

ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОРСКУЮ ВОДУ

Авраменко В.А.^{1,2}, Железнов В.В.^{1,2}, Майоров В.Ю.^{1,2}, Пузь А.В.^{1,2}, Сокольницкая Т.А.^{1,2}

¹ФГБУН Институт Химии ДВО РАН, Владивосток, Россия, (690022, Владивосток, пр. 100-летия Владивостока, 159), e-mail: tft@ich.dvo.ru

²ФГАОУ ВПО Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия, (690091, Владивосток, ул. Октябрьская, 27)

Проведен анализ основных проблем, возникающих при обращении с жидкими радиоактивными отходами, содержащими морскую воду, указаны источники возникновения таких отходов. В частности, приведен опыт авторов по извлечению долгоживущих радионуклидов цезия и стронция сорбционными методами из высокосолёных ЖРО (солеосодержание – более 1 г/л). Рассмотрены наиболее часто используемые сорбенты для извлечения цезия и их недостатки. Показан пример использования для извлечения стронция сорбционно-реагентного материала В-С-5, который приемлемо работает не только в морской воде, но и в концентрате с солёностью 60г/л. Подтверждено экспериментально, что для этого материала характерен сорбционно-реагентный механизм извлечения стронция из растворов, содержащих сульфат-ионы, как и для изученных ранее материалов на основе аморфного силиката бария. Преимуществом таких систем является высокая селективность по отношению к стронцию в растворах, содержащих кальций.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, стронций, цезий, морская вода, сорбционно-реагентные материалы.

PROBLEMS OF TREATMENT OF LIQUID RADIOACTIVE WASTE CONTAINING SEAWATER

Avramenko V.A.^{1,2}, Zheleznov V.V.^{1,2}, Mayorov V.Yu.^{1,2}, Puz' A.V.^{1,2}, Sokolnitskaya T.A.^{1,2}

¹ Institute of Chemistry, Far Eastern Branch, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russia, (690022, Vladivostok, pr. 100-letiya Vladivostoka, 159), e-mail: tft@ich.dvo.ru

² Far Eastern Federal University, Vladivostok, Russia, (690091, Vladivostok, Oktyabrskaya street, 27)

The analysis of the major problems encountered in management of liquid radioactive waste containing seawater has been considered. The sources of such wastes have been examined. In particular, the authors' experience is concerned with removal of long-lived radionuclides of cesium and strontium by sorption methods from LRW of salinity higher than 1 g / l). The paper describes the most commonly used sorbents for cesium removal and their shortcomings. The example demonstrates application of the sorption-reagent material В-С – 5 in strontium extracting: the material works efficiently not only in seawater but also at the concentrate salinity about 60 g/l. that for this material. The characteristic sorption-reagent mechanism of strontium removal from the solutions containing sulfate ions was experimentally corroborated and found similar to earlier studied amorphous barium silicate. The advantage of these systems consists in high selectivity with respect to strontium in solutions containing calcium.

Keywords: Radioactive wastes, Strontium, Cesium, Sea water, Sorption-reagent materials

Введение

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), содержащие морскую воду, обычно возникают в процессе эксплуатации, ремонта и утилизации транспортных реакторов судов в чрезвычайных ситуациях и в случае нарушения норм и правил обращения с ЖРО. Другая возможность возникновения такого рода отходов – аварии на АЭС, расположенных в прибрежной зоне, как это произошло в 2011 году на АЭС Fukushima-1.

Морская вода – сложный раствор веществ, находящихся в химическом равновесии. Нарушение условий равновесия (изменение рН, концентрации отдельных солей,

температуры) вызывает смещение равновесия, сопровождающееся протеканием тех или иных химических реакций. С точки зрения технологии очистки вод от радионуклидов морская вода является сложным и неудобным объектом, так как смещение химических равновесий, существующих в морской воде, в процессе переработки приводит к перераспределению форм нахождения радионуклидов в растворе и, в свою очередь, осложняет процесс их извлечения. Так, например, при небольшом увеличении рН морской воды возможно образование коллоидных форм гидроксидов магния с захватом радионуклидов ядром коллоидных частиц и соответствующим этому процессу уменьшением коэффициентов распределения, например, между селективными ионообменниками и раствором. Таким же образом при мембранной технологии обессоливания морской воды при повышении концентрации солей вследствие обратного осмоса в концентрате образуются мелкодисперсные осадки сульфатов и карбонатов кальция с захваченными радионуклидами, затрудняя возможность дальнейшей очистки мембранного концентрата.

В Российской Федерации накоплен значительный опыт по обращению с ЖРО, содержащими морскую воду. Данный опыт был приобретен в процессе эксплуатации, ремонта и утилизации кораблей с ядерными энергетическими установками (атомных подводных лодок, надводных кораблей и атомных ледоколов). Авторы данной статьи принимали непосредственное участие в разработке и применении технологий обращения с такими ЖРО на Дальнем востоке России [1].

Сложность переработки ЖРО, содержащих морскую воду, главным образом определяется тремя факторами:

- Солесодержанием ЖРО;
- Радионуклидным составом ЖРО (главный вопрос – имеются ли в составе данных ЖРО трудноизвлекаемые радионуклиды, такие как Sr-90);
- Исходной активностью ЖРО (главные вопросы – какие степени очистки должны быть достигнуты при переработке ЖРО и насколько существенны должны быть меры по обеспечению защиты персонала при обращении с такими ЖРО).

Применение селективных к отдельным радионуклидам сорбентов в значительной мере позволяет решить проблему очистки ЖРО, содержащих большое количество морской воды. Тем более что после достаточно долгого хранения число радионуклидов, от которых необходимо очистить ЖРО мало – в основном это радионуклиды цезия, стронция, кобальта, марганца и трансурановые радионуклиды.

Рассмотрим проблемы сорбционного выделения отдельных радионуклидов из ЖРО, содержащих морскую воду.

Радионуклиды цезия

В настоящее время имеется большой опыт практического извлечения радионуклидов цезия из высокосолёных растворов, связанный как с переработкой высокосолёных ЖРО АЭС, так и с переработкой ЖРО, содержащих морскую воду, на объектах флота. Главным образом этот опыт связан с применением ферроцианидных сорбентов, обладающих наибольшей селективностью к радионуклидам цезия на фоне больших концентраций ионов натрия и калия. Различного рода цеолиты и цеолитоподобные сорбенты, к сожалению, обладают значительно меньшими коэффициентами разделения в морской воде и не могут обеспечить глубокую очистку морской воды от радионуклидов цезия. Несколько лучшие параметры очистки наблюдаются для кристаллических силикотитанатов (IE-911 и другие коммерческие продукты) [9]. Применение таких материалов для одностадийной очистки морской воды от радионуклидов цезия возможно при не слишком большой исходной активности ЖРО.

В последнее время все большее значение стали иметь селективные фенол- и резорцинформальдегидные смолы [7], имеющие высокую селективность к радионуклидам цезия в области больших значений рН. Существенным преимуществом данных материалов является то, что сорбция радионуклидов цезия на них обратима и десорбцию можно легко осуществить снижением рН регенерирующего раствора. Возможность регенерации фенол- и резорцинформальдегидных смол позволяет создавать технологические схемы, не связанные с накоплением больших доз на твердых материалах и последующими ограничениями на обращение с ними. Однако для ЖРО, содержащих морскую воду, использование таких селективных смол ограничено из-за того, что при достижении высоких значений рН, необходимых для применения смол, в морской воде выпадает осадок гидроксида магния, обращение с которым лишает смысла соответствующую переработку ЖРО.

Радионуклиды стронция

До настоящего времени удаление стронция из растворов с высоким содержанием солей жесткости не может считаться решенной проблемой. Действительно, коэффициенты селективности стронций – кальций для подавляющего большинства селективных сорбентов составляют величины от 1 до 10. Такая низкая селективность не обеспечивает высоких коэффициентов очистки от стронция растворов с высоким содержанием солей жесткости.

Наиболее перспективными в настоящее время считаются кристаллические силикотитанаты, получаемые методом гидротермального синтеза, и их различные модификации [9]. Данные материалы обладают большой емкостью по отношению к кальцию и стронцию и могут быть использованы для очистки ЖРО, содержащих морскую воду в небольших количествах.

В [2] для решения проблемы удаления стронция из морской воды использовали сорбционно-реагентные системы на основе аморфного силиката бария. Само понятие сорбционно-реагентных систем связано с протеканием химических реакций в ионообменных системах

(Chemical Reaction Ion Exchange). Такие системы достаточно хорошо изучены (см. например, обзор [8]). В общем случае системы, в которых имеет место ионный обмен, необменная сорбция, соосаждение вещества на осадке, образующемся на поверхности и (или) в пористой среде, и (или) в объеме раствора, можно назвать сорбционно-реагентными системами (СРС), так как разделение всех процессов – обмена, сорбции и соосаждения – представляет весьма сложную задачу. Наиболее изученной (в том числе и авторами) сорбционно-реагентной системой является аморфный силикат бария, имеющий практическое применение для очистки морской воды от радионуклидов стронция [2]. Аморфный силикат бария получается в результате золь-гель перехода индуцированного введением ионов бария в раствор силиката натрия. Образующиеся высокопористые матрицы содержат большое количество обменных ионов бария, способных образовывать нерастворимые осадки сульфата бария с сульфат-анионами, содержащимися в очищаемых растворах (морской воде). Изменение условий золь-гель перехода и введение в золь модифицирующих добавок позволяет варьировать свойства получаемых матриц. Совокупность реакций, протекающих между раствором, содержащим сульфат ионы, и аморфным силикатом бария включает ионный обмен стронция и бария, вводимого при синтезе в селективную матрицу; образование нерастворимого силиката стронция на поверхности сорбента; образование слабостворимого осадка сульфата бария с сульфат ионом, присутствующим в растворе или специально вводимым в раствор, с обменом на стронций; соосаждение стронция и бария с образованием смешанного осадка; и протекающий в присутствии сульфата гидролиз силиката бария.

Протекание реакции образования осадка доказывают результаты КР-спектроскопии полученных образцов СРМ (в частности, В-С-5) после сорбции стронция из сульфатсодержащего раствора. В КР-спектре наблюдаются рефлекссы, соответствующие сульфату (рис.1).

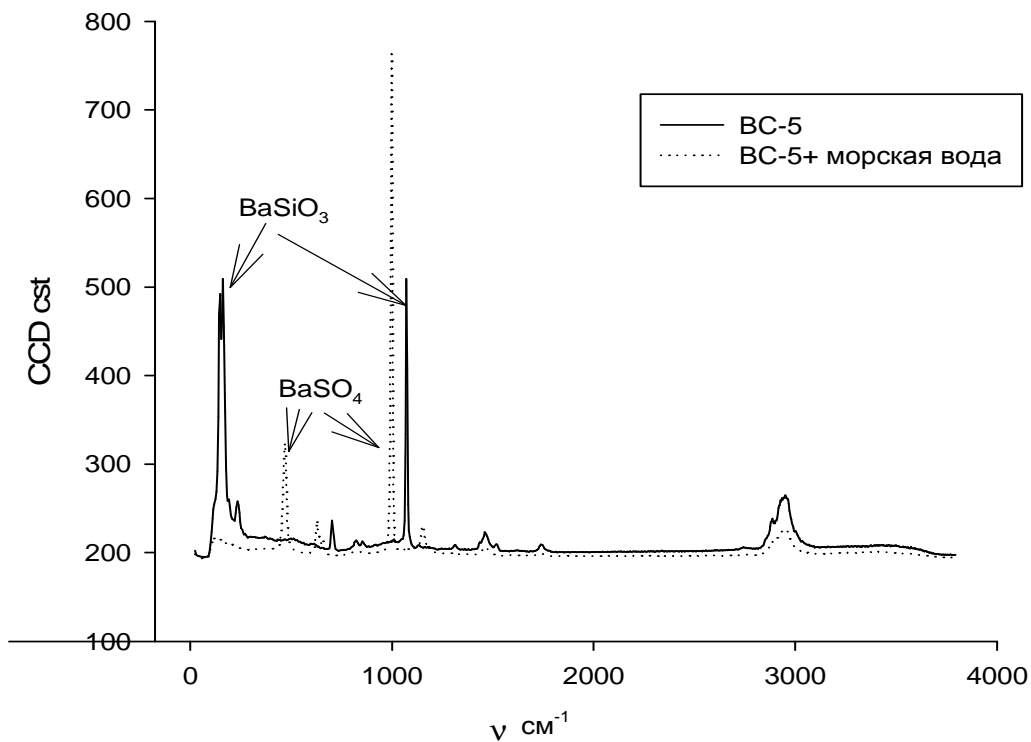


Рис.1. Спектры КР образцов сорбента В-С-5 до и после выдержки в морской воде. Отнесение сигналов в соответствии с [5].

Изменение пористой структуры материала при сорбции из сульфатных растворов видно из результатов ртутной порометрии (рис.2) и сканирующей электронной микроскопии (рис.3).

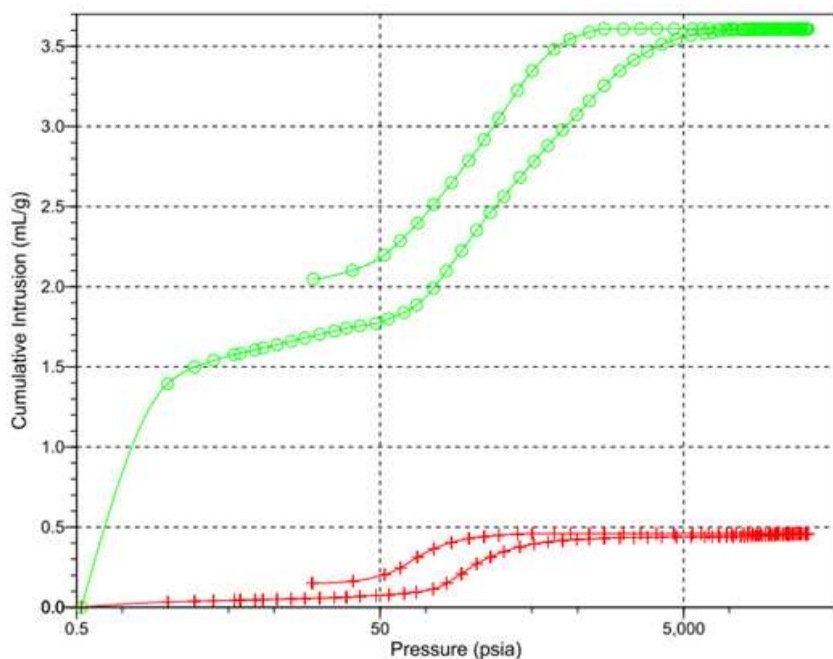


Рис.2. Ртутные порограммы сорбента В-С-5 до (о) и после (+) сорбции из морской воды

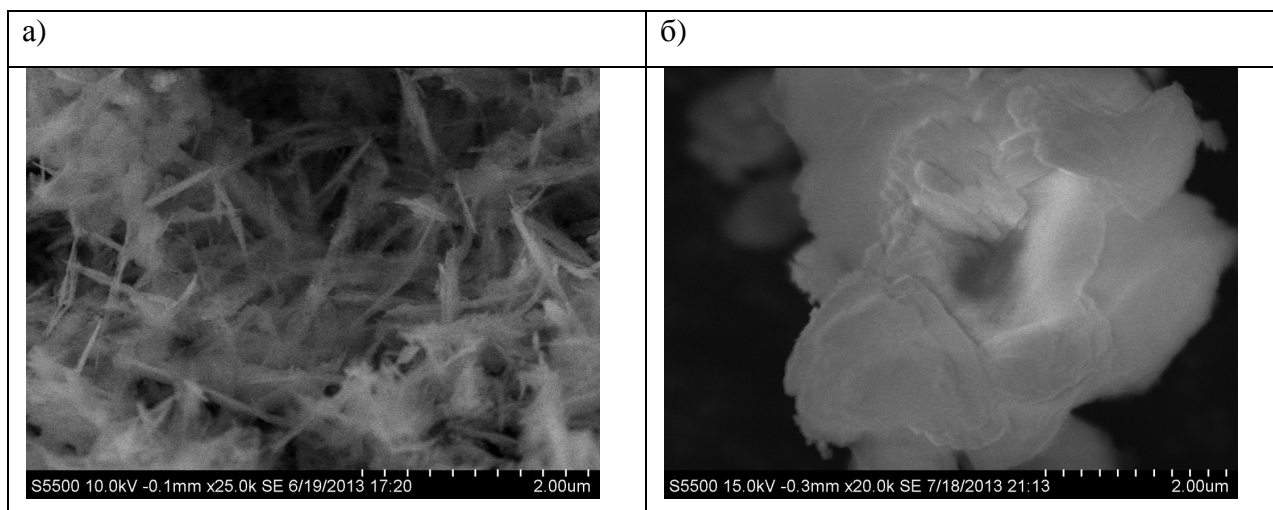


Рис.3. СЭМ-изображения сорбента В-С-5 до (а) и после (б) сорбции стронция из морской воды

Реакция силиката бария с сульфат-ионами раствора приводит к увеличению селективности извлечения стронция в присутствии ионов кальция. Более подробно процесс образования осадков в пористой среде силиката описан в [4].

Сравнение эффективности сорбции в случае образования осадка во внутрипоровом пространстве (пористый силикат бария) по сравнению со случаем, когда осадок образуется на внешней поверхности зерна (сильноштитая ионообменная смола в бариевой форме) приведено на рис.4. Там же приведены коэффициенты распределения стронция в морской воде на силикотитанате натрия, взятые из [10].

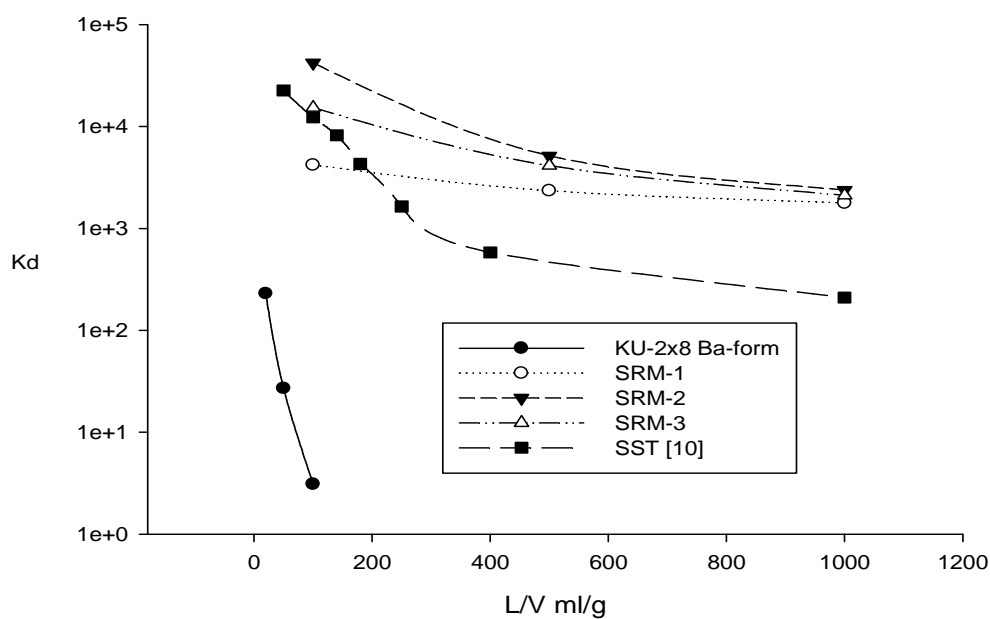


Рис.4. Зависимость коэффициентов распределения от соотношения жидкая/твердая фаза для сорбции стронция из морской воды различными материалами.

Видно, что сорбция стронция на силикотитанате натрия в значительной мере определяется емкостью силикотитаната. И в том случае когда соотношение объема очищаемой морской воды к массе силикотитаната достаточно большое, эффективность сорбции стронция низка. В то же время для сорбционно-реагентных материалов на основе силиката бария нет такой драматической зависимости и появляется возможность очистки от радионуклидов стронция не только морской воды, но и ее концентратов, например, образовавшихся в результате очистки морской воды обратным осмосом.

На рис.5 приведены данные по сорбции стронция в динамическом режиме на образцах СРМ (В-С-5) при различном разбавлении и концентрировании морской воды.

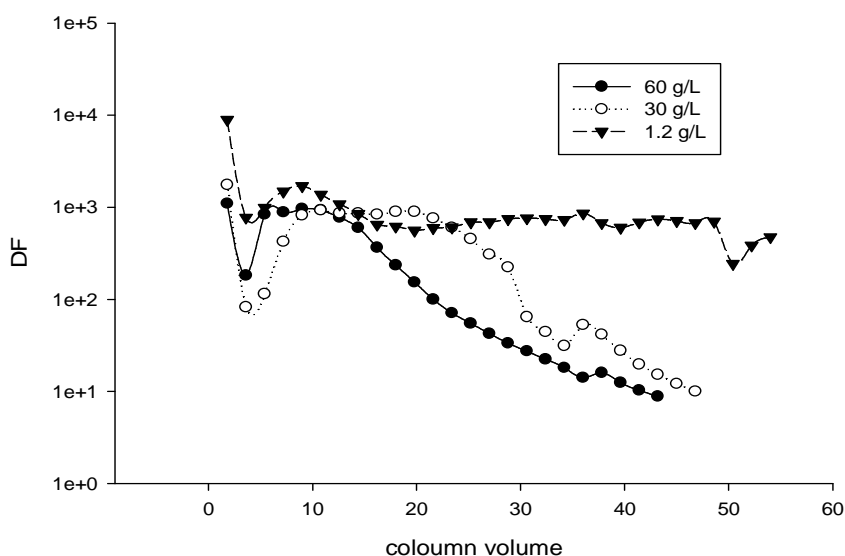


Рис.5. Динамика сорбции радионуклидов стронция из морской воды: 60 г/л – морская вода, упаренная до солесодержания 60 г/л; 30 г/л – исходная морская вода; 1.2 г/л – морская вода, разбавленная в 25 раз.

Из рисунка видно, что наиболее эффективное использование СРМ в практике – очистка концентратов морской воды от радионуклидов стронция. Такая задача стоит при переработке ЖРО на АЭС Фукусима, где обратно-осмотические концентраты являются основным проблемным последствием катастрофы 2011 года [6]

Заключение

Опыт промышленной переработки высокосолёных ЖРО, в том числе и концентратов установки обратного осмоса на предприятии ДВЦ «ДальРАО» в 2000-2012 с помощью самых разных технологических схем, позволяет считать, что наиболее успешным для такой переработки является технология селективной сорбции. Используемая в настоящее время сорбционная технология переработки вод сложного химического состава, включая морскую воду, позволяет очищать среднеактивные ЖРО с активностью до 10^7 Бк/л до норм РФ, позволяющих сбрасывать очищенные воды в акваторию (менее 10^2 Бк/л по радионуклиду

^{90}Sr , менее 10^2 Бк/л по ^{137}Cs , менее 10^2 Бк/л по ^{60}Co , менее 0.1 Бк/л по основным трансураниевым элементам). При этом используются ферроцианидные сорбенты и сорбционно-реагентные материалы, производимые «ДальРАО» по технологии, разработанной в Институте химии ДВО РАН [3]

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и образования РФ, контракт № 02.G25.31.0035-225 от 12.02.2013 между ОАО «Дальневосточный завод «Звезда» и Министерством науки и образования РФ.

Список литературы

1. Авраменко В.А., и др. Проблема жидких радиоактивных отходов (ЖРО) на Дальнем Востоке России // Вестник ДВО РАН. – 2000. - № 5. – С.64-71.
2. Авраменко В.А., и др. Сорбционно-реагентные материалы для переработки жидких радиоактивных отходов. // Вестник ДВО РАН. – 2002. - №3. – С.7-21.
3. Авраменко В.А., Железнов В.В., Сергиенко В.И., Лысенко Н.И. Технологический комплекс для производства сорбционно-реагентных материалов. // Патент на полезную модель №48814 / 10.11.2005г.
4. Сокольницкая Т.А., и др. Образование осадка при поглощении стронция сорбционно-реагентными материалами // Ж. физ. Химии. – 2004. – Т.78. - №3. – С.497-502.
5. Burgio L., Clark R. Library of FT-Raman spectra of pigments, minerals, pigment media and varnishes, and supplement to existing library of Raman spectra of pigments with visible excitation // Spectrochimica Acta – 2001. - Part A, N57 – P.1491–1521.
6. Dalrymple W., The ultimate water treatment system // Nuclear Engineering International. – 2012. - July issue - P. 18-20.
7. Hassan N.M., Adu-Wusu K., Marra J.C. Resorcinol-formaldehyde adsorption of cesium from Hanford waste solutions // J. Radioanalytical and Nuclear Chem. – 2005. - Vol.262, N.3. – P.579-586
8. Janauer G.E., Gibbons R.E., Bernier W.E. A systematic approach to reactive ion exchange // In: "Ion exchange and Solvent Extr. vol.9". – N.Y.: Basel, 1985. – P. 53-173.
9. Nenoff T.M., Krumhansl J.L. Cs⁺ Removal from Seawater by Commercially Available Molecular Sieves. // Solvent Extraction and Ion Exchange – 2012. - V. 30, N1. – P.33-40.
10. Solbra N., Allison S., Waite S., Mihalovsky A., Bortun L., Clearfield A. Cesium and Strontium Ion Exchange on the Framework Titanium Silicate $\text{M}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (M = H, Na). // Environ. Sci. Technol. – 2001. - N35. – P. 626-629.

Рецензенты:

Медков М.А., д.х.н., зав. лабораторией переработки минерального сырья Института химии ДВО РАН, г.Владивосток.

Гордиенко П.С., д.т.н., зав лабораторией защитных покрытий и морской коррозии Института химии ДВО РАН, г. Владивосток.