

На правах рукописи

ГОЛУБ Андрей Владимирович

**ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ ПЕРЕРАБОТКА
УСЛОВНО ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

Владивосток – 2012

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Добржанский Виталий Георгиевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Милютин Виталий Витальевич
(ведущий научный сотрудник, Федеральное
государственное бюджетное учреждение науки
Институт Физической химии и электрохимии им.
А.Н. Фрумкина РАН)

доктор технических наук, профессор
Гордиенко Павел Сергеевич
(зав. лабораторией, Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки Институт химии
Дальневосточного отделения РАН)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии и технологии
редких элементов и минерального сырья им. И.В.
Тананаева Кольского научного центра РАН

Защита состоится « 27 » сентября 2012 г. в 13.00 на заседании диссертационного
совета Д 005.020.01 на базе Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Институте химии Дальневосточного отделения Российской
академии наук по адресу: 690022, Российская Федерация, г. Владивосток, пр-т
100-летия Владивостока, 159.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО
РАН

Автореферат разослан « 20 » августа 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

При работе атомных электростанций (АЭС) образуется большое количество жидких радиоактивных отходов. Основная их часть путем упаривания переводится в среднеактивные кубовые остатки (КО) с суммарной активностью не выше 10^{10} Бк/л и затем отверждается в виде солевого плава, битумного или цементного компаунда. Помимо жидких (ЖРО) и твердых радиоактивных отходов (ТРО) на АЭС присутствуют так называемые условно жидкие радиоактивные отходы (УЖРО), состоящие из отработанных ионообменных смол и тонкодисперсных фильтрующих материалов (фильтроперлита).

Фильтроперлит используется при очистке воды первого контура от взвешенных частиц и нефтепродуктов. Хранятся УЖРО в специальных емкостях – пульпохранилищах на АЭС совместно с ЖРО. На «старых» станциях пульпохранилища практически заполнены. Так, например, объем отработанных ионообменных смол и фильтроперлита на Ленинградской АЭС занимают больше 90 % общего объема таких хранилищ.

В связи с недостатком оставшегося свободного объема для приема новых партий УЖРО существует необходимость их утилизации.

Цель работы

Изучение физико-химических характеристик процесса гидротермальной очистки фильтроперлитовой пульпы совместно с нитратсодержащими кубовыми остатками (КО) от радионуклидов.

Список использованных сокращений:

КО – кубовые остатки; ХЖО – хранилища жидких отходов; ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота; КуАЭС – Курская атомная электростанция; РБМК – реактор большой мощности канальный; ЖРО – жидкие радиоактивные отходы; ТРО – твердые радиоактивные отходы; СВО – спецводоочистка; ТМ – титаномagnetит; ТК – трансформаторное масло; ХПК – химическое потребление кислорода.

Научные задачи

- Изучить закономерности термоллиза и окисления в гидротермальных условиях комплексов радионуклидов с органическими лигандами, содержащимися в кубовых остатках.
- Исследовать процесс гидротермального растворения фильтроперлита в дистиллированной воде и растворах NaOH.
- Исследовать закономерности гидротермального окисления нефтепродуктов в растворах моделирующих нитратсодержащие кубовые остатки.
- Разработать на основе полученных результатов принципиальную схему комплексной переработки условно жидких радиоактивных отходов АЭС с реакторами типа РБМК.

Научная новизна

- Впервые проведены исследования, установлены закономерности и определены оптимальные условия гидротермальной переработки условно жидких радиоактивных отходов с использованием в качестве рабочей жидкости высококонцентрированных кубовых остатков.
- Впервые исследовано гидротермальное окисление нефтепродуктов, загрязняющих фильтроперлит, на модельных системах. Полученные результаты легли в основу технологии извлечения радионуклидов кобальта без предварительной очистки от загрязняющих фильтроперлит масляных отложений. Стендовые испытания на Курской АЭС подтвердили эффективность предложенной технологии.
- Исследован процесс гидротермального растворения фильтроперлита. Установлено, что полнота растворения фильтроперлита в растворе 0,1н NaOH составляет 93%, при этом образуется золь кремнеземных и алюминатных соединений и кристаллический алюмосиликат – анальцим.

Практическое значение работы

На базе полученных научных результатов предложена технологическая схема гидротермальной очистки пульпы фильтроперлита и КО от радионуклидов.

Разработанная технология переработки УЖРО позволяет увеличить коэффициенты очистки от радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs до 570 и 300, соответственно, что сопровождается 10-кратным сокращением объема ТРО.

На защиту выносятся:

- Гидротермальная технология очистки условно жидких радиоактивных отходов от радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs .
- Закономерности термоллиза и окисления в гидротермальных условиях комплексов радионуклидов с органическими лигандами, содержащихся в кубовых остатках.
- Результаты исследований гидротермальной очистки фильтроперлита от радионуклидов в нитратсодержащих модельных растворах.
- Результаты исследований гидротермального окисления нефтепродуктов в модельных растворах.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности:

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в следующих пунктах: п. 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений»; п. 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Достоверность полученных результатов обеспечена повторяемостью экспериментальных данных при масштабировании и подтверждается различными методами исследования: рентгенофазовым анализом (дифрактометр D8 ADVANCE), атомно-абсорбционной спектроскопией (спектрофотометр Solaar AA 6M), гамма-спектрометрией (сцинтилляционный спектрометр гамма-излучения компании ЗАО НТЦ Аспект 1С «Гамма-1С» с детектором NaI(Tl) 63 x 63 мм.), методом радиоактивных меток (^{57}Co).

Личный вклад автора

Автор принимал непосредственное участие во всех лабораторных экспериментах гидротермальной иммобилизации радионуклидов Co из модельных растворов, растворения фильтроперлита и окисления

нефтепродуктов. Автор занимался конструированием пилотной гидротермальной установки, изготовлением и наладкой системы управления. Автор также участвовал в полупромышленных испытаниях пилотной гидротермальной установки по переработке кубового остатка на Нововоронежской АЭС и Курской АЭС, а также переработке УЖРО на Курской АЭС.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих научных мероприятиях: Proceeding of the International Symposium on Radiation Safety Management (Daejeon, Rep. of Korea 2007, 2009); III и IV Российских школах по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2008, 2010); II Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2009); Приморские зори (Владивосток, 2007); 9 international young scholars' forum of the Asia-Pacific Region countries (Vladivostok, 2009); 6-й Российской конференции по радиохимии (Москва, 2009).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 17 работ, из них 3 статьи (2 статьи опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендуемых ВАК – «Атомная энергия», «Доклады Академии наук», 1 статья – в трудах международной конференции), 14 тезисов – в трудах конференций.

Связь работы с научными программами:

Работа выполнена в соответствии с плановой тематикой Института химии ДВО РАН, тема № 01.2009.64164 и представлена на различных конференциях при поддержке грантов: РФФИ № 08-03-16040-моб_з_рос, № 10-03-16030-моб_з_рос; президиума ДВО РАН № 09-III-04-109, № 10-III-04-052, № 11-III-04-050.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, выводов, списка использованных источников, содержащего 86 наименований. Работа изложена на 130 страницах, содержащих 43 рисунка, 26 таблиц в тексте. Приложение на 7 страницах.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи данного исследования, рассмотрены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы по источникам возникновения и способам сбора жидких радиоактивных отходов и фильтроперлита на атомных электростанциях, использующих реакторы РБМК. Выполнен анализ методов переработки ЖРО и обращения с условно жидкими радиоактивными отходами на АЭС; отмечены их достоинства и недостатки.

Из результатов анализа следует, что для условно жидких радиоактивных отходов нет универсального метода очистки, который обеспечивал бы удаление всех радионуклидов из пульпы УЖРО и практически полное растворение фильтроперлита.

Для эффективной переработки УЖРО должна быть применена комплексная схема очистки, сочетающая преимущества различных методов.

Во второй главе описаны методики исследования УЖРО. Представлена гидротермальная установка для проведения экспериментов по иммобилизации радионуклидов Co , окислению нефтепродуктов и растворению фильтроперлита (рис. 1).

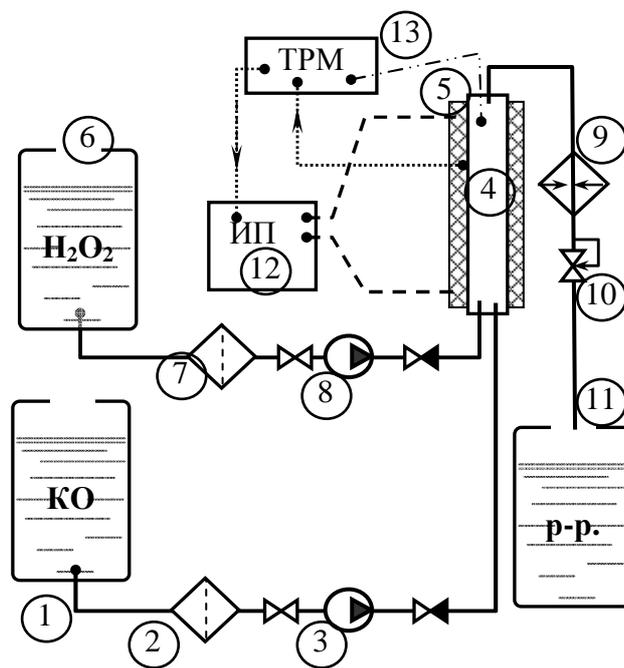


Рис. 1. Принципиальная схема лабораторной установки для гидротермального окисления растворов

Установка предназначена для моделирования процессов, протекающих в реакторе при высоком давлении до 20 МПа и температуре до 300 °С. На данной установке проводились следующие эксперименты:

- 1) исследование термолита и окисления в гидротермальных условиях комплексов радионуклидов с органическими лигандами, содержащихся в КО;
- 2) исследование растворения фильтроперлита в модельных растворах;
- 3) исследование окисления нефтепродуктов в модельных растворах;
- 4) исследование извлечения радионуклидов ^{57}Co из модельных растворов и иммобилизация их на сорбенте-катализаторе непосредственно в реакторе установки.

Гидротермальная установка работала следующим образом:

- из расходной емкости 1 через механический фильтр 2 насосом высокого давления 3 модельный раствор подавался в проточный реактор 4 объемом 10 мл, обогреваемый электрической печью 5;
- из емкости 6 через фильтр 7 насосом 8 подавался раствор H_2O_2 в реактор 4;
- После гидротермальной обработки раствор охлаждался в теплообменнике 9 и через регулятор обратного давления 10 сбрасывался в сборник 11;
- нагрев печи 5 производился источником питания 12, который управляется прибором 13 по температуре стенки реактора, измеряемой термопарой. Одновременно температура раствора на выходе из реактора регистрировалась отдельной термопарой.

Третья глава посвящена обсуждению результатов экспериментальных исследований по гидротермальной очистке УЖРО, загрязненных радионуклидами и нефтепродуктами. Изучалось влияние температуры, объемного расхода водной эмульсии нефтепродуктов и продуктов их распада. Исследовались закономерности гидротермального растворения фильтроперлита от температуры и концентрации NaOH (0,01 и 0,1 моль/л). Были изучены закономерности гидротермального разрушения комплексов Co -ЭДТА и Co -щавелевая кислота в нитратсодержащих модельных

растворах КО и показана иммобилизация радионуклидов Со на сорбенте-катализаторе титаномагнетите.

1. Изучение гидротермальной иммобилизации радионуклидов Со

Состав растворов, моделирующих кубовый остаток СВО АЭС с реакторами РБМК, приведен в табл. 1.

Таблица 1

| № раствора | Характеристики модельных растворов | | | | A _{уд} ⁵⁷ Со Бк/л |
|------------|------------------------------------|--|-----------|----------|--|
| | Содержание ингредиентов | | | | |
| | NaNO ₃ , г/л | Na ₂ C ₂ O ₄ , г/л | ЭДТА, г/л | Fe, мг/л | |
| 1 | 150 | 2 | - | - | 7000 |
| 2 | 150 | 2 | - | 0,05 | 7000 |
| 3 | 150 | 2 | 0,1 | - | 7000 |
| 4 | 300 | 2 | 0,1 | 0,05 | 7000 |

На рис. 2 показаны результаты исследования термолиза и окисления щавелевой кислоты, ее солей, комплексов щавелевой кислоты. Использовался модельный раствор 1, содержащий 150 г/л нитрата натрия и 2 г/л щавелевой кислоты. Концентрация пероксида водорода в реакторе составила 0,1 %, подача окислителя к модельному раствору 1:1.

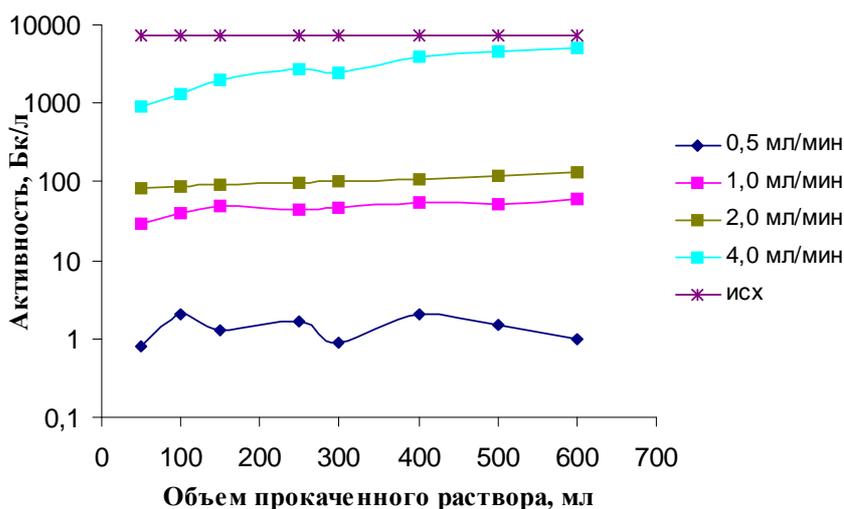


Рис. 2. Влияние объемного расхода на очистку модельного раствора 1

Из результатов, представленных на рис. 2, видно, что с увеличением скорости подачи раствора степень очистки от радионуклидов кобальта уменьшается от 10^4 при 0,5 мл/мин до 10 при 4 мл/мин.

Исследование влияния температуры на степень очистки от радионуклидов кобальта проводилось на растворе **3** с ЭДТА и **1** без ЭДТА в установке гидротермального окисления. Результаты эксперимента приведены на рис. 3.

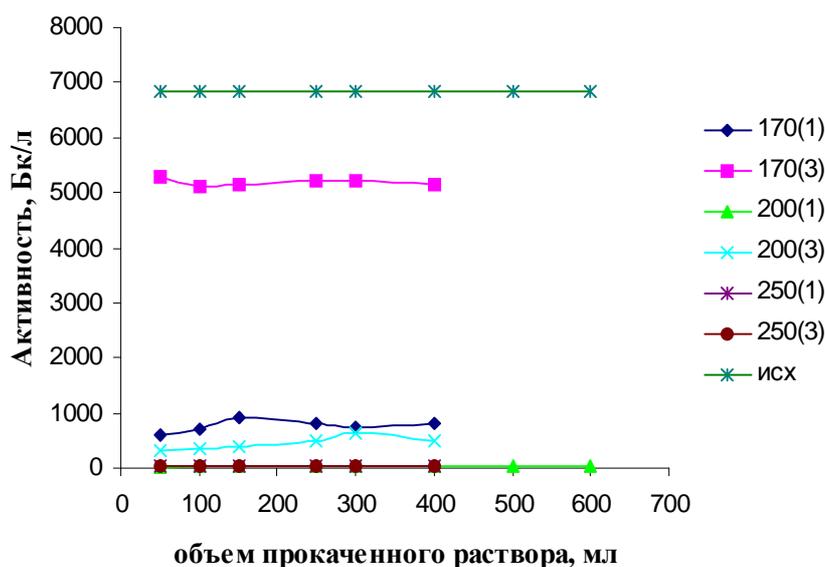


Рис. 3. Влияние температуры на очистку модельных растворов **1** и **3**

В проведенных экспериментах показано, что для модельных растворов, не содержащих ЭДТА, очистка от радионуклидов кобальта происходит при температуре 170 °С. Однако в растворах с ЭДТА очистка от радионуклидов кобальта происходит при 200 °С. Достаточно высокая скорость окисления при высоких температурах позволяет сократить среднее время нахождения раствора в реакторе и тем самым увеличить скорость прокачки раствора через гидротермальный реактор.

Гидротермальное окисление комплексного соединения Со-ЭДТА (модельный раствор **3**) при температурах ниже 200 °С не эффективно. Повышение коэффициента очистки достигается при температурах выше

200 °С (рис. 3). Причина этого заключается в разности констант устойчивости комплексов кобальта с щавелевой кислотой и ЭДТА (табл. 2).

Так, при термолизе и окислении щавелевой кислоты образуется муравьиная кислота, которая не образует с кобальтом устойчивых комплексов. В то же время при термолизе и окислении ЭДТА образуется целая гамма продуктов, некоторые из них (например, иминодиуксусная кислота) являются весьма эффективными органическими лигандами для переходных металлов.

Таблица 2
Константы устойчивости комплексов с органическими лигандами, присутствующими в кубовых остатках АЭС (с РБМК)

| Состав комплекса | Показатель рК |
|-----------------------------|---------------|
| Co(II) (EDTA) ²⁻ | 16,21 |
| Co(II) (HEDTA) ⁻ | 9,15 |
| Co(III) (EDTA) ⁻ | 41,4 |
| Ni (EDTA) ²⁻ | 18,62 |
| Ni (HEDTA) ⁻ | 11,56 |
| Fe(II) (EDTA) ²⁻ | 14,33 |
| Fe(III) (EDTA) ⁻ | 25,1 |
| Co(II) (Ox) | 9,7 |
| Fe(II) (Ox) | 5,22 |
| Fe(III) (Ox) ⁺ | 20,2 |

Очевидно, что коэффициент очистки растворов, содержащих органические лиганды, будет зависеть как от полноты окисления соответствующего лиганда, так и от формы образующегося при таком окислении оксида (гидроксида) переходного металла. Протекающие реакции можно записать следующим образом:

при низкой температуре



при высокой температуре



где MeL^- – металлоорганический комплекс радионуклида, $\text{R-O}\{-\text{Me-O-Me}\}_x\text{-OR}$ – полиядерный металлоксидный комплекс, стабилизированный окисленными формами лиганда $\text{L(R-COO}^-)$, Me_mO_n – оксид металла (радионуклида).

Согласно уравнению 2 процесс гидротермального окисления органических комплексов переходных металлов в неподвижном слое оксидов

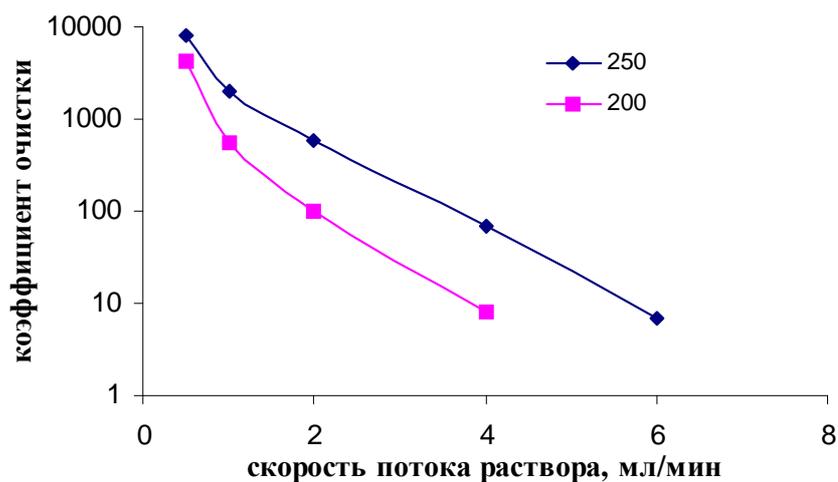


Рис. 5. Зависимость коэффициентов очистки модельного раствора 1 с дозированием 0,1 % пероксида водорода, при различных скоростях потока и различных температурах

В то же время для очистки растворов, содержащих ЭДТА, при той же температуре необходима подача пероксида водорода.

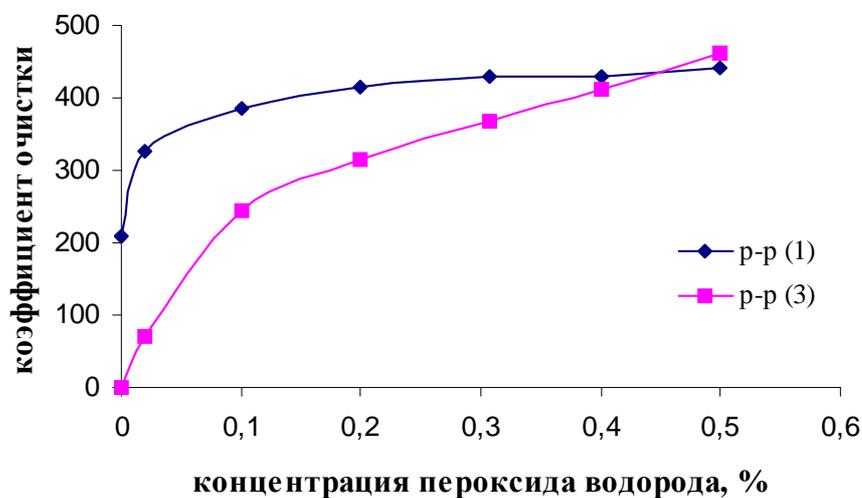


Рис. 6. Влияние концентрации H_2O_2 на очистку модельных растворов от ^{57}Co при 200 °C

2. Изучение гидротермального растворения пульп фильтроперлита

Исследования гидротермального растворения перлитных пульп проводились на той же установке (рис. 1) со специальным фильтрующим устройством, препятствующим выносу частиц нерастворенного перлита.

При исследовании влияния температуры на растворение фильтроперлита в качестве растворяющих агентов использовались вода и растворы гидроксида натрия различных концентраций. Полученные результаты представлены в табл. 3, которые показывают, что потеря массы перлита происходит при низких температурах (100 °С) в дистиллированной воде. При повышении температуры процесса до 250 °С и применении раствора гидроксида натрия (0,1 н) происходит растворение перлита на 93%.

Таблица 3

Результаты гидротермального растворения фильтроперлита при температурах 100 и 250 °С.

| Состав рабочего раствора | Температура, °С | Объем пропущенного раствора, мл | Потеря массы, % | Остаточный насыпной объем, % |
|--------------------------|-----------------|---------------------------------|-----------------|------------------------------|
| Дистиллированная вода | 100 | 200 | 23 | 44 |
| | 250 | 200 | 27 | 26 |
| 0,01 н р-р NaOH | 100 | 200 | 39 | 27 |
| | 250 | 200 | 67 | 08 |
| 0,1 н р-р NaOH | 100 | 170 | 46 | 22 |
| | 250 | 200 | 87 | 07 |

Анализ химического состава вытекавшего раствора, показал, что в раствор переходят кремний и алюминий (табл. 4).

Таблица 4

Характеристики выходящего раствора после гидротермального выщелачивания перлита в 0,01н NaOH

| Объем прокаченного раствора, мл | Температура, °С | рН | Концентрация, мг/л | |
|---------------------------------|-----------------|-------|--------------------|----------|
| | | | кремния | алюминия |
| 30 | 150 | 11,86 | 300 | 450 |
| 60 | 170 | 12,25 | 900 | 600 |
| 90 | 190 | 12,29 | 170 | 550 |
| 120 | 210 | 12,33 | 170 | 950 |
| 150 | 230 | 12,35 | 250 | 550 |
| 180 | 250 | 12,37 | 140 | 300 |

Начальный этап растворения перлита 0,01н NaOH при объемном расходе 1мл/мин сопровождается первоначальным понижением рН раствора от 12 до 11,86 (рис. 8). Дальнейшее растворение приводит к повышению рН до 12,37. Размер частиц образующегося золя кремневой кислоты зависит от рН применяемого раствора.

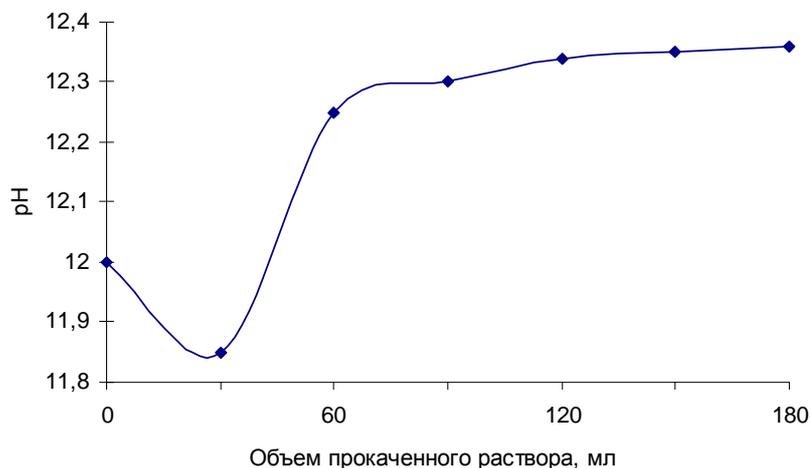


Рис. 8. Изменение рН выходящего раствора после гидротермального растворения фильтроперлита 0,1 н раствором NaOH

Анализ степени растворения перлита показал, что увеличение рН раствора гидроксида натрия, который идет на гидротермальное растворение перлита, не приводит к полному его растворению. Анализ частиц сухого остатка, образующегося после гидротермального растворения, показал, что при гидротермальной обработке происходит не только растворение перлита, но и наблюдаемое визуально укрупнение частиц. Рентгенофазовый анализ продуктов, оставшихся после гидротермального растворения перлита, показывает, что наряду с аморфной фазой перлита образуется кристаллический анальцим. Пример рентгенограммы фильтроперлита после гидротермального растворения приведен на рис. 9.

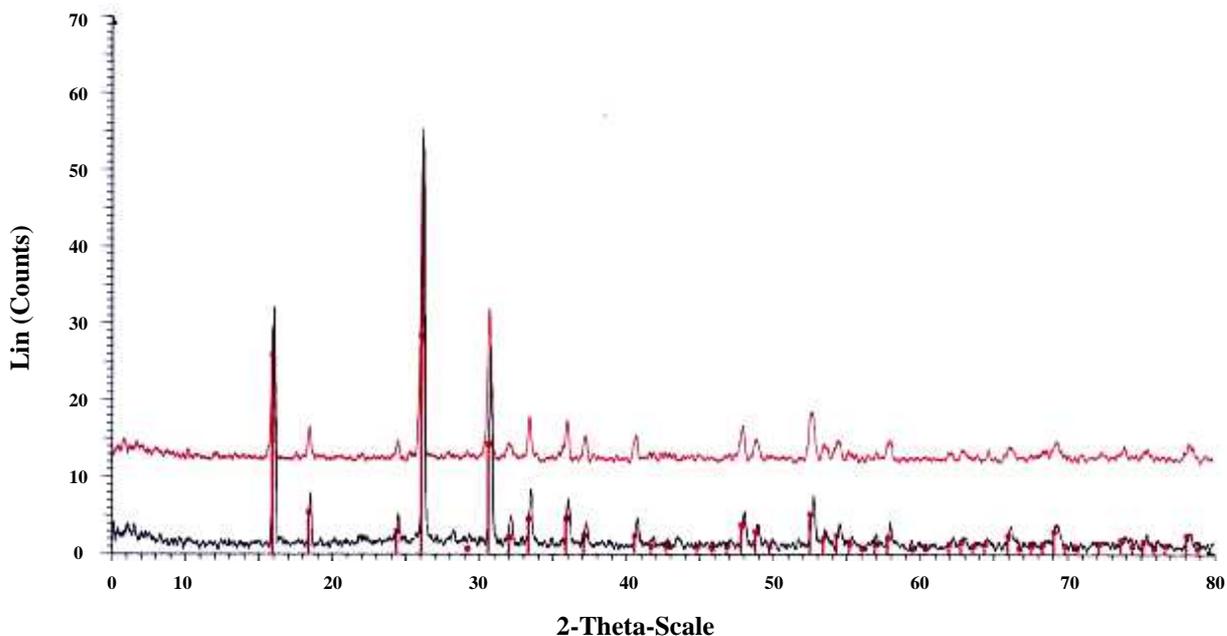


Рис. 9. Рентгенограммы нерастворимых остатков после гидротермального растворения фильтроперлита

На основании полученных результатов можно предположить наличие двух путей гидротермальных реакций перлитов в водных растворах, схема которых приведена на рис. 10.

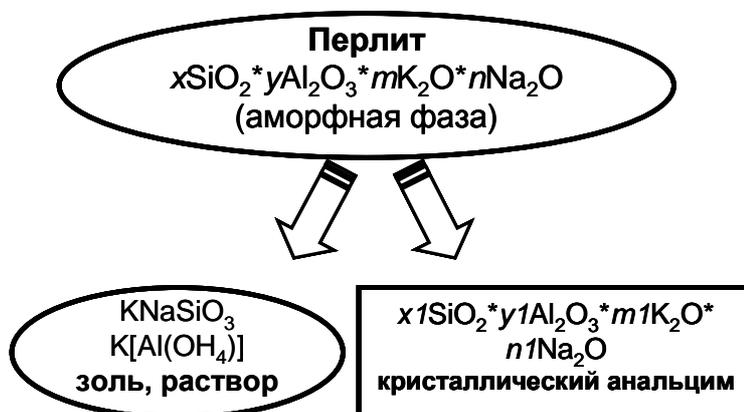


Рис. 10. Схема путей гидротермального воздействия на перлит

Присутствие нерастворенного остатка (анальцима) позволяет предположить, что цеолитовая составляющая будет играть роль аккумулятора радионуклидов цезия в процессе гидротермальной переработки отработанного фильтроперлита.

Приведенные на рис. 11 результаты определения сорбции радионуклидов цезия показывают, что на образующемся анальците происходит незначительная сорбция радионуклидов цезия из щелочных растворов.

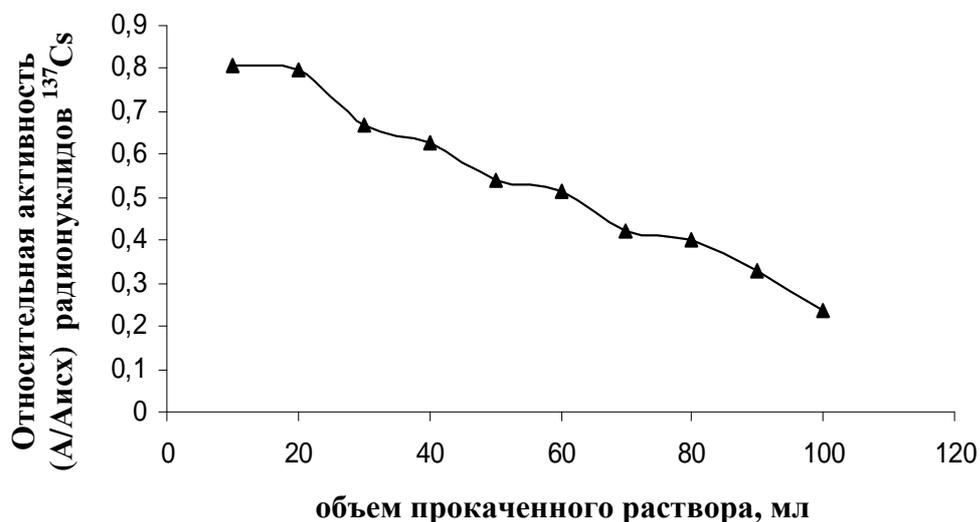


Рис. 11. Сорбция радионуклидов цезия при гидротермальном растворении фильтроперлита

Для моделирования поведения металлов коррозионной группы (железа, марганца кобальта, никеля, хрома и цинка) на поверхности перлита осаждался слой гидроксидов железа и кобальта. Рентгенофазовый анализ образующегося в реакторе нерастворимого остатка показывает, что гидрооксиды «коррозионных» металлов кристаллизуются на поверхности в виде шпинелей типа магнетита и тем самым становятся практически нерастворимыми в воде. При этом радионуклиды кобальта надежно иммобилизуются на поверхности магнетита.

3. Изучение гидротермального окисления модельных растворов радиационно-загрязненных масел

Исследования по термолизу и окислению радиоактивных масел были выполнены на проточной установке гидротермального окисления (рис.1). В табл. 5 приведены результаты окисления трансформаторных масел (ТК).

Таблица 5

Результаты гидротермального окисления органических смесей пероксидом водорода

| Среда | $t_{\text{раб}}, ^\circ\text{C}$ | $Q_{\text{общ}}, \text{мл/мин}$ | ХПК _{ост} , $\text{гO}_2/\text{л}$ |
|---|----------------------------------|---------------------------------|---|
| | | | |
| ТК (10%)+3 % H_2O_2 (90%) | 100 | 1 | Гетерогенная смесь |
| | 150 | 1 | Гетерогенная смесь |
| | 200 | 1 | >50 |
| | 250 | 1 | 14.3 |
| | 300 | 1 | 3.1 |
| ТК (10%)+3 % H_2O_2 (90%) | Катализатор - титаномагнетит | | |
| | 100 | 1 | Гетерогенная смесь |
| | 150 | 1 | >50 |
| | 200 | 1 | 12.1 |
| | 250 | 1 | 3.4 |
| | 300 | 1 | 0.9 |

При температурах $< 150 ^\circ\text{C}$ гидротермальное окисление растворов пероксидом водорода без гетерогенного катализатора протекает медленно (табл. 5). Повышение температуры до $300 ^\circ\text{C}$ увеличивает полноту окисления. При этом изменяется соотношение карбоновых и дикарбоновых кислот в продуктах окисления (рис. 12, 13).

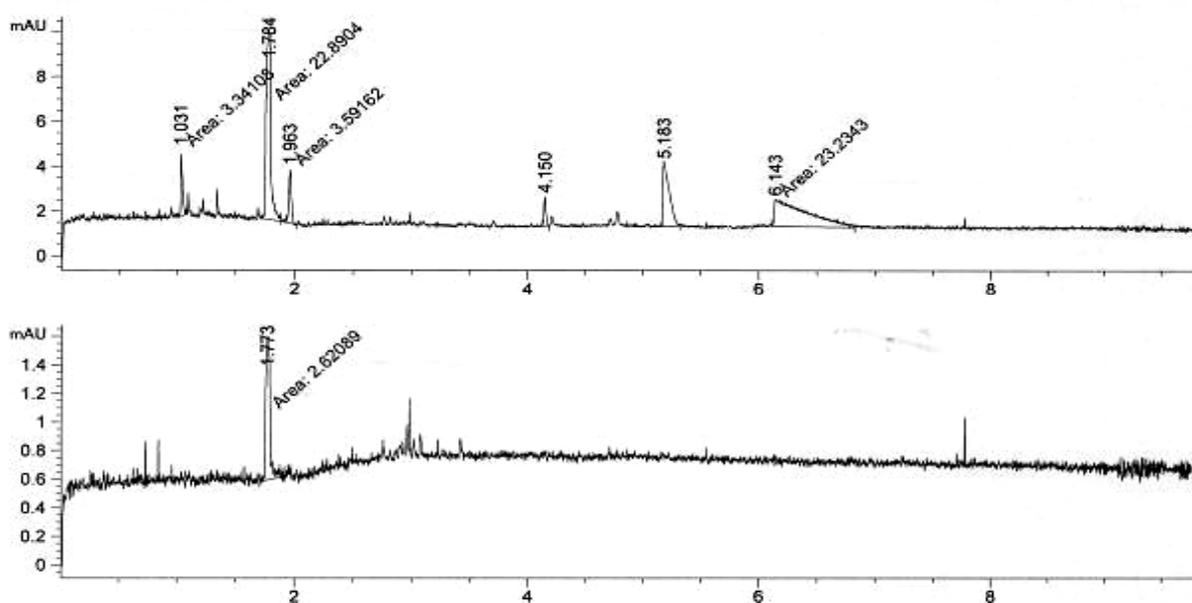


Рис. 12. Капиллярная электрофореграмма раствора после окисления ТК при $250 ^\circ\text{C}$ на титаномагнетите, покрытом Co_3O_4 (верхняя часть – УФ-детектор (220 нм), нижняя – рефрактометрический детектор)

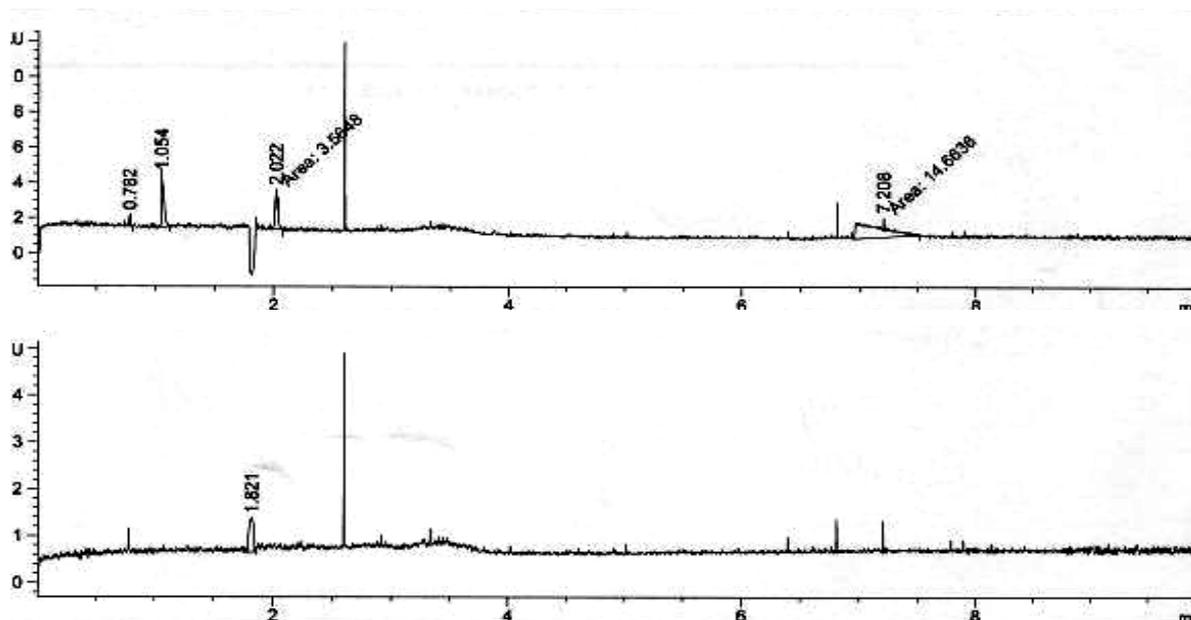


Рис. 13. Капиллярная электрофореграмма раствора после окисления ТК при 300 °С на титаномagnetите, покрытом Co_3O_4 (верхняя часть – УФ-детектор (220 нм), нижняя – рефрактометрический детектор)

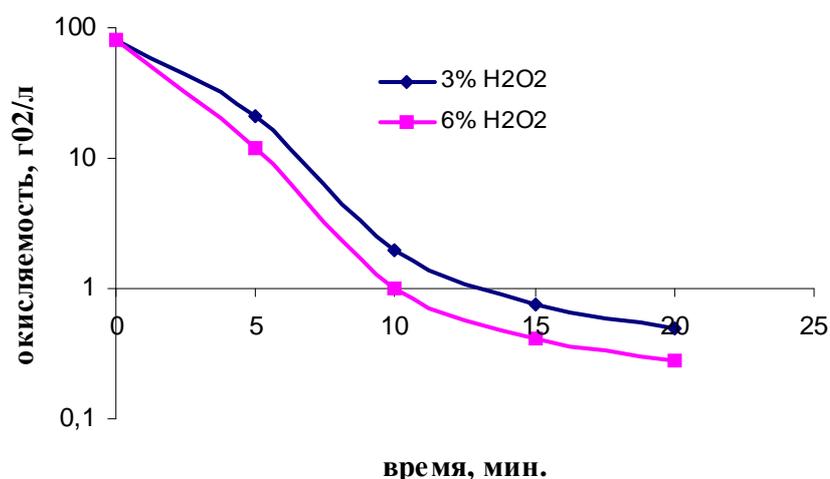


Рис. 14. Зависимость окисляемости раствора, вытекающего из реактора гидротермального окисления, от среднего времени нахождения в реакторе при различных концентрациях пероксида водорода

Зависимость окисляемости раствора после гидротермальной установки от времени пребывания в реакторе показана на рис. 14.

Увеличение концентрации пероксида водорода с 3% до 6% позволяет снизить среднее время удержания в реакторе, необходимое для достижения заданной полноты окисления ТК, с 20 до 16 мин.

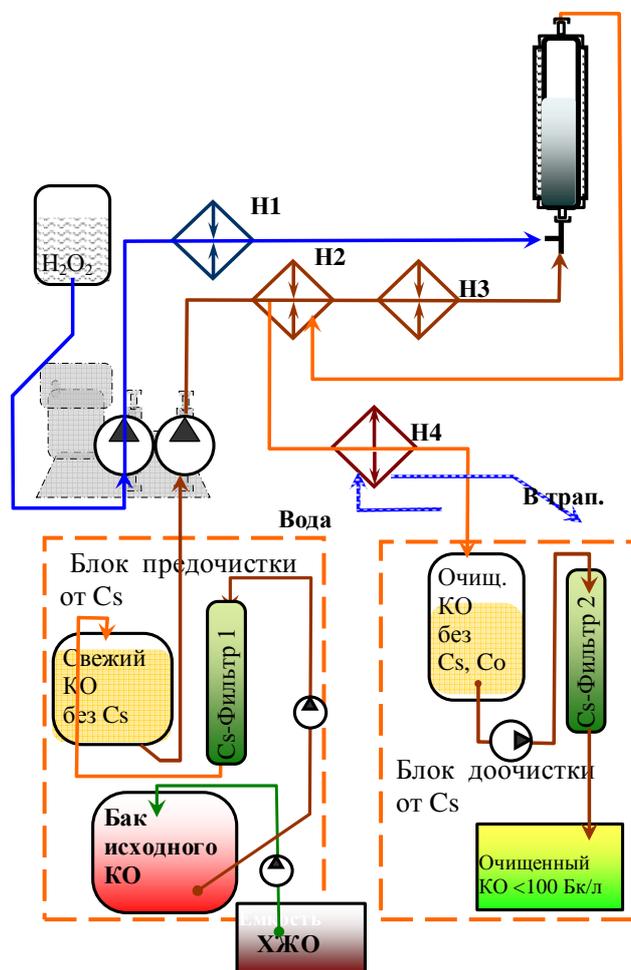
В третьей главе были проведены экспериментальные исследования, которые показали, что гидротермальная технология обеспечивает надежную иммобилизацию радионуклидов Cs из модельных растворов ЖРО реакторов типа РБМК на сорбенте – катализаторе ТМ. Определено, что фильтроперлит в гидротермальных условиях при температуре 300 °С и 0,1 н. растворе NaOH растворяется до 93 %, а остаточный ХПК составляет 0,9 гO₂/л в присутствии ТМ в качестве катализатора.

Таким образом, из результатов лабораторных исследований следует, что очистка кубовых остатков выпарных аппаратов спецводоочистки АЭС с реакторами РБМК при помощи гидротермальной технологии перспективна.

Четвертая глава

посвящена стендовым испытаниям гидротермальной технологии по переработке условно жидких КО реакторов типа РБМК. Стендовые испытания технологии очистки фильтроперлита и кубового остатка от радионуклидов методом высокотемпературного гидротермального окисления были проведены сотрудниками Института химии ДВО РАН, ООО «НТП» и КуАЭС и представителями ВНИИ АЭС.

Испытания проводились в соответствии с программой испытаний № 1-РП-43-ХЦ-2008 на стенде с общей производительностью до 15 дм³/ч, объем реактора 1л.



Стендовая гидротермальная установка, схема которой приведена на рис. 15 и 16, подобна лабораторной гидротермальной установке.

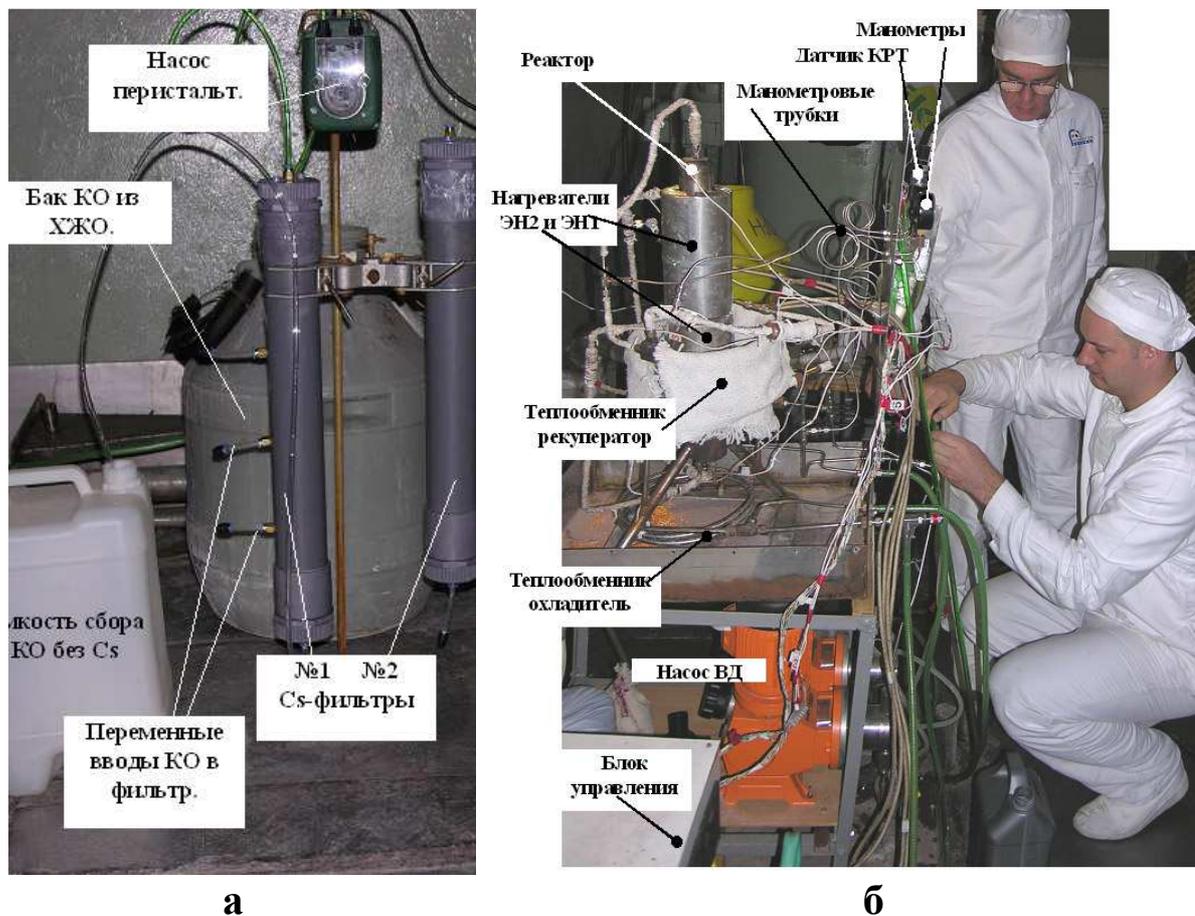


Рис. 16. Установка для исследований обработки УЖРО на КуАЭС
а – блок очистки от Cs; б – наладка установки

Испытания гидротермальной технологии переработки перлита в производственных условиях проводились на пульпе, взятой из хранилища Х 06/2. Процесс гидротермальной переработки УЖРО осуществлялся при температуре 250 °С и давлении 10 МПа. Исходная активность ингредиентов пульпы приведена ниже в табл. 6.

Пульпа фильтроперлита загружалась в реактор до начала эксперимента в отдельное загрузочное отверстие (нижнюю часть реактора), которое затем герметично закрывалось. При рабочей температуре в реактор подавался кубовый остаток, прошедший предварительную очистку от радионуклидов Cs на фильтре № 1, и 3 % раствор пероксида водорода.

Таблица 6

Активность радиоактивных отходов на КуАЭС

| Активность удельная, Бк/л | Радионуклиды | | |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|
| | ^{60}Co | ^{134}Cs | ^{137}Cs |
| Осадок (фильтроперлит), $A_{\Sigma} \approx 1,1 \cdot 10^7$ | $6,49 \cdot 10^6$ | $1,49 \cdot 10^6$ | $2,78 \cdot 10^6$ |
| Декантат, $A_{\Sigma} \approx 1,1 \cdot 10^6$ | $3,6 \cdot 10^4$ | $2,8 \cdot 10^3$ | $6,1 \cdot 10^4$ |
| Кубовый остаток, $A_{\Sigma} \approx 1,8 \cdot 10^6$ | $3,1 \cdot 10^5$ | $1,1 \cdot 10^5$ | $1,65 \cdot 10^6$ |

Общее количество переработанной пульпы фильтроперлита составило $0,6 \text{ дм}^3$, кубового остатка – $0,035 \text{ м}^3$ (табл. 7).

Таблица 7

Активность КО на выходе из стенда (после переработки пульпы)

| Активность удельная кубового остатка по элементам | ^{60}Co , Бк/л | ^{134}Cs , Бк/л | ^{137}Cs , Бк/л |
|--|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Исходный КО $A_{\Sigma} \approx 1,8 \cdot 10^6$ | $3,1 \cdot 10^5$ | $1,1 \cdot 10^5$ | $1,65 \cdot 10^6$ |
| После предочистки (фильтр № 1) $A_{\Sigma} \approx 3,5 \cdot 10^3$ | $3,1 \cdot 10^5$ | 65 | $3 \cdot 10^3$ |
| На выходе из стенда $A_{\Sigma} \approx 1,4 \cdot 10^6$ | 540 | $6,3 \cdot 10^3$ | $1,3 \cdot 10^6$ |
| После доочистки (фильтр № 2) $A_{\Sigma} \approx 0,69 \cdot 10^4$ | 540 | $0,8 \cdot 10^3$ | $5,6 \cdot 10^3$ |
| Достигнутые коэффициенты очистки $k_{\Sigma} \approx 259$ | ≈ 570 | ≈ 138 | ≈ 295 |

Таким образом, испытания, проведенные при температуре процесса $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 10 МПа , показали, что при этом режиме переработки пульпы фильтроперлита совместно с кубовым остатком коэффициент снижения активности по основным радионуклидам составляет от $k = 570$ для ^{60}Co до $k = 300$ ^{137}Cs .

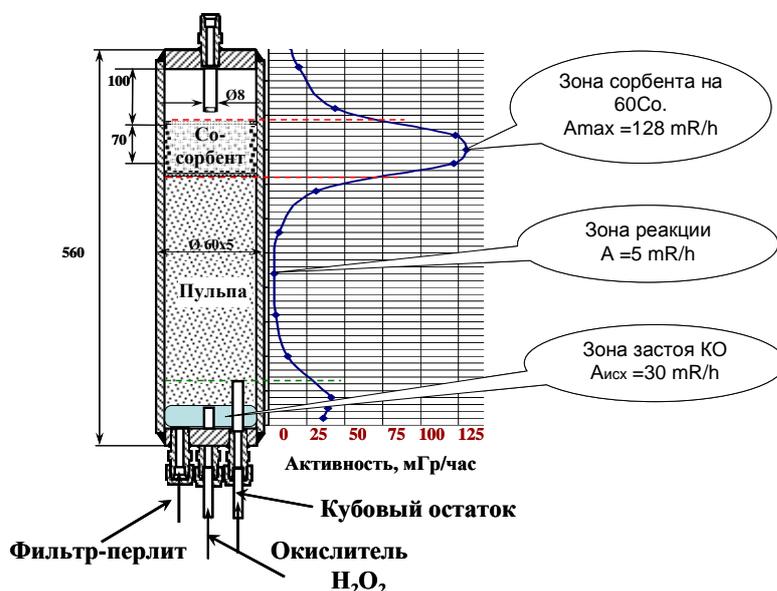


Рис. 17 Реактор гидротермальной установки

На рис. 17 показано распределение мощности дозы излучения в реакторе после окончания работ. Мощность дозы по высоте реактора, прежде всего, характеризуется следующими радионуклидами: в нижней части

реактора незначительное повышение мощности дозы вызвано присутствием нерастворенного фильтроперлита и анальцима с радионуклидами ^{137}Cs , в зоне сорбента ТМ мощность дозы характеризуется радионуклидами ^{60}Co .

В пятой главе на основе проведенных лабораторных исследований и испытаний в условиях АЭС предложена принципиальная схема технологии очистки УЖРО, приведенная на рис. 18.

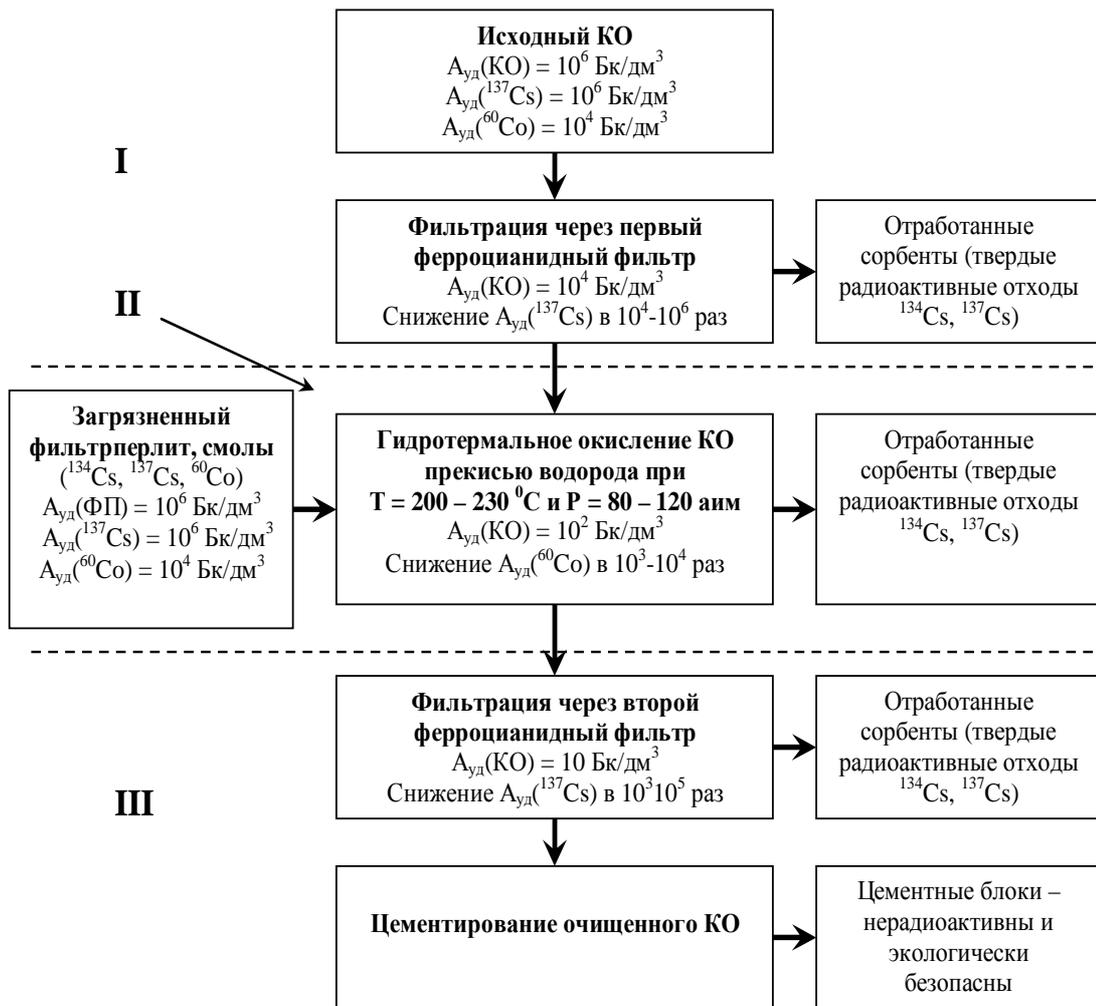


Рис. 18. Принципиальная схема гидротермальной технологии переработки УЖРО на КуАЭС

В технологическом процессе можно выделить 3 стадии переработки условно жидких радиоактивных отходов с использованием реакторов типа РБМК.

Стадия 1. Предварительная очистка на фильтрах, обеспечивающих селективную сорбцию радионуклидов ^{134}Cs , ^{137}Cs . Основные технологические проблемы в этом процессе вызваны высоким значением рН, при котором

стойкость ферроцианидного сорбента низкая и, как следствие, из-за возникающей частичной пептизации ферроцианидных коллоидов уменьшается коэффициент очистки. Очищенный на этой стадии кубовый остаток далее направляется на гидротермальную переработку (окисление).

Стадия 2. Гидротермальная деструкция нефтепродуктов и ионообменных смол, содержащихся в КО, и растворение фильтроперлита с последующей очисткой от радионуклидов ^{60}Co , а также марганца и других переходных металлов на катализаторе-сорбенте.

Стадия 3. Дополнительная очистка на фильтрах, обеспечивающих селективную сорбцию радионуклидов цезия, которые образовались после разрушения ферроцианидных коллоидов и выщелачивания из фильтроперлита. После этого очищенный КО с удельной активностью $A_{\text{уд}} = 10 - 10^2 \text{ Бк/дм}^3$ поступает на установку цементирования как промышленные отходы.

Метод гидротермального окисления дает возможность производить глубокую очистку КО от радионуклидов цезия с использованием ферроцианидных сорбентов. Эта очистка проводится в два этапа: предочистка и доочистка КО, следующая после гидротермального разрушения ферроцианидных коллоидов, образующихся из-за разрушения сорбента. Доочистка КО производится также на ферроцианидных сорбентах. Без гидротермального процесса такой результат недостижим. Применение же двухступенчатой схемы очистки КО от радионуклидов цезия позволяет не только многократно повысить степень очистки КО от радионуклидов цезия, но и увеличить ресурс ферроцианидных сорбентов.

Таким образом, гидротермальная технология переработки УЖРО заключается в растворении фильтроперлита в потоке КО с иммобилизацией радионуклидов ^{60}Co непосредственно в реакторе гидротермальной установки на сорбенте-катализаторе. Очистка радионуклидов ^{134}Cs , ^{137}Cs , выходящих с раствором после переработки на гидротермальной установке, происходит на ферроцианидных фильтрах.

Выводы

1. Исследованы физико-химические характеристики процесса гидротермальной очистки фильтроперлитовой пульпы совместно с нитратсодержащими кубовыми остатками из хранилищ Курской АЭС, работающей на реакторах типа РБМК. Установлено, что гидротермальная технология обеспечивает надежную иммобилизацию радионуклидов Со на сорбенте–катализаторе (титаномагнетите) непосредственно в реакторе гидротермальной установки.

2. Исследовано растворение фильтроперлита в гидротермальных условиях. Установлено, что полнота растворения фильтроперлита в гидротермальных условиях в растворе 0,1 н NaOH при температуре 250 °С составляет 93%. При этом образуется золь кремнеземных и алюминатных соединений и кристаллический алюмосиликат – анальцим.

3. Экспериментально установлено, что загрязняющие пульпу нефтепродукты (прежде всего, технические масла) полностью окисляются в гидротермальном реакторе в присутствии пероксида водорода при температурах 250 – 300 °С и времени удержания в реакторе не менее 16 мин.

4. На основе проведенных исследований в ИХ ДВО РАН и на Курской АЭС предложена схема технологии очистки условно жидких радиоактивных отходов. Схема очистки от радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs состоит из трех этапов:

1-й этап – первичная очистка кубового остатка от ^{137}Cs с применением ферроцианидных сорбентов;

2-й этап – гидротермальная переработка очищенного кубового остатка и фильтроперлита с иммобилизацией ^{60}Co на титаномагнетите в реакторе гидротермальной установки, разрушение коллоидов с ^{137}Cs и растворение фильтроперлита;

3-й этап – отделение остатков фильтроперлита в сепараторе и окончательная очистка раствора от ^{137}Cs .

5. В стендовых испытаниях на Курской АЭС подтверждено, что образующиеся при гидротермальной обработке золь кремнеземных и алюминатных соединений может быть очищен от радионуклидов с помощью селективных сорбентов, после чего он переходит в разряд нерадиоактивных отходов.

6. Таким образом, доказано, что разработанная технология гидротермальной переработки фильтроперлита совместно с кубовыми остатками позволяет эффективно очищать условно жидкие радиоактивные отходы. В результате переработки образуются кондиционированные твердые радиоактивные отходы – отработанные фильтры, реакторы гидротермальной установки и очищенный от радионуклидов солевой раствор, который может быть отвержден цементированием и передан на хранение как промышленные отходы.

Основные материалы диссертации опубликованы в следующих работах:

1. Авраменко В.А., Войт А.В., Голуб А.В., Добржанский В.Г., Егорин А.С., Корчагин Ю.П., Майоров В.С., Сергиенко В.И., Шматко С.И. Гидротермальная переработка жидких радиоактивных отходов АЭС // Атомная энергия. 2008. Т. 107, вып. 2. С. 150–154.

2. Добржанский В.Г., Голуб А.В., Авраменко В.А., Майоров В.Ю., Сергиенко В.И. Гидротермальная технология переработки кубовых остатков выпарных аппаратов спецводоочистки АЭС // Вестник ДВО РАН. 2009. №. 2. С. 3–8.

3. Avramenko V.A., Golub A.V., Dobrzhansky V.G., Mayorov V.Yu., Zadorozhny P.A., Marinin D.V. Hydrpthermal treatment of liquid radioactive waste formed at nuclear power plants (NPP): Results of pilot plant tests at Novovoronezhskaya and Kurskaya NPPs // Proceedings of the International Symposium on Radiation Safety Management, Daejeong, Rep. of Korea, November 4–6, 2009. P. 149–157.