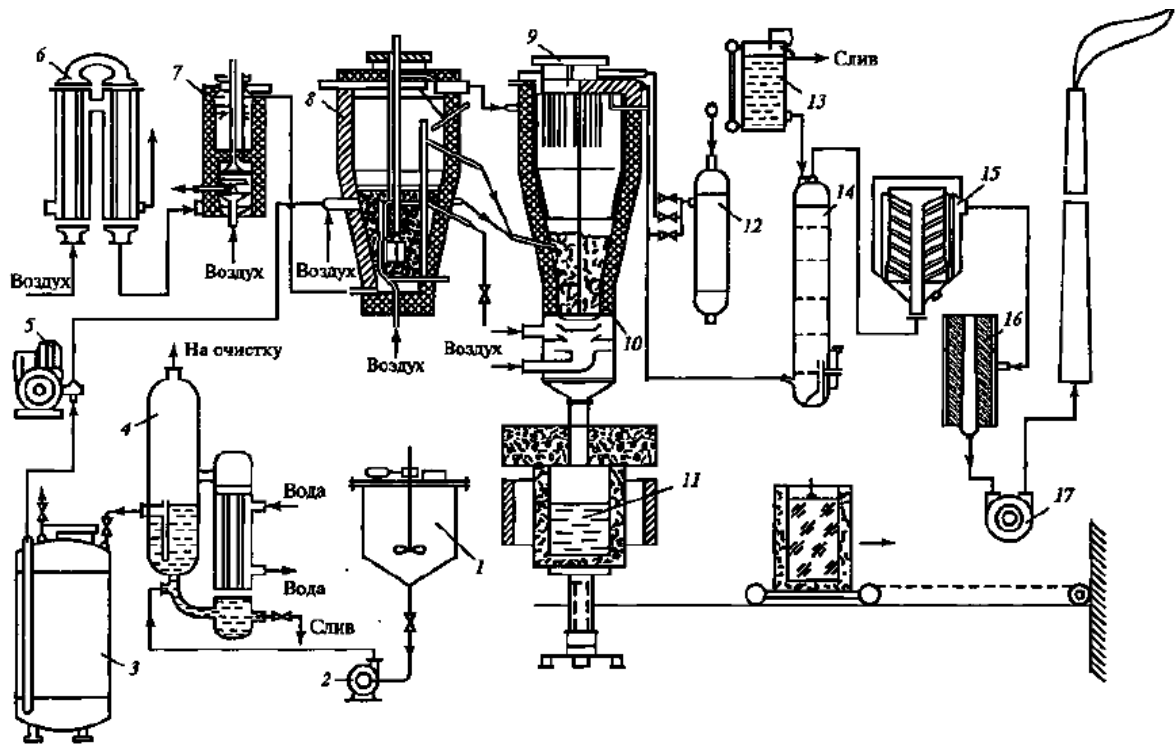
Остекловывание ЖРО

Остекловывание считается способом отверждения, обеспечивающим достаточно надежную локализацию радионуклидов ЖРО среднего и высокого уровней активности. Битумирование и цементирование ЖРО при сравнительной простоте технологии и аппаратного оснащения не позволяют получить конечный продукт отверждения высокого качества и не обеспечивают заметного сокращения исходного объема ЖРО (а в случае цементирования объем конечного продукта зачастую превосходит исходный объем ЖРО). Кроме того, конечный продукт битумирования пожароопасен, а цементный продукт подвержен заметному выщелачиванию радионуклидов.

В случае остекловывания радиоактивных отходов коэффициент уменьшения объема достигает 4—6 при высоком качестве конечного продукта и минимальной скорости выщелачивания.

Сначала остекловывание РАО применялось для высокоактивных отходов (РАО топливного цикла и регенерации ядерного топлива), а затем оно стало использоваться и для отходов среднего уровня активности.

Согласно современным воззрениям остекловывание представляет собой достаточно надежный метод подготовки РАО к захоронению. Тем не менее ряд специалистов высказывают сомнения в долговременной надежности стеклянной матрицы и указывают, что данная матрица должна быть способна локализовать радионуклиды в течение десятков или сотен тысяч лет. Стеклянная матрица представляет собой искусственный продукт, и проверка ее долговременной надежности невозможна. Поэтому заслуживает внимания точка зрения, что максимальную надежность в процессе локализации радионуклидов могут иметь керамические матрицы, близкие по составу к природным керамикам, изолирующим месторождения радионуклидов в течение миллионов лет.



1 — монжюс; 2 — насос; 3 — емкость выпаренного раствора; 4 — выпарной аппарат; 5 — насос-дозатор; 6 — трубчатый теплообменник; 7 — калорифер; 8 — сушилка; 9 — фильтр МКФ; 10 — тарельчатый пневмопитатель; 11 — тигель; 12 — ресивер; 13 — бачок; 14 — барботажно-абсорбционная колонка; 15, 16 — фильтры грубой и тонкой очистки; 17 — вакуум-насос

Рисунок 3 - Схема установки остекловывания ЖРО КС-КТ-100

Включение радионуклидов в керамическую или полимерную матрицу.

По мере совершенствования ядерной технологии наметились изменения в отношении ее отдельным продуктам, первоначально причисленным к разряду отходов: в ряде случаев эти продукты могут явиться вторичными ресурсами ядерной энергетики. На основе мировой практики обращения с РАО утвердилась в качестве наиболее безопасной и надежной для длительного хранения твердая их форма. Задача состояла в создании матрицы для отверждения радионуклидов различной природы. В результате большого объема исследований, выполненных в области химии и технологии радиоактивных элементов, открылась перспектива надежного разделения радионуклидов, содержащихся в отработавшем топливе ядерных энергетических установок, на группы в соответствии с близкими химическими свойствами. При этом в зависимости от возможного использования той или иной фракции в будущем сложно применить наиболее подходящую технологию отверждения.

В практике обращения с жидкими радиоактивными отходами отверждение радионуклидов с образованием кальцината предпочтительно благодаря достоинству этого метода — практически полному отсутствию балластных компонентов в конечном продукте. Однако есть и недостатки, связанные, во-первых, с процессом его осуществления, — наличие стадии с интенсивным пылевыведением, во-вторых, с низкой химической устойчивостью конечной формы вследствие присутствия оксидов элементов групп I, II Периодической системы.

Способ иммобилизации радионуклидов путем введения их в пористую матрицу с дальнейшей фиксацией в ней имеет определенное преимущество по сравнению с другими

способами благодаря своей простоте и экономичности. В связи с этим решался ряд следующих проблем:

- выбор материала пористой матрицы;
- термическое разложение нитратов непосредственно в самой матрице, определяющее минимальную температуру отжига;
- поведение и свойства оксидов, получаемых при разложении нитратов;
- условия образования соединений между вводимыми растворами и материалом матрицы;
- процессы, происходящие при хранении иммобилизатора.

Принципиально осуществимы два вида иммобилизации: обратимая и необратимая. Обратимая иммобилизация — способ, в котором выбран такой режим отжига, когда не происходит взаимодействия материала матрицы с вводимыми элементами. В результате образуются оксиды, которые впоследствии, при желании, можно вывести из матрицы.

Необратимая иммобилизация — способ, в соответствии с которым при отжиге происходит взаимодействие материала матрицы с вводимыми элементами и вывести их из матрицы весьма затруднительно. Получаются материалы, обладающие более высокими прочностными свойствами и высокой химической устойчивостью, в результате чего иммобилизатор при транспортировке и хранении более безопасен. [2]

И в заключение хотелось сказать, что надежность и безопасность длительного хранения отвержденных радиоактивных продуктов определяются главным образом степенью их делокализации за пределы хранилища. Основной вклад в делокализацию вносит взаимодействие матрицы с водой. Так, при остекловывании РАО материал матрицы подвергается выщелачиванию совместно с включенными в нее радионуклидами. При взаимодействии с водой пористой матрицы с иммобилизованными в ней радионуклидами (в виде оксидов) контакт осуществляется лишь с соединениями, растворимость которых мала. Материал матрицы выполняет функцию каркаса и непосредственно не подвергается воздействию воды, что заметно снижает вероятность делокализации радионуклидов. Таким образом, иммобилизация фракций трансурановых элементов пористыми материалами обеспечивает их безопасное длительное хранение.

Литература

1. Никифоров А.С., Куличенко В. В., Жихарев М. И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М. : Энергоатомиздат, 1985, 184 с.
2. Скачек М. А., Обращение с отработавшим ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС : учебное пособие для вузов / М.А. Скачек – М. : Издательский дом МЭИ, 2007. – 448 с.