

ИННОВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ОБРАЩЕНИЯ С РАДИОАКТИВНО ЗАГРЯЗНЕННЫМИ ВОДАМИ АЭС – ОКНА ВОЗМОЖНОСТЕЙ

А.С. Чугунов, В.А. Винницкий

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)

190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 26



Показано, что при разработке современных систем переработки жидких радиоактивно загрязненных сред минимизация объема вторичных РАО достигается только при создании условий для вынужденного или самопроизвольного формирования из компонентов перерабатываемых ЖРС мало-растворимых соединений, включающих в себя радионуклиды как естественный компонент; включение радионуклидов в любую из отделяемых от технологического раствора фаз происходит совместно с их химическими аналогами, которые в общем случае содержат в своем составе жидкие радиоактивные среды. Учет этих положений, влияния процессов комплексообразования с активированными продуктами коррозии, усиливающегося после организации процессов неселективного концентрирования, например, упариванием или гиперфильтрацией радиоактивных вод АЭС и сокращением операционного объема для размещения кубовых остатков дистилляционных установок открывает первое «окно возможностей» для разработчиков технологий по обращению с радиоактивно загрязненными растворами – необходимость разработки системы непосредственной переработки трапных вод. Приводится анализ технических решений системы переработки трапных вод Новоронежской АЭС-2.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, АЭС, переработка, очистка, мембранное разделение, соосаждение, трапные воды, радионуклиды.

ВВЕДЕНИЕ

Сбор и переработка всех потенциально радиоактивно загрязненных водных потоков, обязательные для всех действующих и проектируемых АЭС, повышают радиационную безопасность и возвращают основную массу высокочистой воды в производственный цикл. Следствием этого подхода является непрерывное накопление на их территории различных сред, содержащих не только собственно радиоактивные изотопы, но и подвижные формы различных химических компонентов, на выведение которых в гидрографическую сеть распространяются ограничения действующего природоохранного законодательства.

Основу этих сред составляют отработанные на различных стадиях производственного цикла технологические растворы и сорбционные, преимущественно ионообменные, материалы. Очевидно, что вернуть основную массу воды в энергетический цикл возможно только за счет дистилляции отработанных технологических растворов, одновремен-

© А.С. Чугунов, В.А. Винницкий, 2022

но сокращая объем подлежащих контролируемому хранению радиоактивных сред. В течение длительного времени такой подход отвечал всем требованиям радиационной безопасности, но сокращение операционного объема для размещения кубовых остатков дистилляционных установок открыло первое «окно возможностей» для разработчиков технологий по обращению с радиоактивно загрязненными растворами – сокращения объема хранимых радиоактивных сред за счет минимизации объема содержащей радионуклиды фазы.

Ускорить разработку и внедрение новых технологий должен был принятый летом 2011 г. закон «Об обращении с радиоактивными отходами», определивший источником финансирования мероприятий по их «вечной» изоляции собственные средства предприятия, в результате деятельности которого эти отходы и образуются, а размер платы зависит от геометрического объема размещаемого защитного контейнера. Например, соотношение брутто/нетто объемов получившего в настоящее время наибольшее распространение контейнера типа НЗК-1500 составляет 3,26 [1], что уже обозначает автоматическое кратное увеличение размещаемого на «вечную» изоляцию объема и её стоимости по сравнению с объемом находящихся в них радиоактивных отходов (РАО). В этом плане важно отметить, что в диапазоне $1 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^{10}$ Бк/кг стоимость захоронений РАО практически не зависит от их удельной активности [2]. Это означает, что цена захоронения целевого компонента, определяемая отношением суммарной активности размещённых в контейнере отходов к его брутто-объёму, при переработке однотипных жидких радиоактивных сред (ЖРС) по различным технологиям может различаться на шесть – семь порядков.

В рамках этого направления предложены три подхода – выделение сухих солей глубоким упариванием [3], однократное использование на некоторых системах спецводоочистки ионообменных смол [4], разделение компонентов раствора на составляющие – радиоактивную и общехимическую.

Очевидно, что первый подход позволяет довести объём РАО только до объёма сухих солей, образующихся в технологическом цикле АЭС из потребленных реагентов.

Выгода от использования второго подхода также представляется сомнительной, так как он в принципе не исключает образования на АЭС жидких радиоактивных сред, но вызывает серьёзные проблемы в обращении с отработанными радиоактивно загрязненными ионитами [5]. При этом объём сухих солей, которые могут быть выделены из отработанных ионитов, существенно ниже подлежащих вечной изоляции сорбентов.

Но эти оба подхода имеют и свои достоинства, в первую очередь – исключение из рассмотрения вопросов, связанных с выводом за пределы периметра станции химических отходов, что в настоящее время является сложной задачей из-за крайне ограниченного количества специализированных полигонов. С точки зрения проектирования эти системы также выглядят весьма привлекательно, так как их разработка не связана с серьёзной химико-технологической проработкой.

Последний подход, предполагающий в итоге разделение компонентов ЖРС на радиоактивную и общехимическую составляющую, представляет собой классическую задачу химической технологии, которая может быть решена только традиционными методами [6]. Здесь фактор радиоактивности следует рассматривать только как сопутствующий, оказывающий влияние на подбор материалов и аппаратурное оформление технологического процесса.

Демонстративное пренебрежение общепринятым подходом к разработке химико-технологических систем [7, 8] привело к тому, что разрабатываемая в течение более 20-ти лет технология [9 – 11] так и не достигла декларируемых целей [5]. Аналогичное положение наблюдается и в декларируемой как инновационная технологии очистки трапных вод Нововоронежской АЭС-2.

Актуальность выбора оптимального подхода к решению проблемы переработки ЖРС АЭС не столько для действующих АЭС, сколько для вновь проектируемых и снимаемых с эксплуатации предполагает ускорение такого рода исследований.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Уверенно можно утверждать, что концентрация содержащихся в ЖРС АЭС радионуклидов в принципе не позволяет им сформировать собственную фазу, состоящую из малорастворимых соединений как наиболее приемлемую для обеспечения их долговременной изоляции от объектов биосферы. Известным подходом к выведению такого рода примесей из растворов является их соосаждение с носителями, в первую очередь, малорастворимыми соединениями их химических аналогов или материалами, способными к их адсорбции. Характер же межфазного распределения микрокомпонента определяется соотношением форм существования адсорбатива и носителя, а также химическим составом раствора, влияющим на скорость процессов.

Условия формирования трапных вод определяются технологическими циклами химических процессов, используемых в определенный период времени на АЭС, – дезактивация помещений, регенерация ионообменных фильтров, продувка пробоотборных линий и т.п. Поэтому состав растворов, накапливаемых в усреднителях (емкостях сбора трапных вод) в принципе не может быть постоянным. И это главное, что отличает системы обращения с ЖРС АЭС от традиционных химических технологий.

По всей видимости, неразрешенные проблемы, не позволившие выделить условно чистые соли, привели к наиболее разумному с точки зрения общехимической технологии решению – разработке системы выделения радионуклидов непосредственно из трапных вод [12 – 14].

Низкое содержание солей, исходно присущее трапным водам, значительно расширяет диапазон возможных методов отделения биологически опасных веществ от основной массы солей. С другой стороны, задача усложняется необходимостью гарантированного обеспечения качества растворов, из которых планируется получение условно-чистых сухих солей, удельная активность которых позволяет вывести их за пределы зоны радиационного контроля.

Общим для этих технологий является набор используемых методов. Очистку радиоактивных вод предлагается проводить соосаждением активированных продуктов коррозии и некоторых продуктов деления со свежесоздаваемыми оксигидратами железа (III), а от радионуклидов цезия – сорбцией на двойной соли, образованной ионами калия и 3d-металлов с гексацианоферроатом. Этот подход достаточно подробно описан в научно-технической литературе [15 – 18], и ограничения, вытекающие из самой сути этих методов, хорошо известны. Различия наблюдаются только на стадии режима сорбции. Во втором случае предполагается отказ от дорогостоящих фильтров-контейнеров [14], загружаемых гранулированными сорбентами, в пользу статического метода сорбции мелкодисперсными материалами. Речь может идти и об организации технологии соосаждения смешанных гексацианоферроатов радионуклидов цезия с ионами калия и аммония, присутствие которых в трапных водах можно считать гарантированным. В этом плане заложенная в разработку идея представляется весьма плодотворной и в настоящее время реализуемой с использованием доступных средств.

Известно, что выделение радионуклидов соосаждением с малорастворимыми оксигидратами металлов может протекать по двум основным механизмам – встраиванием в формирующуюся за счет образования оксооловых связей полимерную структуру носителя (гомогенное осаждение с образованием твердых растворов) и за счет сорбции на поверхностных ионогенных группах уже сформировавшихся частиц. Понятно, что первое направление возможно только при идентичности изначально существующих в растворе форм существования катионов радионуклидов и носителя, а второе – при наличии достаточного количества активных групп и соответствия формы существования радионуклида обменной группе носителя.

Механизм формирования твердых растворов предполагает, что концентрация носителя в очищаемом растворе достаточна для формирования твердой фазы, а степени

окисления носителя и осаждаемого радионуклида одинаковы. Наиболее вероятно, что эти условия выполняются в радиоактивных концентратах, длительное хранение которых должно обеспечить состояние равновесия между сосуществующими формами существования ионов в растворе. В этом случае эффект достигается за счёт нарушения этого сложившегося равновесия. Обработка озоном – один из возможных вариантов нарушения равновесия и, судя по достигнутым результатам, не самый лучший, что открывает достаточно широкий простор для новых разработок.

Собственно трапные воды содержат, как правило, относительно низкие концентрации истинно растворённых продуктов коррозии, но могут считаться насыщенными кислородом. Это приводит к тому, что окисление железа (II), вводимого в качестве носителя, начинается уже в точке ввода.

Как следует из данных, приведённых в табл. 1, основная масса вводимых растворимых форм железа перейдёт в форму оксигидратных соединений ещё на стадии формирования технологического раствора.

Таблица 1

Значения pH полного осаждения некоторых гидроксидов катионов

Выделяемый гидроксид	pH полного осаждения (концентрация менее $1 \cdot 10^{-5}$ М)	ПР гидроксида
Fe(OH) ₂ Fe(OH) ₃	9,7 4,1	$1 \cdot 10^{-15}$ $3,2 \cdot 10^{-38}$
Co(OH) ₂ Co(OH) ₃	9,2	$6,3 \cdot 10^{-15}$ $4 \cdot 10^{-45}$
Mn(OH) ₂ Mn(OH) ₃	10,4	$1,9 \cdot 10^{-13}$ $1 \cdot 10^{-36}$
Cr(OH) ₃	6,8	$6,3 \cdot 10^{-31}$
Be(OH) ₂	8,8	$6,3 \cdot 10^{-22}$

Так как pH полного осаждения гидроксидов, представленных изотопами металлов, значительно выше pH осаждения оксигидратов железа (III), образующихся на этой стадии при окислении железа (II) растворённым кислородом, ожидать образования структур, способных сформировать твердые растворы, не приходится. Таким образом, наиболее вероятным механизмом захвата радионуклидов оксигидратами железа (III) является сорбционный механизм.

Введение окислителя смещает сложившееся равновесие в сторону образования высших форм окисления всех оставшихся в растворе продуктов коррозии, существенно понижая растворимость оксигидратов и согласуя форму существования активированных продуктов с носителем – Fe (III). В то же время кобальт (III) весьма активен в процессах комплексообразования, в том числе и с гидроксил-ионами. Таким образом возникают два противоборствующих фактора – согласование форм существования выделяемых ионов с носителем, благоприятное для формирования полиядерных форм оксигидратов, из которых в дальнейшем образуются зародыши и собственно дисперсная фаза, и переход части радиокобальта в сорбционно неактивное состояние.

Кроме того, при обработке трапных вод окислителями высока вероятность перехода радионуклидов хрома и сурьмы в высшие степени окисления с образованием хромата и антимоноата соответственно, в то время как степень окисления бериллия не претерпевает изменений. Поэтому встраивание этих ионов в структуру полиядерных форм продуктов коррозии маловероятно, и их выведение в твердую фазу возможно только за счет протекания сорбционных процессов, происходящих на поверхности уже сформировавшихся частиц оксигидратов.

Сорбционные свойства оксигидрата железа (III) обеспечиваются диссоциацией: анионообменные – собственно молекулы с отщеплением ионов гидроксида, а катионообменные – за счет диссоциации гидроксильных групп. Протекая параллельно, эти два процесса придают частицам оксигидрата железа амфотерные свойства. Константа диссоциации гидроксида железа (III) всего $1,8 \cdot 10^{-11}$, что указывает на крайне низкое значение сорбционной емкости по анионам. Реализуемая в щелочных растворах емкость по катионам может значительно превышать емкость по анионам.

Основным же препятствием для реализации этих незначительных величин является ограниченное время контакта фаз, явно недостаточное для установления сорбционного равновесия. Поэтому авторы воспользовались единственно доступным, по их мнению, методом увеличения степени извлечения микрокомпонентов, включая высокомолекулярные и коллоидные соединения, за счёт суммарного увеличения массы (объёма) сорбента при обработке раствора в несколько стадий, увеличивая количество отходов сверх теоретически необходимого количества и усложняя работу устройств по разделению фаз.

Строго говоря, твёрдые растворы с нерегулярной структурой могут быть сформированы и *адсорбированными* на поверхности гранул структурообразующими ионами в том случае, если созданы условия для последовательного формирования ими полиядерных структур, что предполагает достаточно длительное время контакта фаз. В этом плане, быстрое формирование достаточно крупных частиц, которые могут быть отделены от раствора доступными методами фильтрования, приведут к ухудшению качества фильтрата. Отметим, что это положение справедливо и при сорбции радионуклидов цезия на вносимых в раствор сорбентах. Таким образом, достаточно плодотворная идея, которая может быть рассмотрена как частный случай организации очистки с внутренней генерацией сорбентов, ещё требует детальной проработки на более высоких теоретическом и экспериментальном уровнях.

МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ РЕАЛИЗАЦИИ ОСАДИТЕЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ

Для систем сорбционного выделения микрокомпонентов критически важными факторами являются время контакта и суммарная поверхность раздела фаз. С точки зрения минимизации объёма отработанного сорбента более целесообразным представляется удержание основной массы уже сформировавшихся частиц коллоидного размера в промежуточной технологической ёмкости, как это реализуется в классических системах с контактными аппаратами со взвешенным слоем осадка. Недостатком таких аппаратов всегда считались значительные габариты. Переход к технологиям фильтрования позволил увеличить удельную производительность оборудования, но за счёт уменьшения значений критически важных для сорбции параметров. Преодолеть это положение позволяет использование методов, обеспечивающих разделение дисперсных частиц коллоидных размеров и истинно растворенных компонентов с одновременным удержанием сгенерированного сорбента в ограниченном объёме реакционной ёмкости. Наиболее эффективным методом разделения компонентов коллоидных растворов является диализ, осуществляемый на полупроницаемых мембранах. В полной мере заявленным требованиям отвечает его разновидность – диафильтрация [19].

В упрощённом варианте суть метода можно представить следующим образом. Очищаемый раствор прокачивается через центральный канал анизотропного трубчатого элемента, обладающий минимальным размером горловин пор на его поверхности. Поддержание трансграничной разности давлений за счёт отведения фильтрата обеспечивает радиальный трансмембранный поток. Соотношение скоростей осевого и радиального потоков определяет вектор движения частицы и её импульс. В зависимости от угла встречи частицы с поверхностью значения её импульса и доли площадей горловин в общей поверхности используемой разделительной перегородки частица дисперсной

составляющей может (а) отразиться от поверхности волокон, (б) закрепиться в горловине поры и (в) закрепиться внутри тела мембраны.

Вариант (а) представляет собой диализ в его классическом понимании. Варианты (б) и (в) относятся к фильтрованию с той лишь разницей, что только последний процесс можно рассматривать как целевой, обеспечивающий формирование композитной мембраны, в которой сформировавшийся осадочный слой выполняет функции гидрозарного и сорбционного элементов, обеспечивающих удержание даже ионных форм [20, 21].

Рисунок 1 свидетельствует, что этот приём может быть реализован на промышленных выпускаемых анизотропных элементах для микрофильтрации при использовании типовых методов организации мембранного процесса.

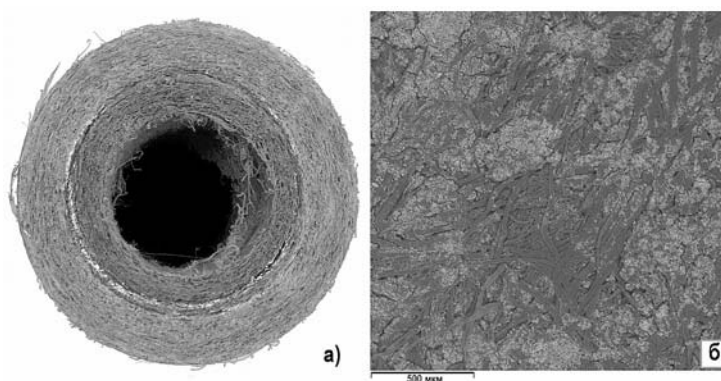


Рис. 1. Поверхность микрофильтрационного элемента: а) – фотография; б) – РЭМ-снимок

Отметим, что аналогичные элементы уже нашли широкое применение в процессах водоподготовки, в том числе в системах ХВО некоторых отечественных АЭС, что делает возможным использование для переработки ЖРС даже отработанных в этих системах патронов, снижая общее количество образующихся при эксплуатации станции отходов.

Эти элементы способны трансформировать растворенные формы железа в оксигидраты железа (III), хорошо идентифицируемые на поверхности фильтроэлемента. Например, в режиме мембранной микрофильтрации воды городской сети Санкт-Петербурга (мутность и цветность воды – 0,0) через элемент с рейтингом 5/1 мкм при радиальном потоке $25 \text{ м}^3/\text{м}^2/\text{ч}$ в стационарном режиме общая концентрация соединений железа не превышала нижнего предела определения ($0,01 \text{ мг}/\text{дм}^3$) при исходной концентрации соединений железа $0,3 - 0,35 \text{ мг}/\text{дм}^3$.

Наиболее вероятной причиной этого представляется процесс укрупнения полимерных форм до механически фиксируемых в порах коллоидных частиц за счет увеличения вероятности столкновений в стеснённых условиях движения, вызванных отражением макромолекул от поверхности волокон, меняющим направление их движения при сохранении импульса.

Резкое снижение проницаемости наблюдается при формировании намывной мембраны, образующейся вследствие закупоривания внешних пор крупнодисперсными частицами, формирующимися при концентрировании дисперсной фазы непосредственно в потоке. Поэтому ретентат (продувку) целесообразно отводить в бак-сборник трапных вод для выведения на стадии предварительной очистки совместно с образующимся в нём шламом.

В зависимости от рейтинга фильтрации структурообразующие материалы занимают всего 10 – 30 % геометрического объёма. Как показали эксперименты, в оптимальном режиме работы заполнение пор может достигать 70 – 80 %. Основную массу отработанного элемента составляют вещества, подлежащие изоляции от объектов биосферы. Объём образующихся РАО может быть сокращен горячим прессованием отработанных фильтроэлементов. Однако такая операция требует высокого уровня автоматизации

процессов монтажа (демонтажа) патронов. Маловероятно, что такого рода системы могут быть разработаны в ближайшее время. Поэтому на данном этапе рациональной представляется разработка однократно используемых установок диафильтрации, монтируемых непосредственно в невозвратном контейнере, свободные полости которого заполняются омоноличиваемыми растворами.

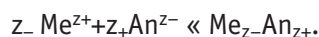
КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ЖРС

При использовании для дезактивации ЖРС методов гомогенного соосаждения коэффициент очистки раствора $K_{оч}$

$$K_{оч} = A_{исх} / A_{кон} \sim [Me_n] / [Me_p],$$

где $[Me_n]$, $[Me_p]$ – концентрации всех форм существования металла-носителя в технологическом растворе и фильтрате, которые не удаляются традиционными методами осветления.

При осаждении любой малорастворимой соли металла, находящегося в истинно катионной форме Me^{z+} , в растворе остаются две также истинно растворенные формы существования металла – собственно катионная и молекулярная, из которой формируется твёрдая фаза при превышении некоторой, постоянной для каждого соединения, концентрации. Последняя форма представляет собой *комплексное* соединение



Связь между равновесными концентрациями реагирующих веществ в наиболее характерном для трапных вод образовании бинарного соединения в первом приближении может быть выражена уравнением изотермы комплексообразования центральных атомов Me^{z+} лигандами L^{2-}

$$[Me_L]^{z-2} = \beta \cdot [Me^{z+}] \cdot [L^{2-}].$$

Таким образом, даже при проведении процессов осаждения аналитическая концентрация металлов в равновесном растворе

$$[Me]_s = [Me^{z+}] + [Me_{z-} An_{z+}]$$

всегда превышает равновесную. Применительно к рассматриваемой проблеме это означает снижение коэффициента очистки по сравнению с теоретически возможным, рассчитываемым из произведения растворимости. Кроме того избыток лигандов, снижая действующую концентрацию катионов металлов, приводит к замедлению скорости роста кристаллофазы, что в условиях ограниченного времени сосуществования фаз, определяемого технологическими особенностями процесса, также увеличивает концентрацию (удельную активность) примесей в отводимом с этой стадии растворе.

Роль таких ингибиторов может выполнять большое количество анионов, являющихся лигандами. Поставщиками лигандов в рассматриваемых условиях могут быть некоторые соли, входящие в состав дезактивирующих рецептур (щавелевая кислота, тринатрийфосфат, гексаметафосфат натрия и Трилон Б), технологические компоненты (борная кислота), накапливающиеся естественным образом (карбонаты щелочных металлов). Однако сложилось устойчивое представление, что ответственными за проблемы, возникающие при переработке ЖРС, являются только анионы органических кислот, в первую очередь, щавелевой и ЭДТУ [22 – 24], но убедительных данных о формах их существования в поступающих на стадию выделения радионуклидов растворах и, главное, концентрации пока ещё не представлено. Отсутствие этой информации не позволяет обоснованно подойти к выбору метода их удаления из технологических сред. Поэтому в качестве основного принят метод окисления органических соединений, а в качестве окислителей используются озон и пероксид водорода. При этом не принимается во внимание, что в свободном состоянии эти соединения являются анионами с зарядом 2–, в то время как структура комплексов с металлами зависит от степени окисления центрального атома.

Так оксалат-ионы в нейтральных и слабощелочных средах образуют с катионами продуктов коррозии малорастворимые соединения, комплексная форма которых – нейтральные молекулы, в то время как ЭДТА-ионы и эти катионы вне зависимости от знака заряда образуют только монодентантные комплексные анионы, заряд которых определяется степенью окисления металла.

Это обстоятельство вызывает закономерный вопрос о механизме окисления. Реакция окисления собственно лиганда может быть только каталитической, требующей присутствия переносчика электронов от окисляемого аниона к окислителю. Из практики аналитической химии известно, что в реакциях окисления оксалат-ионов эту роль обычно выполняют ионы марганца. Механизм окисления ЭДТА²⁻-ионов детально не изучен и вопрос об оптимальных режимах, включая выбор катализатора, протекания этой операции пока ещё остаётся открытым. Не менее существенным представляется вопрос о достижении практически приемлемой скорости окисления, которая, как известно, определяется концентрацией взаимодействующих веществ. Концентрация лигандов, которая после «выгорания» их избыточного количества, определяется степенью диссоциации комплексных форм и вследствие этого не может быть сколь либо значимой. Это означает, что разумное время процесса может быть достигнуто за счет поддержания высокой концентрации окислителя и (или) температуры процесса.

Весьма вероятно, что с неионогенными окислителями катионы продуктов коррозии, входящие в состав комплексных соединений, могут проявлять каталитическую активность, что приведет к значительному ускорению процесса окислительного разрушения лигандов. Однако достоверная информация об условиях, в которых эти процессы способны протекать, пока отсутствует.

При этом за пределами рассмотрения остаётся тот факт, что анионы неорганической природы – различные формы фосфатов, кислородных соединений бора и карбонатов – в принципе не могут быть инактивированы подобным образом, что подтверждают и приведенные в [13] данные.

Более рациональным представляется связывание свободных лигандов и последующая замена в комплексных соединениях центральных атомов инертными в экологическом плане катионами. Наиболее приемлемыми для выполнения этой операции представляются соли кальция, обладающие растворимостью в слабощелочных средах и высоким значением констант образования комплексных форм со всеми присутствующими в трапных водах лигандами.

Как показали эксперименты, эту операцию целесообразно проводить или на стадии формирования трапных вод, или непосредственно перед стадией предварительной очистки от шламов, когда основная масса продуктов коррозии находится в степени окисления 2+, образующих наиболее слабые комплексные формы.

Теоретически введение катионов кальция должно способствовать удалению из трапных вод радионуклидов бериллия за счет соосаждения карбонатов.

Отметим, что запрет на содержание комплексообразующих веществ распространяется только на радиоактивные отходы [25]. На химические отходы, в которых и будут содержаться комплексные соединения кальция, такой запрет не распространяется.

Еще раз отметим, что неопределенность с полным химическим составом перерабатываемых трапных вод, в первую очередь – поступающих на стадию дезактивации, приводит к необходимости конструировать умозрительные, весьма вероятно, избыточные, схемы.

Хорошо известно, что комплексные анионы, включая комплексоны и комплексонаты, практически селективно сорбируются даже низкоосновными анионитами. При низких концентрациях комплексообразователей прямое ионирование может оказаться более приемлемым, чем сложные и трудно управляемые системы «окисления-осаждения».

Принятая идеология однократно используемых в системах очистки вод АЭС ионитов предполагает их «вечную» изоляцию в контейнерах типа НЗК. Доля активированных про-

дуктов коррозии в общем балансе радиоактивных веществ невелика, а изотопы обладают относительно небольшим периодом полураспада. Так как радионуклиды ^{137}Cs анионитами не сорбируются, то для ликвидации этого класса радиоактивных отходов достаточно обеспечить выдержку отработанных анионитов в течение разумного времени.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для молодых российских ученых – кандидатов наук МК-3825.2021.4 (Винницкий В.А.) и по государственному заданию Министерства науки и высшего образования РФ проект № 0785.00.X6019 (Чугунов А.С.).

Литература

1. Гатауллин Р.М., Медеяев И.А., Шарафутдинов Р.Б. Перспективные технологии для решения проблем безопасного обращения с радиоактивными отходами. // Ядерная и радиационная безопасность. – 2008. – № 4. – С. 68-75.
2. Насонов Г.П., Нечаев А.Ф. Экономические аспекты «обезвреживания» радиоактивных отходов. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2014. – № 24 (50). – С. 93-97.
3. Мацкевич Г.В., Кузьменко Л.Б., Рогачев Е.Ф., Хрубасик А., Шмидт Ю. Установка глубокого упаривания радиоактивных солевых растворов. – Патент РФ № 2129314. – 1999.
4. Багерман М.Р., Онуфриенко С.В., Французов А.П., Миловская Л.А. Решения по минимизации образования, организации сбора и переработке жидких радиоактивных сред в проекте АЭС нового поколения с ВВЭР-640. // Теплоэнергетика. – 1995. – № 12. – С. 28-31.
5. Аvezниязов С.Р., Стахив М.Р. Опыт работы по обращению с ЖРО на Кольской АЭС. // Радиоактивные отходы. – 2018. – № 4 (5). – С. 49-54.
6. Винницкий В.А., Чугунов А.С. Соотношение между принимаемыми инженерными подходами к технологиям обращения с жидкими радиоактивными средами АЭС и естественнонаучными представлениями о протекающих процессах. // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2018. – № 46 (72). – С. 114-119.
7. Мухленов И.П., Авербух А.Я., Тумаркина Е.С. и др. Общая химическая технология. Т. 1: Теоретические основы химической технологии. / Под ред. И.П. Мухленова. – М.: Высшая школа, 1984. – 256 с.
8. Общие основы химической технологии. / Пер. с польск. под ред. чл.-корр. АН СССР П.Г. Романкова и канд. техн. наук М.И. Курочкиной. – Л.: Химия, 1977. – 504 с.
9. Савкин А.Е. Разработка и испытание технологии переработки жидких радиоактивных отходов АЭС. // Радиохимия. – 2011. – Т. 53. № 5. – С. 470-473.
10. Савкин А.Е. Совершенствование технологии очистки кубовых остатков Кольской АЭС от радионуклидов. // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2020. – № 4 (105). – С. 51-59.
11. Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А., Савкин А.Е., Лащенков С.М. Обращение с кубовыми остатками АЭС. // Атомная энергия. – 2000. – Т. 89. – Вып. 5. – С. 365-372.
12. Витковский С.Л., Данилов А.П., Щедрин М.Г., Колягина И.А. Опыт освоения проектной химической технологии при пусконаладочных работах и вводе блока в промышленную эксплуатацию. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2017. – № 3. – С. 172-182. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2017.3.16>.
13. Волков А.С., Наливайко Е.М. Обращение с радиоактивными отходами на блоке № 1 Нововоронежской АЭС-2 проекта АЭС-2006. // Известия вузов. Ядерная энергетика. – 2017. – № 3. – С. 183-194. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2017.3.17>.
14. Поваров В.П., Гусев И.Н., Росновский С.В. и др. Опыт внедрения систем ионоselectивной очистки трапных вод от радионуклидов на блоках 1, 2 НВАС-2. // АНРИ. – 2020. – № 4 (103). – С. 64-70. DOI: <https://doi.org/10.37414/2075-1338-2020-103-4-64-70>.
15. Шведов В.П., Седов В.М., Рыбальченко И.Л., Власов И.Н. Ядерная технология:

учебное пособие для вузов. / Под общ. ред. И.Д. Морохова. – Москва: Атомиздат, 1979. – 336 с.

16. Хоникевич А.А. Очистка радиоактивно загрязненных вод лабораторий и исследовательских ядерных реакторов. – Москва: Атомиздат, 1974. – 312 с.

17. Кузнецов Ю.В., Щebetковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. / Под ред. чл.-кор. АН СССР В.М. Вдовенко. – Москва: Атомиздат, 1974. – 360 с.

18. Радиохимия и химия ядерных процессов. / Под ред. Мурина А.Н., Нефедова В.Д., Шведова В.П. – Ленинград: Гос. Научно-техническое издательство химической литературы, 1960. – 784 с.

19. Дытнерский Ю.И. Баромембранные процессы. Теория и расчет. – Москва: Химия, 1986. – 272 с.

20. Чугунов А.С., Винницкий В.А. Диализные мембраны на основе микрофильтрационных элементов для разделения компонентов жидких радиоактивных сред АЭС осадительными методами. // Атомная энергия. – 2019. – Т. 127. – Вып. 5. – С. 263-269.

21. Чугунов А.С., Винницкий В.А. Осмотические эффекты при фильтрации через композитные мембраны, образующиеся в процессах водоподготовки. // Мембраны и мембранные технологии. – 2018. – Т. 8. – № 3. – С. 175-181. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2218117218030045>.

22. Омельчук В.В., Стахов М.Р., Савкин А.Е. и др. Разработка технологии и переработка кубовых остатков на Кольской АЭС. // Безопасность окружающей среды. – 2007. – № 3. – С. 34-37.

23. Лагунова Ю.О. Использование озона и пероксида водорода для окислительного разложения органических комплексонов в процессах очистки жидких радиоактивных отходов. – Дис. канд. хим. наук. – М.: ФГБУН ИФХЭ РАН, 2012. – 159 с.

24. Пензин Р.А., Свитцов А.А. Развитие технологий обращения с жидкими радиоактивными отходами АЭС. // Радиоактивные отходы. – 2020. – № 4 (13). – С. 90-98. DOI: <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-4-90-98>.

25. Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения. НП-093-14. // Ядерная и радиационная безопасность. – 2015. – № 3. С. 59-82.

Поступила в редакцию 15.02.2022 г.

Авторы

Чугунов Александр Сергеевич, старший научный сотрудник, к.х.н.

E-mail: tchugunov@mail.ru

Винницкий Вадим Александрович, доцент, к.т.н.

E-mail: ivinnicciy@gmail.com

UDC 621.039.7+66.081.6

INNOVATIVE METHODS OF MANAGEMENT OF RADIOACTIVELY CONTAMINATED NPP WATER – A WINDOWS OF OPPORTUNITIES

Chugunov A.S., Vinnitskii V.A.

Saint-Petersburg State Institute of Technology (Technical University)

26 Moskovsky Ave, 190013 Saint-Petersburg, Russia

ABSTRACT

It is shown that the minimum volume of secondary radioactive waste accumulated during the processing of liquid radioactive media can only be achieved by creating conditions that ensure the formation of poorly soluble compounds that contain radionuclides as a natural component. The introduction of radionuclides into the formed

solid phase occurs together with their chemical analogues, which are generally contained in the composition of liquid radioactive media being processed. Considering these provisions, as well as the influence of complex formation processes with activated corrosion products after the organization of non-selective concentration processes, for example, by evaporation or reverse osmosis, of radioactively contaminated waters, it should be noted that the system of direct processing of NPP drain waters can be considered the most acceptable in comparison with the processing of radioactive concentrates. The development of a system for fractionation of NPP drain waters is also due to a reduction in the operating volume for disposing of distillation plant bottoms. This opens a «windows of opportunities» for developers of technologies for handling radioactively contaminated solutions. An analysis of the technical solutions of the drain water processing system of the Novoronezh NPP-2 is given.

Key words: liquid radioactive waste, NPP, processing, purification, membrane separation, co-precipitation, drain water, radionuclides.

REFERENCES

1. Gataullin R.M., Medelyaev I.A., Sharafutdinov R.B. Promising Technologies for Solving the Problems of Safe Handling of Radioactive Waste. *Yadernaya i Radiatsionnaya Bezopasnost'*. 2008, no. 4, pp. 68-75 (in Russian).
2. Nassonov G.P., Nechaev A.F. Economic Aspects of "Neutralization" of Radioactive Waste. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo Gosudarstvennogo Tekhnologicheskogo Instituta (Tekhnicheskogo Universiteta)*. 2014, no. 24 (50), pp. 93-97 (in Russian).
3. Matskevich G.V., Kuzmenko L.B., Rogachev E.F., Khrubasik A., Schmidt J. *Plant for Deep Evaporation of Radioactive Salt Solutions*. Patent RF No. 2129314, 1999 (in Russian).
4. Bagerman M.R., Onufrienko S.V., Frantsuzov A.P., Milovskaya L.A. Solutions for Minimizing the Formation, Organizing the Collection and Processing of Liquid Radioactive Media in the Design of a New Generation NPP with VVER-640. *Teploenergetika*. 1995, no. 12, pp. 28-31 (in Russian).
5. Avezniyazov S.R., Stakhiv M.R. Experience of Recycling the Liquid Radioactive Waste at the Kola NPP. *Radioaktivnye Otkhody*. 2018, no. 4 (5), pp. 49-54 (in Russian).
6. Vinnitskii V.A., Chugunov A.S. Correlation Between Accepted Engineering Approaches to NPP Liquid Radioactive Media Handling Technologies and Natural-Science Ideas About Ongoing Processes. *Izvestiya Sankt-Peterburgskogo Gosudarstvennogo Tekhnologicheskogo Instituta (Tekhnicheskogo Universiteta)*. 2018, no. 46 (72), pp. 114-119 (in Russian).
7. Mukhlenov I.P., Averbukh A.Ya., Tumarkina E.S. et al. *General Chemical Technology. Vol. 1: Theoretical Foundations of Chemical Technology*. Ed. I.P. Mukhlenov. Moscow. Vysshaya Shkola Publ., 1984, 256 p. (in Russian).
8. *General Foundations of Chemical Technology*. Transl. from Polish. Eds. Corr. Mem. USSR A.S.P.G. Romankov and Cand. Sci. (Eng.) M.I. Kurochkina. Leningrad. Khimiya Publ., 1977, 504 p. (in Russian).
9. Savkin A.E. Development and Trials of a Technology for Reprocessing of NPP Liquid Radioactive Wastes. *Radiochemistry*. 2011, v. 53, no. 5, pp. 555-558; DOI: <https://doi.org/10.1134/S1066362211050195>.
10. Savkin A.E. Improving the Technology of Cleaning the Bottom Residues of the Kola NPP from Radionuclides. *VANT. Ser. Materialovedenie i Novye Materialy*. 2020, no. 4 (105), pp. 51-59 (in Russian).
11. Dmitriev S.A., Lifanov F.A., Savkin A.E., Lashchenov S.M. NPP Bottoms Handling. *Atomnaya Energiya*. 2000, v. 89, no. 5, pp. 365-372; DOI: <https://doi.org/10.1023/A:1011338231351> (in Russian).
12. Vitkovsky S.L., Danilov A.P., Shchedrin M.G., Kolyagina I.A. The Experience of Implementing the Design Chemistry During the NVNPP II-1 Commissioning. *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2017, no. 3, pp. 172-182; DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2017.3.16> (in Russian).
13. Volkov A.S., Nalivayko E.M. Radioactive Waste Management at the Novovoronezh NPP

- II-1 (NPP-2006 Design). *Izvestiya vuzov. Yadernaya Energetika*. 2017, no. 3, pp. 183-194. DOI: <https://doi.org/10.26583/npe.2017.3.17> (in Russian).
14. Povarov V.P., Gusev I.N., Rosnovsky S.V., Statsura D.B., Kazansky V.R., Goncharov E.V., Mel'nikov E.S., Volkov A.S., Bulka S.K., Ivanov E.A., Korneev I.I. Experience in Implementation of Systems Applied for Drainage Water Ion-Selective Purification from Radionuclides at Units 1, 2 of Novovoronezh-2 NPP. *ANRI*. 2020, no. 4, pp. 64-70. DOI: <https://doi.org/10.37414/2075-1338-2020-103-4-64-70> (in Russian).
15. Shvedov V.P., Sedov V.M., Rybal'chenko I.L., Vlasov I.N. *Nuclear Technology: Textbook for Universities*. Moscow. Atomizdat Publ., 1979, 336 p. (in Russian).
16. Honikevich A.A. *Purification of Radioactively Contaminated Waters of Laboratories and Research Nuclear Reactors*. Moscow. Atomizdat Publ., 1974, 312 p. (in Russian).
17. Kuznetsov Yu.V., Shchebetkovsky V.N., Trusov A.G. *Fundamentals of Water Purification from Radioactive Contamination*. Ed. Corr. Mem. USSR AS V.M. Vdovenko. Moscow. Atomizdat Publ., 1974. 360 p. (in Russian).
18. *Radiochemistry and Chemistry of Nuclear Processes*. Eds. Murin A.N., Nefedov V.D., Shvedov V.P. Leningrad. State Sci. and Techn. Publ. House of Chemical Literature, 1960, 784 p. (in Russian).
19. Dytner'sky Yu.I. *Baromembrane Processes. Theory and Calculation*. Moscow. Khimiya Publ., 1986, 272 p. (in Russian).
20. Chugunov A.S., Vinnitskii V.A. Dialysis Membranes Based on Microfiltration Elements for Separating the Components of NPP Radioactive Wastewater via Precipitation. *Atomic Energy*. 2019, v. 127, iss. 5, pp. 288-295; DOI: <https://doi.org/10.1007/s10512-020-00625-3>.
21. Chugunov A.S., Vinnitskii V.A. Osmotic Effects during Filtration through Composite Membranes Formed in Water Treatment Processes. *Petroleum Chemistry*. 2018, v. 58, no. 6, pp. 490-495; DOI 10.1134/S096554411806004X.
22. Omel'chuk V.V., Stahiv M.R., Saykin A.E., Ferorov D.A., Kornev V.I. Development of Technology and Processing of Distillation Residues at the Kola NPP. *Bezopasnost' Okruzhajushej Sredy*. 2007, no. 3, pp. 34-37 (in Russian).
23. Lagunova Y.O. *The Using of Ozone and Hydrogen Peroxide for Oxidative Decomposition of Organic Complexones in the Processes of Purification of Liquid Radioactive Waste*. Cand. Sci. (Chem.) Diss. Moscow. FSBIS IPCE RAS Publ., 2012, 159 p. (in Russian).
24. Penzin R.A., Svitsov A.A. Development of Technologies for Handling Liquid Radioactive Waste of Nuclear Power Plants. *Radioaktivnye Otkhody*. 2020, no. 4 (13), pp. 90-98; DOI: <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2020-4-90-98> (in Russian).
25. Acceptance Criteria for Radioactive Waste for Disposal. NP-093-14. *Yadernaja i Radiacionnaja bezopasnost'*. 2015, no. 3, pp. 59-82 (in Russian).

Authors

Chugunov Aleksandr Sergejevich, Senior Researcher, Cand. Sci. (Chemistry),

E-mail: tchugunov@mail.ru

Vinnitskij Vadim Aleksandrovich, Associate Professor, Cand. Sci. (Engineering),

E-mail: ivinnicciy@gmail.com