

МЕТОД ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ И КОНЦЕНТРАТОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ

К.Г. Легких, В.Б. Смыков

ГНЦ-РФ ФЭИ им. А.И. Лейпунского. 249033, Обнинск, пл. Бондаренко, 1



Проблема переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) является важной задачей при эксплуатации реакторных установок (РУ) любого типа. В настоящее время переработка средне- и низкоактивных отходов направлена на снижение их объема и придание концентратам формы, оптимальной для захоронения. Наиболее распространенным методом переработки ЖРО является переработка отходов на выпарных установках. При реализации данного процесса образуется отход, переработка которого затруднительна, – это жидкий радиоактивный концентрат (ЖРК) – коллоидная система, состоящая из двух фаз: водная часть и донный осадок – пульпа. Пульпы представляют собой минеральные мелкодисперсные гранулы с адсорбционным слоем органики сложного химического состава. По этой причине, а также в силу ограниченной подвижности прямое их цементирование невозможно, поэтому из донных осадков необходимо удалить органическую составляющую. Известными методами это сделать сложно [1]. Рассматривается метод очистки ЖРО и ЖРК с использованием неорганического сорбента. Проведенные исследования показали эффективность очистки ЖРО от органических примесей. На основании экспериментальных данных сформулированы основные задачи дальнейших исследований процессов отверждения при химической обработке образцов пульпы.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, жидкие радиоактивные концентраты, иммобилизация, пульпа, сорбционная очистка, анионоактивные поверхностно-активные вещества, синтетические моющие средства.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ЖРО ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ

Среди важнейших проблем предприятий ядерного комплекса наиболее острыми являются обезвреживание радиоактивных отходов и их безопасное хранение с гарантией предотвращения контакта с биосферой. На большинстве перерабатывающих предприятий ядерного комплекса проблема по обращению с ЖРО решается методом переработки отходов на выпарных установках. При реализации данного процесса образуется отход, переработка которого затруднительна, – это жидкий радиоактивный концентрат (ЖРК). В состав ЖРК любых предприятий ядерного комплекса входят поверхностно-активные вещества (ПАВ). Источником ПАВ являются сточные воды специализированных прачечных и воды санитарной обработки помещений. При выпаривании ЖРО происходит концентрирование ПАВ, что в значительной степени осложняет процесс выделения твердого осадка. Большинство ЖРК находятся на длительном хранении и не подверга-

© К.Г. Легких, В.Б. Смыков, 2014

ются переработке, поэтому задача очистки пульп ЖРК от ПАВ является актуальной и требует решения [1].

В настоящее время существует ряд способов очистки ЖРО от органических примесей. В основе современных методов очистки ЖРО лежат процессы электрохимического разложения, окисления, сорбции и фильтрации. Сравнение наиболее актуальных способов очистки ЖРО приведено в табл. 1 [2 – 4].

Таблица 1

Сравнительный анализ современных способов очистки ЖРО от органических примесей

Метод	Сущность метода	Недостатки
Электрохимическое разложение органического содержимого электропроводных водных растворов отходов [2]	Разрушение органических материалов в электропроводных растворах отходов посредством электрического дугового разряда, создаваемого между погруженными электродами и раствором	Ввод в систему химических агентов (таких как NaOH, H ₃ PO ₄ , NaNO ₃ , H ₂ O ₂); использование дорогостоящих фильтров; большие энергозатраты и сложность в реализации
Окисление органических примесей озоном до образования оксидов составляющих элементов [3]	Окисление органических компонентов ЖРО до газообразного состояния путем подачи в поток озона	Неполное окисление органических примесей озоном; сложная техническая реализация
Обезвреживание жидких радиоактивных отходов с помощью природного сорбента [4]	Выдержка природного сорбента в подготовленном растворе ЖРО с природным сорбентом	Сложная техническая реализация; метод применим только для средне- и низкоактивных РАО

Основными недостатками способов очистки ЖРО от органических примесей являются сложность технической реализации и их неприменимость для очистки именно растворов концентратов и, в особенности, донных осадков (пульп) из ЖРК.

Сотрудниками ГНЦ РФ-ФЭИ был предложен метод очистки ЖРО и ЖРК с использованием неорганического сорбента – пиролюзита. Пиролюзит MnO₂·0,5H₂O в качестве сорбционного материала нашел широкое применение в системах очистки воздуха от примесей, пагубно влияющих на здоровье человека, например, угарный газ (СО), пары ртути и др. Он производится из концентрата марганцевой руды в промышленных масштабах, является твердофазным окислителем, нерастворим в воде. В исходном состоянии пиролюзит с органическими примесями в водных растворах не взаимодействует и не проявляет сорбционных свойств. Однако после обработки сильными окислителями, такими как перекись водорода, азотная кислота, горячий раствор перманганата калия, пиролюзит проявляет сорбционные свойства по отношению к органическим примесям водных растворов, т.е. происходит его химическая активация. Активация сорбента заключается в окислении поверхностного Mn⁴⁺ в Mn⁶⁺, т.е. промежуточное неустойчивое валентное состояние. Ион Mn (VI) повышает сорбционную способность пиролюзита, а при повышении температуры обеспечивает вялотекущее окисление органических примесей, что делает процесс безопасным.

Этот эффект был обнаружен при исследовании сорбции природной органики (фульво- и гуминовые кислоты) в исходной воде водоподготовительной установки (ВПУ) Белоярской АЭС. Эффективность очистки вод ВПУ АЭС от природной органики составила 70% (рис. 1) в течение фильтрования 200 колоночных объемов. Под колоночным объемом понимают очистку 200 литров воды одним литром сорбента до его регенера-

ции [5]. Обнаруженный эффект был применен для очистки ЖРК.

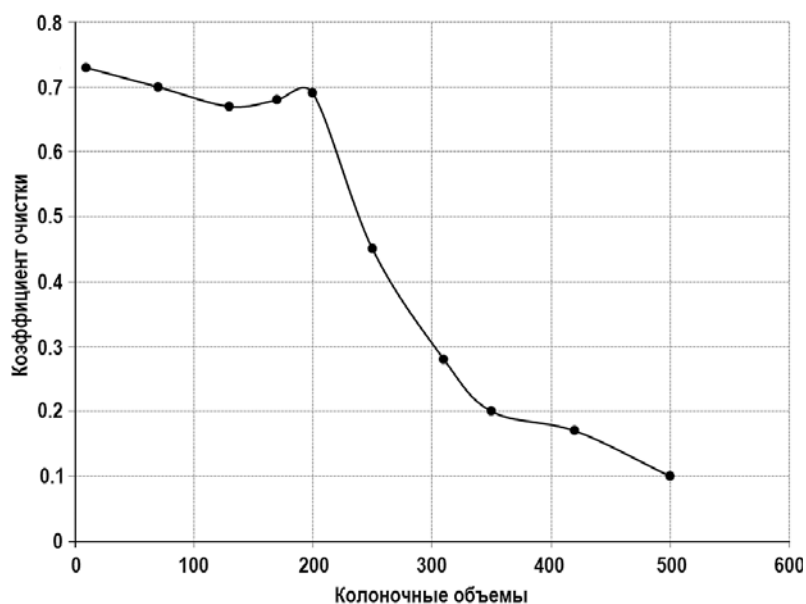


Рис. 1. Изменение коэффициента очистки сырой воды от природной органики на активированном пиролюзите

Основной задачей при очистке ЖРК является удаление ПАВ из их состава. При проведении работ по сорбционной очистке ЖРК было отмечено, что эффективность сорбции зависит от концентрации и класса ПАВ.

Для исследования и отработки способа очистки ЖРК от органических примесей был проведен ряд исследований: отработка метода на растворах, моделирующих ЖРК и пульпы, и очистка реальных ЖРО – сточных вод спецпрачечной ГНЦ РФ-ФЗИ.

Качественный анализ модельного раствора ЖРК

Для проведения качественного анализа была приготовлена серия растворов: первая серия содержала 1, 5, 10, 15, 20, 25 г/л ОП-7,10.

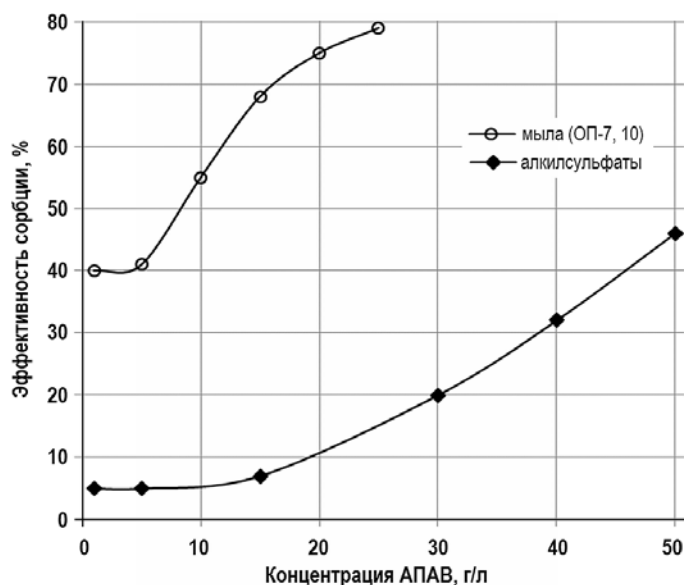
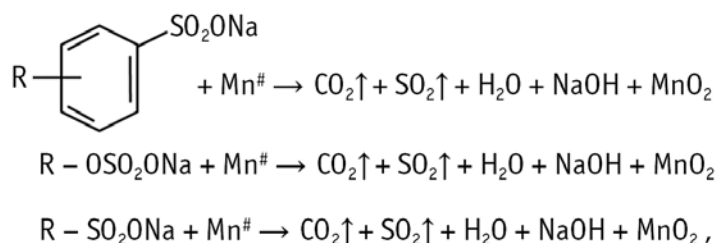


Рис. 2. Эффективность сорбции активированного пиролюзита по отношению к АПАВ

Каждый раствор подвергался воздействию двух грамм активированного пиролюзита в течение суток. Далее раствор декантировали и производили определение остаточного содержания анионоактивных ПАВ (АПАВ). В результате проведенных исследований показано, что из АПАВ наиболее эффективно сорбируются активированным пиролюзитом мыла – олеаты, стеараты, пальмитаты натрия (рис. 2).

Из-за влияния атома серы на распределение электронной плотности в углеродном скелете молекул алкилсульфатов и алкилсульфонатов натрия эффективность сорбции снижается. Следует отметить, что на сорбцию АПАВ влияют входящие в состав синтетических моющих средств (СМС) неионогенные ПАВ.

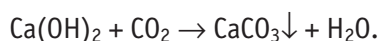
При проведении экспериментов с серией растворов СМС был зафиксирован процесс каталитического разложения АПАВ активированным пиролюзитом. После проведения сорбционной очистки второй серии растворов из каждой колбы был извлечен сорбент, который прокаливали и устанавливали прирост его массы. Прирост массы сорбента оказался нулевым. Прокаливание сопровождалось выделением газа и резким специфическим запахом. Однако анализ фильтрата показывал уменьшение концентрации АПАВ после сорбции растворов. По мнению авторов, данные наблюдения свидетельствуют о протекании процесса каталитического разложения алкилсульфатов и алкилсульфонатов натрия активированным пиролюзитом до оксидов составляющих органическую молекулу элементов, а именно, SO_2 , CO_2 и H_2O :



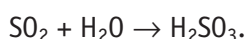
где $\text{Mn}^\#$ – активированный пиролюзит MnO_2 , предположительно Mn^{6+}

Для определения состава газа, выделяющегося при нагревании извлеченного сорбента, были применены химические методы определения CO_2 и SO_2 .

Выделяющийся в ходе реакции газ пропускали через известковую воду, помутнение раствора говорит о наличии углекислого газа в смеси:



Оксид серы (IV) определяли объемным методом – выделяющийся в ходе реакции газ пропускали через дистиллированную воду, затем оттитровывали образовавшуюся сернистую кислоту раствором щелочи (NaOH):



Химический анализ показал наличие в выделяющемся при нагревании отработавшего сорбента оксида серы (IV) и углекислого газа, что свидетельствует о разложении ПАВ.

Сорбционная очистка модельного раствора пульпы ЖРК

В эксперименте использовался концентрат, имитирующий пульпу ЖРК. Для приготовления пульпы навеску образателя пены (ОП-7,10) массой $2,6 \pm 0,2$ г растворили при нагревании в 100 мл воды. Полученный раствор упаривали до образования вязкого геля, к которому добавили $2,0 \pm 0,2$ г активированного пиролюзита. В процессе сорбции наблюдалось разделение системы с видимой межфазовой границей, после декантирования провели определение АПАВ в фильтрате (табл. 2, рис. 3).

Таблица 2

Эффективность сорбционной очистки серии модельных растворов ЖРК активированным пиролюзитом

Концентрация ОП-7,10 в исходном растворе, г/л	Эффективность сорбции ($\alpha_{эфф}$), %
26	81,0
35	88,0
51	94,1
73	93,2
89	94,4
100	95

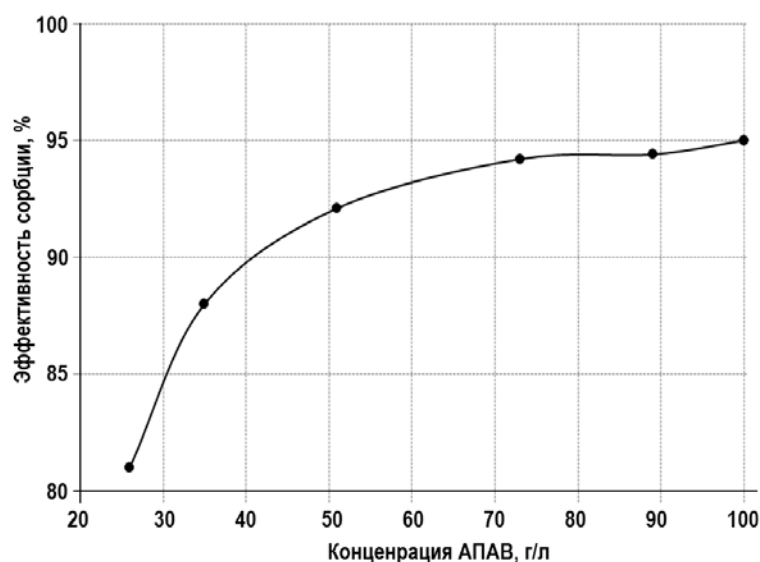


Рис. 3. Эффективность сорбционной очистки модельных растворов ЖРК активированным пиролюзитом

Используемый сорбент эффективно очищает раствор от олеатов, стеаратов и пальмитатов натрия. Таким образом, является рациональным использование марганецсодержащего сорбента для сорбционной очистки ЖРК от АПАВ.

Сорбционная очистка сточных вод спецпрачечной ГНЦ РФ-ФЗИ

Для отработки технологии сорбционной очистки ЖРО марганецсодержащим сорбентом использовался жидкий радиоактивный источник, представляющий собой жидкий радиоактивный отход специализированной прачечной ФЭИ. Общая активность ЖРО составляет 400 Бк/л. Свойства и состав исследуемого ЖРО приведены в табл. 3.

Сточные воды спецпрачечной ГНЦ РФ-ФЗИ представляют собой гомогенный водный раствор и имеют включение тканевых волокон, поэтому пробы отбирались из серединного объема. Серию проб ЖРО подвергали сорбции активированным пиролюзитом в течение суток. Далее отбирали водную часть и определяли ХПК очищенного раствора бихроматным методом [6]. Значение ХПК после сорбции изменилось незначительно. По мнению авторов, такой результат объясняется концентрацией АПАВ, которая меньше критической концентрации мицеллообразования. Для достижения эффективности сорбции необходимо концентрировать раствор выпаривани-

ем примерно в три – четыре раза.

Таблица 3

Свойства и состав исследуемого ЖРО

Компонент, единица измерения	Значение
Цвет	Темно-серый
Светопроницаемость	Прозрачный
Плотность, г/мл	1,05
pH	8,0
ХПК, г O ₂ /л	63,2
Железо, г/л	–
Мыла, г/л	18
Масла, г/л	–
ПАВ, г/л	108

Для проведения сорбционной очистки сточные воды спецпрачечной были концентрированы выпариванием в два и четыре раза. Полученный концентрат подвергали сорбционной очистке указанным выше методом, эффективность очистки составила 66%. Эффективность сорбции для вод, концентрированных в четыре раза, составила 72%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И НАПРАВЛЕНИЕ ДАЛЬНЕЙШИХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ОБРАЗЦОВ ПУЛЬПЫ

В настоящее время в хранилищах предприятий ядерной энергетики накоплены внушительные количества ЖРК, которые по международным требованиям безопасного хранения ЖРО необходимо перевести в твердое состояние. По концентрации радионуклидов в ЖРК их можно отнести к среднеактивным отходам, поэтому наиболее простой из методов отверждения – цементирование [7]. Однако этот метод оказался не так прост и недостаточно надежен, как это считалось ранее. Результаты научно-исследовательских и опытно-технологических работ, выполненных на различных предприятиях ядерного топливного цикла в разных странах в течение последних лет, показали, что прямое цементирование ЖРО является недоработанной технологией, требующей обязательной модернизации в направлении получения геополимерной матрицы на основе альтернативных вяжущих компонентов [8].

В процессе проведения НИР был исследован процесс каталитического окисления органики до оксидов составляющих элементов. Данный аспект позволит не только удалить органическую составляющую ЖРК, но и получить твердый продукт – твердый радиоактивный отход (ТРО), пригодный для захоронения. Следует отметить, что применение марганецсодержащего сорбента для очистки ЖРК не требует изменения существующей системы иммобилизации ЖРО. Кроме того, предложенный сорбент упростит процесс перевода отходов в твердое состояние.

На основе проведенных исследований была разработана принципиальная схема опытной установки, позволяющая провести иммобилизацию пульп жидких радиоактивных концентратов, накопленных в емкостях – хранилищах ГНЦ РФ-ФЭИ, с использованием существующих на сегодняшний день технологических решений.

Опытная установка должна включать в себя следующие основные узлы: емкость для

исходных ЖРК, емкость для подготовки сорбента, контейнер для выпаривания суспензии, емкость сбора ЖРО (рис. 4).

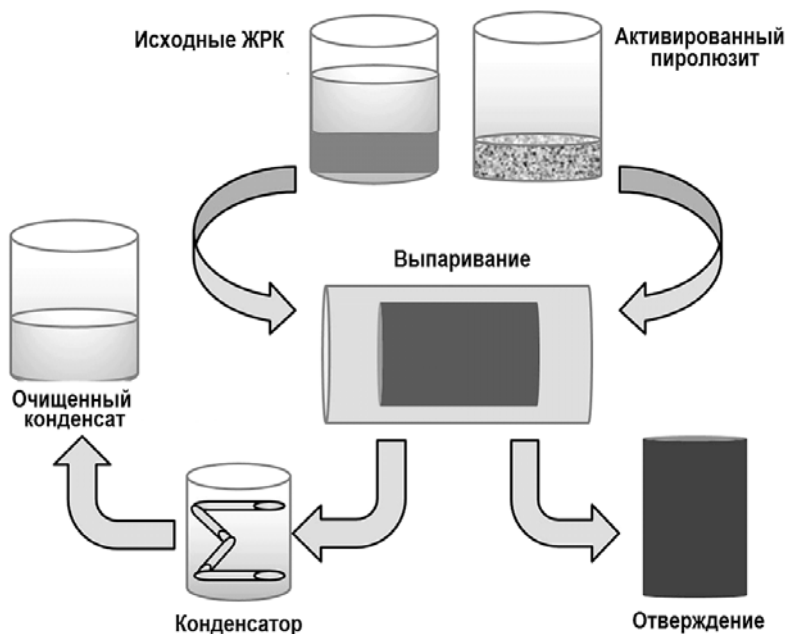


Рис. 4. Принципиальная схема обращения с накопленными пульпами ЖРК с использованием активированного пиролюзита

Принципиальная схема обращения с накопленными пульпами ЖРК заключается в следующем. ЖРК из емкости-хранилища перекачивают в приемную емкость. После перемешивания раствора в приемную емкость подается активированный пиролюзит. Полученная суспензия перемешивается в течение пяти часов для достижения наибольшей эффективности очистки ЖРК от органических примесей. При непрерывной работе перемешивающего устройства полученную суспензию подают в контейнер, в котором будет осуществляться ее нагрев до 100–160°С. В результате термического воздействия на порцию суспензии происходит испарение водной части, а также каталитическое разложение органических примесей до оксидов составляющих элементов на поверхности сорбента. Образованная пароводяная смесь направляется в конденсатор, где смесь конденсируется и полученный конденсат сливается в емкость-приемник. После накопления в контейнере гидроскопичного осадка, представляющего собой отработавший сорбент и солевой плав, контейнер отстыковывают от технологической цепочки, устанавливают герметичную пробку и транспортируют в специализированное хранилище для твердых радиоактивных отходов. После этого устанавливают новый контейнер и очистку возобновляют.

Использование предложенного способа обеспечит комплексное решение проблемы очистки жидких радиоактивных отходов и концентратов, включающее в себя сорбционное извлечение органических веществ, таких как АПАВ, с помощью доступных и дешевых материалов. Отделение радиоактивного сорбента не требует использования фильтров, для которых после истечения срока эксплуатации необходима переработка. Цементирование радиоактивного сорбента осуществляется известным способом, например, с использованием клинкер-цемента.

Литература

1. *Громов Б.В.* Химическая технология обучения ядерного топлива. – М.: Энергоатомиздат, 1983.
2. *Шреммер Иштван, Тильки Петер.* Патент РФ 2286949 на изобретение «Способ и устройство для проводного разложения органического содержимого электропроводных водных растворов отходов». Опубликовано 16.07.2002 г.
3. *Савкин А.Е., Свитцов А.А., Хубецов С.Б.* Патент РФ 2268513 на изобретение, МПК G21F9/06, G21F9/20 «Способ переработки жидких радиоактивных отходов». Опубликовано 20.01.2006 г.
4. *Мартынов П.Н., Богданович Н.Г., Григорьев Г.В.* Патент РФ 2189650 на изобретение, МПК G21F9/12 «Способ обезвреживания жидких радиоактивных отходов». Опубликовано 20.09.2002 г.
5. *Смыков В.В.* Сорбция природной органики на неорганическом сорбенте пиролюзите./ Решение проблем водоподготовки и водоочистки в промышленном и городском хозяйстве / Тезисы докладов научно-технического семинара. – М.: ВИМИ, 1998. С. 3-6.
6. *Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н.* Методы исследования качества воды водоемов. – М.: Медицина, 1990.
7. *Соболев И.А., Дмитриев С.А., Баринов А.С.* // Атомная энергия. – 1995. – Т. 79. Вып. 6.
8. Сборник докладов II Международного симпозиума по цементированию РАО «NUECEM-2014», Франция, Авиньон-Маркуль (ICSM), 2-6 июня 2014 г.

Поступила в редакцию 17.05.2013 г.

Авторы

Легких Кристина Геннадьевна, руководитель группы, ведущий инженер-химик
E-mail: Kristina-legkih@yandex.ru

Смыков Владимир Борисович, заместитель начальника отдела по науке и технологиям, кандидат техн. наук

621.039.71+621.039.73

METHOD PURIFICATION OF LIQUID RADIOACTIVE WASTES AND CONCENTRATES FROM ORGANIC IMPURITIES

Legkikh K.G., Smykov V.B.

State Scientific Center of the Russian Federation – Institute for Physics and Power Engineering named after A.I. Leypunsky.

1, Bondarenko sq., Obninsk, Kaluga reg., 249033 Russia

ABSTRACT

The issue of conversion of liquid radioactive wastes (LRW) is an important task for reactor operation irrespective of the reactor design. Currently, conversion of liquid radioactive wastes involves minimization of the volume of wastes and reducing the concentrates to an optimal form for disposal. The most general method for conversion of liquid radioactive wastes is vaporizer conversion. The realization of this method generates wastes which are difficult for conversion. This waste is a liquid radioactive concentrate (LRC). Liquid radioactive concentrate is a colloidal system composed of two phases: the water phase and the bottom sediments, or the sludge. The sludge represents mineral fine-dispersed granules with an adsorptive layer of organic substances with complex chemical composition. Cementation of the sludge is impossible to achieve. Therefore, it is necessary to purify the sludge from organic impurities. Purification of the sludge by certain methods is difficult. So carrying out research to develop immobilization technology for liquid radioactive concentrates is required [1].

A method for LRW and LRC purification by an inorganic sorbent, such as polianite,

has been proposed by IPPE scientists. The research demonstrated the efficiency of LRW purification from organic impurities. The principal tasks of further research into the solidification processes which occur during chemical processing of the sludge samples were formulated on the basis of experimental data.

Key words: liquid radioactive wastes, liquid radioactive concentrates, immobilization, sludge, sorption purification, anionic surface-active substances (ASAS), synthetic detergents.

REFERENCES

1. Gromov B.V. Himicheskaja tehnologiya obucheniya yadernogo topliva. Moscow, Energoatomizdat Publ. 1983 (in Russian).
2. Shremmer Ishtvan, Til'ki Peter. Patent RF 2286949 na izobrenenie «Sposobi ustrojstvo dlya provodnogo razlozheniya organicheskogo soferzhimogo elektroprovodnyh vodnyh rastvorov othodov». Opublikovan 16.07.2002 (in Russian).
3. Savkin A.E., Svitcov A.A., Hubecov S.B. Patent RF 2268513 na izobrenenie, MPK G21F9/06, G21F9/20 «Sposob pererabotki zhidkih radioaktivnyh othodov». Opublikovan 20.01.2006 (in Russian).
4. Martynov P.N., Bogdanovich N.G., Grigor'ev G.V. Patent RF 2189650 na izobrenenie, MPK G21F9/12 «Sposob obezvrezhivaniya zhidkih radioaktivnyh othodov». Opublikovan 20.09.2002 (in Russian).
5. Smykov V.B. Sorbcija prirodnoj organiki na neorganicheskom sorbente pirolyuzite / Reshenie problem vodopodgotovki i vodoochistki v promyshlennom i gorodskom hozyajstve. Tezisy dokladov nauchno-tehnicheskogo seminar. Moscow, VIMI Publ., 1998 (in Russian).
6. Novikov Ju.V., Lastochkina K.O., Boldina Z.N. Metody issledovaniya kachestva vody vodoemov. Moscow, Medicina Publ., 1990 (in Russian).
7. Sobolev I.A., Dmitriev S.A., Barinov A.S. *Atomnaya energiya*. 1995, v. 79, iss. 6 (in Russian).
8. Sbornik dokladov II mezhdunarodnogo simpoziuma po cementirovaniyu RAO «NUECEM-2014», Francija, Avin'on-Markul' (ICSM), 2-6 june 2014 (in Russian).

Authors

Legkikh Kristina Gennad'evna, Lead engineer-chemist of division,
E-mail: Kristina-legkih@yandex.ru

Smykov Vladimir Borisovich, Deputy head of division Science and Technology, Dr. Sci. (Engineering)