

УДК 621.039.738:66.067

DOI: 10.24160/1993-6982-2021-1-39-43

## Анализ современных методов переработки кубовых остатков атомных электрических станций

А.А. Свитцов, С.И. Ильина, С.В. Иванов, Б.В. Салтыков

На сегодняшний день на российских атомных электростанциях (АЭС) накоплено более 600000 м<sup>3</sup> жидких радиоактивных отходов. Помимо радиоактивных компонентов в них содержится большое количество минеральных солей, органических веществ, нефтепродуктов и взвесей. Проблема переполнения хранилищ жидких отходов на некоторых станциях критична и требует незамедлительного решения.

Представлены современные методы переработки кубовых остатков и существующие предпосылки модернизации установок ионоселективной очистки, основанные на результатах научно-исследовательских работ, выполненных различными коллективами. Проведен технологический анализ способов упаривания и ионоселективной очистки кубовых остатков с выявленными недоработками отдельных стадий технологий.

Дезактивация вторичных продуктов переработки жидких радиоактивных отходов подразумевает дальнейшее выделение ценных компонентов для повторного использования. Она необходима, поскольку отходами являются высокосолеватые растворы с удельной активностью  $10^6 \dots 10^7$  Бк/л, загрязненные продуктами деления, радионуклидами коррозионного происхождения и различными веществами, используемыми для дезактивации оборудования и поддержания водно-химического режима. Предложены электродиализный метод для разделения многокомпонентного раствора дезактивированного кубового остатка АЭС и использование полученных продуктов на станции. Частичное извлечение ценных компонентов из дезактивированных кубовых остатков не только уменьшает количество отходов, но и сокращает расходы на исходные реагенты, возвращая выделенные вещества в рабочий контур.

В целях реализации разработанной технологии покомпонентного разделения исходного раствора изготовлена лабораторная электродиализная установка. Специфика реализации проекта заключалась в том, что при работе с солями борной кислоты необходимо учитывать опасность (при определенных значениях pH) выпадения их в осадок. Установлено, что для минимизации ухода борных компонентов следует проводить процесс при низких значениях pH, т.е. подкислять раствор полученной в процессе азотной кислоты. Результаты исследований могут быть использованы для модернизации установок цементирования.

*Ключевые слова:* кубовые остатки атомных электростанций, установки глубокого упаривания и ионоселективной очистки, озонирование, электродиализ.

*Для цитирования:* Свитцов А.А., Ильина С.И., Иванов С.В., Салтыков Б.В. Анализ современных методов переработки кубовых остатков атомных электрических станций // Вестник МЭИ. 2021. № 1. С. 39—43. DOI: 10.24160/1993-6982-2021-1-39-43.

## An Analysis of Modern Methods for Processing Vat Residues at NPPs

А.А. Svitzov, S.I. Ilyina, S.V. Ivanov, B.V. Saltykov

To date, more than 600 thousand m<sup>3</sup> of liquid radioactive waste has been accumulated at Russian nuclear power plants (NPPs). In addition to radioactive components, they contain a large amount of mineral salts, organic matter, oil products, and suspensions. The problem of overfilling the storage facilities for liquid waste at some NPPs is critical and has to be solved urgently.

The article presents modern methods for processing vat residues and the existing prerequisites for modernizing ion-selective purification plants, which are based on the results of research works carried out by various teams. A technological analysis of the methods for evaporation and ion-selective purification of vat residues with identified shortcomings of individual stages of the technologies is carried out. Decontamination of secondary products of liquid radioactive waste processing implies the possibility of subsequently separating valuable components for reusing them. Their decontamination is necessary, since these wastes are essentially high-salt solutions with a specific activity of  $10^6 \dots 10^7$  Bq/l contaminated with fission products, radionuclides of corrosion origin, and various substances used to decontaminate the equipment and maintain the water chemistry. It is proposed to apply the electro dialysis method for separating a multicomponent solution of the decontaminated NPP vat residue and to use the obtained products at the plant. Owing to the partial extraction of valuable components from decontaminated vat residues, it becomes possible to reduce the amount of waste and return the separated substances into the main process cycle, thereby reducing the expenditures for initial reagents. To implement the developed technology for component-wise separation of the initial solution, a laboratory electro dialysis facility was manufactured. The project implementation feature was that in dealing with boric acid salts, it is necessary to take into account the danger of their precipitation at certain pH values. It was found that to minimize the escape of boric components, the process should be conducted at low pH values, i.e., the solution should be acidified with the nitric acid obtained in the process. The obtained study results can be used to modernize the cementation plants.

*Key words:* NPP vat residues, deep evaporation plant, ion selective treatment plant, ozonizing, electro dialysis.

*For citation:* Svitzov A.A., Ilyina S.I., Ivanov S.V., Saltykov B.V. An Analysis of Modern Methods for Processing Vat Residues at NPPs. Bulletin of MPEI. 2021;1:39—43. (in Russian). DOI: 10.24160/1993-6982-2021-1-39-43.

### Введение

На всех атомных электростанциях (АЭС) бывшего Советского Союза жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), образовавшиеся за все годы эксплуатации, содержатся в специально созданных временных хранилищах (ХЖО) в виде сконцентрированных выпариванием кубовых остатков (КО). Проблема переполнения ХЖО на некоторых станциях критична и требует незамедлительного решения.

За годы хранения КО на АЭС с ВВЭР в емкостях ХЖО часть растворов кристаллизовалась. Надосадочная жидкость представляет собой ЖРО низкого уровня активности, а кристаллическая фаза относится к отходам среднего уровня активности с подавляющим преобладанием радионуклидов Со и Сs.

Последующая переработка растворов возможна и реализована двумя альтернативными способами. Первый — глубокое упаривание с концентрированием всех растворенных веществ, кристаллизация в специальных контейнерах и передача национальному оператору. Второй — селективное извлечение радионуклидов из растворов, их отверждение и передача национальному оператору, а также глубокое упаривание оставшегося солевого раствора. Первый способ опробован на Нововоронежской и Балаковской, второй — на Кольской и Смоленской АЭС.

Рассмотрим структурные схемы обоих способов (рис. 1).

Из емкости кубовых остатков (ЕКО) раствор, разбавленный потоком размывной воды, перекачивается в промежуточную емкость (ПЕ). По первому способу он дозируется в установку глубокого упаривания (УГУ). Полученный рассол разливают по бочкам (контейнерам) (первичные), которые после отверждения (кристаллизации) размещают в невозвратные упаковки. Вторичный пар конденсируют и подают на очистку в фильтры ионного обмена (ИО), очищенная вода сбрасывается через контрольную емкость (КЕ). Для сокращения расхода часть ее можно повторно использовать для размыва в ЕКО. Регенераты ионного обмена, аналогично установкам СВО на АЭС, упариваются и возвращаются в ЕКО.

По второму способу, реализованному на Кольской АЭС в виде установки ионоселективной очистки (УИСО), в промежуточной емкости проводят окисление органических компонентов ЖРО озоном, генерируемым в озонаторе (ГО), выводят из раствора гидролизированные до гидроксидов компоненты, в том числе радионуклид Со, микрофильтрацией (МФ). Осветленный фильтрат пропускают через фильтр-контейнер (ФК), где на селективном сорбенте из ферроцианида освобождают раствор от радионуклида Сs. Деактивированный раствор подвергают глубокому упариванию (УГУ), конденсат которого сбрасывают, а рассол кристаллизуют в бочках.

При проведении упаривания все получаемые на УГУ и затем кристаллизуемые отходы помещают

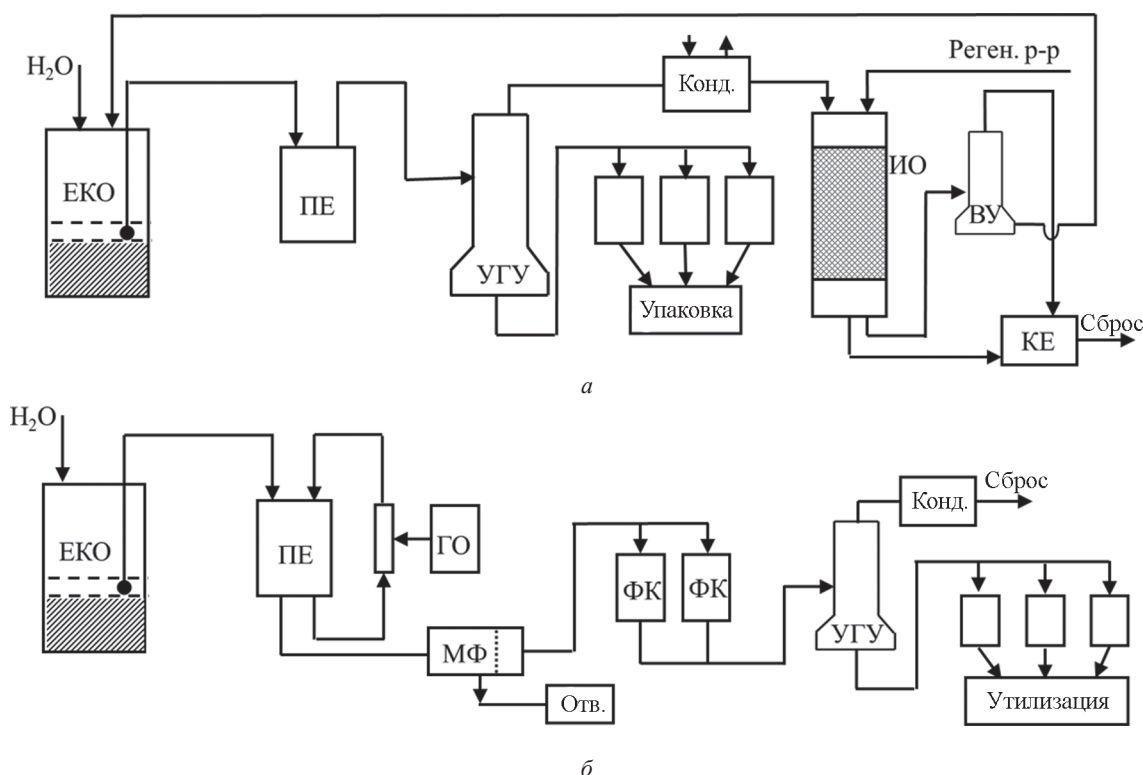


Рис. 1. Структурные схемы способов упаривания (а) и ионоселективной очистки (б) кубовых остатков:

ЕКО — емкость кубовых остатков; ПЕ — промежуточная емкость; УГУ — установка глубокого упаривания; ИО — фильтр ионного обмена; ВУ — выпарная установка; КЕ — контрольная емкость; ГО — озонатор; МФ — микрофильтр; ФК — фильтр-контейнер

в специальные металлические бочки — контейнеры А2201 объемом 0,2 м<sup>3</sup>. В соответствии с нормами [1, 2] они относятся к 3 классу, т. е. не отвечают критериям приемлемости упаковок по мощности гамма-излучения на поверхности. Планируется использовать четырехместные невозвратные защитные контейнеры НЗК 150-1,5 П с полезным объемом 1,5 м<sup>3</sup>.

Рассматривается также вариант прямой загрузки рассола в специальные НЗК 150-1,5П(С) с объемом 1,15 м<sup>3</sup>, однако это потребует разработки и создания узла разлива горячего рассола непосредственно в НЗК, что отсутствует в конструкциях имеющихся УГУ.

На штатных УГУ могут быть получены рассолы с соледержанием 1500 г/дм<sup>3</sup>. При их кристаллизации охлаждением в образующемся продукте, называемом солевым плавом (СП), может содержаться от 5 до 20% воды. В то же время норматив [3] разрешает не более 3% воды, что тормозит принятие решения о соответствии критериям приемлемости для захоронения СП в контейнерах НЗК.

При упаривании КО образующийся конденсат требует обязательной доочистки на фильтрах ионного обмена (по аналогии с установками спецдоочистки (СВО) на АЭС). Регенерат ионообменных фильтров следует сбрасывать в ЕКО, что увеличивает объемы перерабатываемых КО.

Опыт эксплуатации установки ионоселективной очистки КО на Кольской АЭС выявил некоторые проблемы, связанные с недоработками отдельных стадий технологий.

При озоновом окислении органических компонентов кубовых остатков (ЭДТА, ПАВ, нефтяные масла) из-за малой растворимости озона в воде и низкой скорости реакции наблюдается неполное разрушение органики, и, соответственно, неполное выведение радионуклидов Со из КО на мембранной установке МФ. Керамические мембраны полностью задерживают гидролизированный до коллоидных частиц гидроксида кобальта, но пропускают растворенные комплексы Со — ЭДТА. Указанные комплексы не задерживаются и селективным сорбентом и остаются в растворе, поступающем на упаривание [4].

До стадии упаривания общая удельная активность данных растворов меньше 0,1 кБк/кг, что освобождает их от радиационного контроля в соответствии с положениями [5]. Однако после УГУ сконцентрированные рассолы попадают в категорию ОНАО, что вынуждает хранить отвержденный СП в бочках на стационарной площадке.

Имеются предпосылки улучшения метода УИСО, направленные на снижение затрат, поскольку стоимость технологии упаривания будет много выше затрат на технологию ионоселективной очистки КО. Они вытекают из результатов научно-исследовательских работ, выполненных различными коллективами. Изучение необходимо продолжить на этапе НИОКР.

Авторы настоящей работы полагают, что вместо глубокого упаривания солевых растворов и кристаллизации в бочках с получением солевого плава возможно их электромембранное фракционирование с получением химических реагентов, которые можно использовать на самой АЭС или других объектах [6]. Остающиеся концентрированные солевые растворы с остаточным уровнем радиоактивности ниже ПДК представляют собой смеси следующего состава (таблица).

**Типовой состав дезактивированных кубовых остатков АЭС с водо-водяными реакторами**

Наименование компонента	Содержание, % (масс.)
Нитрат натрия (NaNO <sub>3</sub> )	4,5...5,5
Нитрат калия (KNO <sub>3</sub> )	1,5...2,0
Тетраборат натрия (Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )	1,5...2,5
Метаборат натрия (NaBO <sub>2</sub> )	
Тетраборат калия (K <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )	
Метаборат калия (KBO <sub>2</sub> )	
Сульфат натрия (Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	до 0,5
Сульфат калия (K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	
Хлорид натрия (NaCl)	
Хлорид калия (KCl)	
Хромат натрия (NaCrO <sub>4</sub> )	до 0,05
Хромат калия (KCrO <sub>4</sub> )	

Таким образом, основными химическими компонентами рассматриваемых солевых растворов являются нитраты и бораты натрия и калия. В основу технологии положен мембранный метод разделения — электродиализ с биполярными мембранами [7]. Схема принципиального устройства аппарата ЭДБМ изображена на рис. 2.

Под действием постоянного электрического поля ионные компоненты движутся в объеме раствора достигают поверхности соответствующих мембран, переносятся через них в смежные камеры, по которым циркулирует обессоленная вода. Смежные камеры отделены друг от друга биполярными мембранами, представляющими собой плотно соединенные друг с другом катионитовую и анионитовую мембраны. Это предотвращает смешивание катионов и анионов и образование нейтральных солей, как в обычном электродиализе. Сохранение электронейтральности образующихся в смежных камерах растворов обеспечивается ионами Н<sup>+</sup> и ОН<sup>-</sup>, генерируемыми в объеме биполярных мембран при диссоциации воды и переносимыми в соответствующие камеры. Следовательно, в смежных камерах накапливаются два продукта — азотная кислота HNO<sub>3</sub> и смешанная щелочь NaOH и KOH.

Выделения борат-ионов можно достичь, используя химические свойства боратов:

- в щелочной и нейтральной среде кислородосодержащие соединения бора находятся в виде тетрабо-

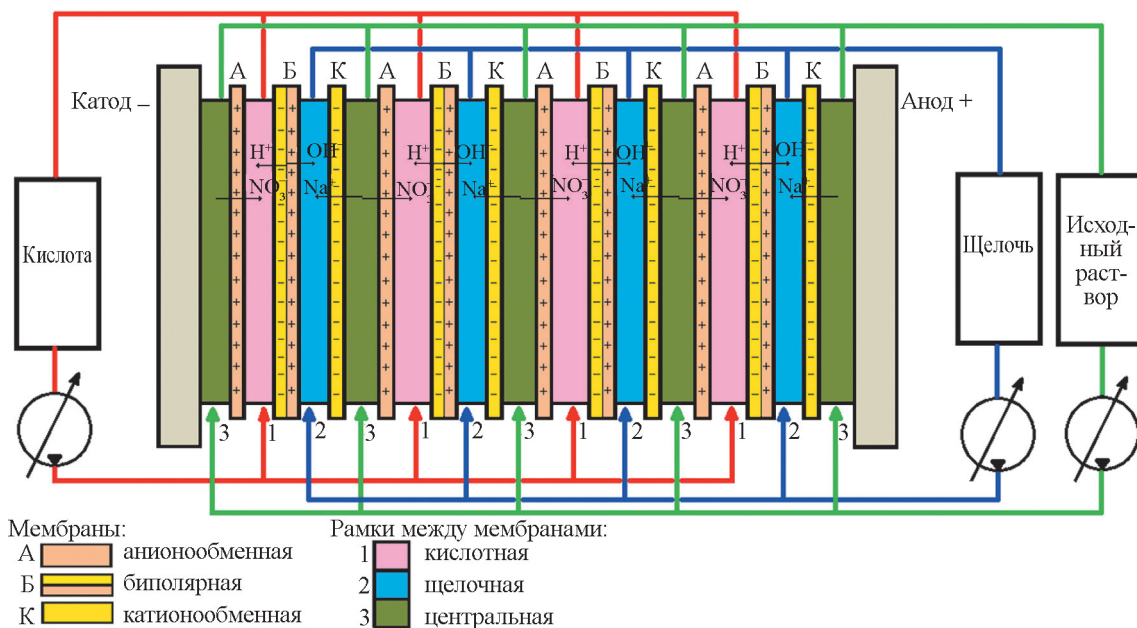


Рис. 2. Схема расположения мембран и распределения потоков в аппарате ЭДБМ

ратов  $B_4O_7^{2-}$ , в нашем случае — в основном в виде буры  $Na_2B_4O_7$ ;

- при подкислении раствора тетрабораты переходят в форму ортоборатов  $Na_3BO_3$ , переход протекает в пределах некоторого интервала pH (рис. 3).

Поскольку в определенном интервале pH диссоциация боратных солей минимальна, можно ожидать, что перенос их через ионообменные мембраны под действием электрического поля будет тормозиться. Таким образом, в растворе после вывода анионов и катионов может оставаться только борсодержащий компонент исходной смеси. Эта гипотеза проверена на экспериментальной установке, технологическая схема которой соответствует рис. 2. Полученные результаты подтверждают возможность разделения слабых и сильных электролитов методом электродиализа, а также возможность получения кислоты и щелочи при электродиализной переработке промышленных солевых стоков.

Подобным способом можно получать растворы азотной кислоты и щелочей необходимой концентрации, а также чистую борную кислоту. Это сняло бы все вопросы обращения с ТРО категории ОНАО за счет их полного исключения.

## Литература

1. **Постановление** Правительства РФ № 1069 от 19.10.2012 «О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериям отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов».

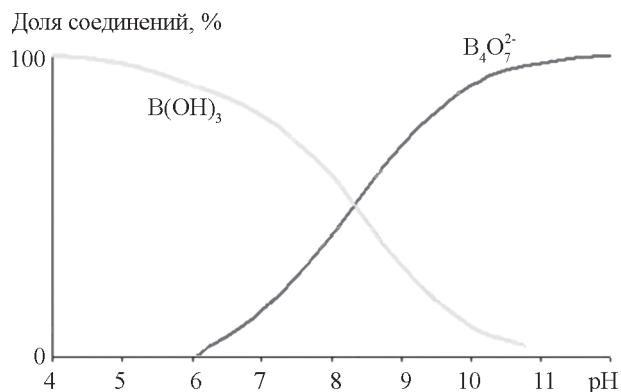


Рис. 3. Состав борных соединений в зависимости от pH [8]

## Заключение

В результате технологического анализа способов упаривания и ионоселективной очистки кубовых остатков и доработки отдельных стадий процессов предложены электродиализный метод разделения многокомпонентного раствора дезактивированного кубового остатка АЭС и использование полученных продуктов на станции.

## References

1. **Postanovlenie** Pravitel'stva RF № 1069 от 19.10.2012 «O Kriteriyakh Otneseniya Tverdykh, Zhidkikh i Gazoobraznykh Otkhodov k Radioaktivnym Otkhodam, Kriteriyam Otneseniya Radioaktivnykh Otkhodov k Osobym Radioaktivnym Otkhodam i k Udalyaemym Radioaktivnym Otkhodam i Kriteriyakh Klassifikatsii Udalyaemykh Radioaktivnykh Otkhodov». (in Russian).



2. **НП-093—14.** Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения.

3. **Решение** НТС № 10 ГК «Росатом» «Экология и радиационная безопасность» по теме «Технологические аспекты обеспечения радиационной и экологической безопасности». П. 3 «Обоснование безопасности захоронения солевого плава, образующегося при переработке ЖРО АЭС с РУ ВВЭР-1000».

4. **Лагунова Ю.О.** Использование озона и перекиси водорода для окислительного разложения органических комплексонов в процессе очистки жидких радиоактивных отходов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: Институт физ. химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 2012.

5. **СП 2.6.1.2612—10.** Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010).

6. **Свитцов А.А., Демкин В.И., Салтыков Б.В.** Электромембранный метод утилизации солевых концентратов // Материалы X Междунар. водно-химического форума. М.: НИУ «МЭИ», 2017. С. 42—48.

7. **Пилат Б.В.** Основы электродиализа. М.: Аввалон, 2004.

8. **Нестеров Д.В.** Синтез новых бор-хелатообразующих лигандов — производных 3-аминопропандиола-1,2: дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург: Изд-во Уральского гос. лесотехнического ун-та, 2018.

2. **NP-093—14.** Kriterii Priemlemosti Radioaktivnykh Otkhodov dlya Zakhoroneniya. (in Russian).

3. **Reshenie** NTS № 10 GK «Rosatom» «Ekologiya i Radiatsionnaya Bezopasnost'» po Teme «Tekhnologicheskie Aspekty Obespecheniya Radiatsionnoy i Ekologicheskoy Bezopasnosti». P. 3 «Obosnovanie Bezopasnosti Zakhoroneniya Solevogo Plava, Obrazuyushchegosya pri Pererabotke ZhRO AES s RU VVER-1000». (in Russian).

4. **Lagunova Yu.O.** Ispol'zovanie Ozona i Perekisi Vodoroda dlya Okislitel'nogo Razlozheniya Organicheskikh Kompleksonov v Protsesse Ochistki Zhidkikh Radioaktivnykh Otkhodov: Avtoref. Dis. ... Kand. Khim. Nauk. M.: Institut Fiz. Khimii i Elektrokhimii im. A.N. Frumkina RAN, 2012. (in Russian).

5. **SP 2.6.1.2612—10.** Osnovnye Sanitarnye Pravila Obespecheniya Radiatsionnoy Bezopasnosti (OSPORB-99/2010). (in Russian).

6. **Svitsov A.A., Demkin V.I., Saltykov B.V.** Elektromembrannyy Metod Utilizatsii Solevykh Kontsentratov. Materialy X Mezhdunar. Vodno-khimicheskogo Forum. M.: NIU «MEI», 2017:42—48. (in Russian).

7. **Pilat B.V.** Osnovy Elektrodializa. M.: Avvalon, 2004. (in Russian).

8. **Nesterov D.V.** Sintez Novykh Bor-khelatoobrazuyushchikh Ligandov—Proizvodnykh 3-Aminopropan-diola-1,2: Dis. ... Kand. Khim. Nauk. Ekaterinburg: Izd-vo Ural'skogo Gos. Lesotekhnicheskogo Un-ta, 2018. (in Russian).

#### Сведения об авторах:

**Свитцов Алексей Александрович** — кандидат технических наук, доцент Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, e-mail: tecoas@yandex.ru

**Ильина Светлана Игоревна** — кандидат технических наук, доцент Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, e-mail: electis@yandex.ru

**Иванов Сергей Васильевич** — кандидат технических наук, доцент кафедры атомных электрических станций НИУ «МЭИ», e-mail: ivanovsv@list.ru

**Салтыков Борис Вадимович** — аспирант кафедры атомных электрических станций НИУ «МЭИ», e-mail: scvebe@mail.ru

#### Information about authors:

**Svitsov Aleksey A.** — Ph.D. (Techn.), Assistant Professor of D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, e-mail: tecoas@yandex.ru

**Ilyina Svetlana I.** — Ph.D. (Techn.), Assistant Professor of D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, e-mail: electis@yandex.ru

**Ivanov Sergey V.** — Ph.D. (Techn.), Assistant Professor of Nuclear Power Plants Dept., NRU MPEI, e-mail: ivanovsv@list.ru

**Saltykov Boris V.** — Ph.D.-student of Nuclear Power Plants Dept., NRU MPEI, e-mail: scvebe@mail.ru

**Конфликт интересов:** авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов

**Conflict of interests:** the authors declare no conflict of interest

**Статья поступила в редакцию:** 22.05.2020

**The article received to the editor:** 22.05.2020