

УДК 621.039.7

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРАКТИКЕ ОБРАЩЕНИЯ С «ПРОБЛЕМНЫМИ» ЖРО В ДАЛЬНЕВОСТОЧНОМ РЕГИОНЕ КАК ПЕРСПЕКТИВА ДЛЯ «ФУКУСИМА-1»

¹Авраменко В.А., ¹Железнов В.В., ¹Папынов Е.К.,²Баранникова А.О., ¹Сокольницкая Т.А.¹ФГБУН «Институт химии ДВО РАН», Владивосток, e-mail: ttt@ich.dvo.ru;²НОЦ Морских международных исследований, Морской государственный университет им. адм. Г.И. Невельского, Владивосток

В работе проведен анализ многолетнего опыта работы в области обращения с жидкими радиоактивными отходами, содержащими морскую воду («проблемными»), которые являются наследием Тихоокеанского флота (ТОФ) России и оказывают серьезную нагрузку на Дальневосточный регион. Описана специфика извлечения наиболее опасных радионуклидов ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co, ⁵⁴Mn и др. из морской воды сорбционными методами. Указаны перспективы использования сорбентов и сорбционно-реагентных материалов, разрабатываемых ведущими учеными Дальнего Востока, для очистки «проблемных» ЖРО, в том числе приведены сравнительные показатели эффективности данных сорбентов, по отношению к известным мировым аналогам. Отражена информация о достижениях в решении ряда технологических задач по переработке ЖРО, содержащих морскую воду и хранящихся на конкретных объектах ТОФ. Представлены некоторые технологические схемы промышленной переработки «проблемных» ЖРО, успешно реализуемые на крупных объектах Дальнего Востока России.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), радионуклиды, сорбенты

THE MODERN TECHNOLOGIES IN THE PRACTICE FOR THE TREATMENT OF «PROBLEM» OF LRW IN THE FAR EAST AS A PROSPECT FOR «FUKUSIMA-1»

¹Avramenko V.A., ¹Zheleznov V.V., ¹Papynov E.K., ²Barannikova A.O., ¹Sokolnitskaya T.A.¹Institute of Chemistry Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences, Vladivostok, e-mail: ttt@ich.dvo.ru;²Center for Maritime International Studies, Maritime State University named after adm. G.I. Nevelskoy, Vladivostok

Analysis of long-term experience in the field of processing of liquid radioactive wastes (LRW), containing seawater (“challenging”), is carried out in this work. Studied LRW are the legacy of Navy Pacific Fleet (NPF) and cause significant influence on the Far East Region. Specifics of removal of the most hazardous radionuclides ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co, ⁵⁴Mn and oth., from seawater is described. The perspectives of applying sorbents and sorption reactive materials, being developed by the leading scientists of Far East, for the purification of «challenging» LRW are described. Also, the comparison of presented sorbents and world known counterparts is made with respect to performance. Information is given about solutions of a number of technological problems connected with processing of LRW, which are kept on the objects of NPF and contain seawater. Some technological schemes of industrial treatment of “challenging” LRW are presented, which are successfully realized on the big objects of Russia Far East.

Keywords: liquid radioactive wastes (LRW), radionuclides, sorbents

В апреле 2011 г. произошла авария на атомной электростанции «Фукусима-1», последствия которой поставили все мировое сообщество в тупик, несмотря на высокий уровень возможностей современных технологий по предотвращению и ликвидации чрезвычайных ситуаций, связанных с радиационным загрязнением.

В результате аварии произошёл выброс, содержащий более тридцати радиоизотопов, в том числе радиоактивных цезия и стронция, и загрязнение радионуклидами грунтовых вод. Ежедневно на АЭС «Фукусима-1» образуется около 300 т воды, загрязнённой радиоактивными веществами. Есть два пути решения данной проблемы – хранить

воду в специальных танкерах в течение более 100 лет или сбрасывать воду в океан после очистки от радионуклидов. Так как место для монтажа новых резервуаров для радиоактивной воды крайне ограничено, в Японии предпочли второй вариант. Для извлечения радионуклидов были последовательно введены семь линий системы очистки от множественных радиоактивных элементов (ALPS), две линии сорбции цезия, а также две линии очистки от стронция, которые в совокупности позволяют вести очистку от 62 видов радионуклидов. Однако ALPS не позволяют отфильтровать или нейтрализовать испускающий бета-излучение тритий, который в результате остается

в воде и после обработки. И из-за обнаруживающихся неполадок в системе очистки ТЕРСО вынуждена периодически останавливать ее работу.

Другую, пожалуй, более серьезную проблему представляют радиоактивные отходы, попавшие в морскую воду, которую японские специалисты были вынуждены применять в первые дни после аварии для охлаждения реакторных блоков и бассейнов выдержки отработанного топлива. По оценкам экспертов, ежегодно в прилегающую к «Фукусиме-1» морскую акваторию попадает более 400 т радиоактивных грунтовых вод. Высокая опасность, без всякого преувеличения, такого типа «проблемных» жидких радиоактивных отходов (ЖРО) обусловлена в первую очередь особенностью их сложного физико-химического состава, который усугубляется высоким содержанием. Ввиду того, что морская вода представляет собой сложную систему из смеси растворенных веществ, находящихся в химическом равновесии [18], то при нарушении условий равновесия (изменение pH, концентрации отдельных солей, температуры) происходит протекание тех или иных конкурирующих (технологически нежелательных) химических реакций. В случае очистки морской воды от радиоактивности смещение химических равновесий неизбежно, и в этом случае в процессе переработки происходит перераспределение форм нахождения радионуклидов в растворе, что, в свою очередь, осложняет процесс их извлечения. Так, например, при небольшом увеличении pH 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 морской воды, в концентрате образуются мелкодисперсные осадки сульфатов и карбонатов кальция с захваченными радионуклидами, затрудняя возможность дальнейшей очистки мембранного концентрата. Следует отметить, что аналогичные проблемы характерны для всех известных в мире и широко применяемых на практике методов очистки ЖРО: дистилляции, обратного осмоса, ионного обмена, осаждения и др., так как разрабатывались они применительно к пресным водам низко-

го содержания. В этой связи в мировой практике отсутствуют готовые технологии, обеспечивающие полное (99,99%) извлечение радионуклидов из сложных рассолов.

Несмотря на это, Россия является лидером по накоплению колоссального опыта в области обращения с ЖРО, содержащими морскую воду. В первую очередь это связано с уникальным географическим положением вблизи морских акваторий и масштабным военно-оборонным промышленным комплексом страны, что явилось причиной обострения экологической ситуации ряда регионов. Основанием для этого послужил ряд следующих факторов: эксплуатация, ремонт и утилизация кораблей с ядерными энергетическими установками (атомные подводные лодки (АПЛ), надводные корабли и атомные ледоколы). В ходе указанных мероприятий образуется значительное количество радиоактивных отходов (РАО), различающихся агрегатным состоянием и активностью. Так, в среднем для одного реактора образуется до 400 м³ жидких и твердых РАО, с объемной активностью 10⁻⁸–10⁻⁴ Ки/л (3,7·10²–3,7·10⁶ Бк/л). При выводе из эксплуатации одной АПЛ образуется около 400 м³ низкоактивных ЖРО (в случае нештатного состояния реакторной зоны – среднеактивных). Также необходимо учитывать количество отходов, которые могут образоваться в случае нештатных ситуаций (аварий). Как показывает практика, их объем может составить 400–500 м³, иногда 1000 м³ и более, с объемной активностью 1·10⁻² Ки/л (3,7·10⁸ Бк/л), а при крупных авариях до 4000 м³ ЖРО с суммарной активностью в 10–100 раз превышающей таковую для всех жидких отходов при безаварийной эксплуатации атомных подводных лодок. В среднем общий объем ЖРО от деятельности кораблей с ЯЭУ составляет от 5000 до 14000 м³/год (без учета вод санпропускников и спецпрачечных) [8].

Ввиду значительной масштабности Тихоокеанского флота (ТОФ) ситуация с накоплением ЖРО на Дальнем Востоке России была сильно осложнена [6]. Особенно остро вопрос встал после подписания программного документа «Повестка дня XXI века» на конференции ООН по окружающей среде в Рио-де-Жанейро в 1992 г., где Россия приняла на себя обязательства по полному запрету сброса радиоактивных веществ в море. Очевидно, что данное решение, без предварительной подготовки технологий обращения с низкоактивными (НАО) и среднеактивными (САО) ЖРО, еще серьезней

обострило экологическую обстановку в регионе. Так, например, береговые и плавучие емкости общим объемом свыше 5000 м³, расположенные в Приморском крае на территории береговой технической базы ТОФ в бухте Сысоева (в 2000 г. передана ДВЦ «ДальРАО» – филиал ФГУП «РосРАО») и предназначенные для временного хранения ЖРО перед их сбросом в Японское море, были переполнены в короткий срок. Одной из причин стал отложенный запуск установки по переработке САО и высокоактивных отходов (ВАО) на специализированном судне ТНТ «Пинега». А аварийные меры по переработке ЖРО, с использованием обратнo-осмотических установок «Поток» (ОО «ЭКО-АТОМ», г. Санкт-Петербург), принятые командованием ТОФ, решали проблему лишь частично. Установки обеспечивали небольшое сокращение объемов ЖРО за счет дистилляции, при этом в остатках происходило увеличение как солесодержания, так и концентрации радионуклидов. Технологический процесс после концентрирования солей не был завершeн иммобилизацией радионуклидов в твердые матрицы. Эти кубовые остатки и основная часть ЖРО передавались на хранение в сооружения ТОФ в б. Сысоева [2], вплоть до ввода в эксплуатацию специализированного судна по переработке ЖРО ПЗО-500 «Ландыш» на ДВЗ «Звезда» в 2002 г. Но и эта установка, основанная на мембранных технологиях с выпариванием солевых концентратов и их последующим цементированием, не способна была решить проблему накопления ЖРО окончательно, несмотря на то, что ее мощности были рассчитаны на переработку 7000 м³ ЖРО в год. Сложность заключалась в ограничениях по химическому составу отходов (соленость) и удельной активности (не более $1 \cdot 10^5$ Бк/л), отсутствии мобильности установок и большом расходе жидкого топлива. Таким образом, низкая производительность установок очистки РАО и отсутствие экспериментального опыта в этих работах обусловили опережение темпов накопления отходов по сравнению с темпами их переработки [22, 23]. Это привело к тому, что объемы накопленных ЖРО в Дальневосточном регионе достигли критического уровня, что требовало немедленных эффективных решений.

В этой связи начиная с 1993 г., к активному поиску различных подходов в обращении с ЖРО, в том числе содержащих морскую воду, были привлечены дальневосточные ученые, специалисты в обла-

сти сорбционных технологий Института химии Дальневосточного отделения РАН (г. Владивосток). Основной задачей, поставленной перед ними, явилась разработка комплексного подхода к обращению с РАО и отработанным ядерным топливом (ОЯТ). Задача включала очистку ЖРО от долгоживущих радионуклидов с получением ТРО долговременного хранения и очищенных вод, с остаточным содержанием радионуклидов ниже уровней вмешательства, допускающим их безопасный слив в окружающую среду. При этом необходимо было учитывать экономическую целесообразность выбираемого подхода, так как стоимость долговременного хранения единицы объема ТРО многократно больше стоимости переработки единицы объема ЖРО. Следовательно, необходимо было добиться максимально надежной иммобилизации ЖРО в минимальных объемах ТРО, передаваемых на долговременное хранение.

Первоначальный экспериментальный опыт при работе с «проблемными» ЖРО сводился к накоплению фундаментальных знаний о характеристиках такого рода отходов, определению специфики применения традиционных методов для их очистки и выявлению принципиальных проблем, возникающих при переработке. В ходе работы было установлено, что сложность очистки ЖРО, содержащих морскую воду, главным образом определяется тремя факторами: солесодержанием (то есть какое количество морской воды с солесодержанием около 30 г/л содержит данный тип ЖРО); радионуклидным составом (главный вопрос – имеются ли в составе данного типа отходов трудноизвлекаемые радионуклиды, такие как ⁹⁰Sr); исходной удельной активностью (какие степени очистки должны быть достигнуты и насколько существенны должны быть меры по обеспечению защиты персонала при обращении с данным типом отходов). Было установлено, что радионуклидный состав ЖРО, находящихся на хранении в Дальневосточном регионе, не отличается разнообразием. Это связано с тем, что накопленные в результате эксплуатации и утилизации АПЛ отходы прошли длительную выдержку, в них отсутствуют короткоживущие радионуклиды. Основную часть составляют продукты деления урана и нейтронной активации конструкционных материалов. В наибольшей степени присутствуют радионуклиды ¹³⁴Cs, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ⁶⁰Co, ⁵⁴Mn и др. Также в ряде случаев некоторый

вклад в общую активность ЖРО вносит уран (^{233}U , ^{235}U , ^{238}U). Было определено, что при достаточно малом количестве морской воды в ЖРО (десять и менее процентов) возможно применение обычных методов очистки, таких как дистилляция и ионный обмен. При этом общее уменьшение объемов таких ЖРО может достигать десятков раз. В некоторых случаях этого уменьшения достаточно для решения проблемы обращения с ЖРО. Применение обратного осмоса для разбавленных растворов также перспективно, но при условии решения проблемы обращения с растворами концентратов обратного осмоса. Для ЖРО, содержащих более 50 % морской воды, применение обычных методов обращения с ЖРО становится проблематичным. Это связано с выпадением нерастворимых осадков сульфатов и карбонатов при концентрировании морской воды выпариванием. При очистке морской воды ионным обменом проблемы возникают из-за малой емкости неселективных ионообменных смол.

В этой связи, по итогам первоначальных исследований, ученые ИХ ДВО РАН установили, что наиболее конструктивным подходом применительно к переработке «проблемных» ЖРО, содержащих морскую воду, является применение сорбционных технологий, и предложили ряд решений, которые в значительной мере позволяют достичь необходимых результатов [14, 3, 24, 15]. Так, сорбция радионуклидов на селективных сорбентах упрощает технологический цикл глубокой переработки ЖРО, при этом коэффициенты редукиции РАО могут достигать нескольких тысяч единиц. Дополнительным преимуществом является то, что после достаточно долгого хранения ЖРО число радионуклидов подлежащих извлечению из них, невелико, в основном это радионуклиды цезия, стронция, кобальта, марганца и трансураниевые элементы, извлечение которых требует индивидуального подхода. Указанные радионуклиды являются наиболее проблематичными при обращении с ЖРО, так как относятся к высокоэнергетическим, с высокой удельной активностью, а также длительным периодом полураспада, и в случае их кондиционирования они способны сильно разогревать компаунды, тем самым нарушая целостность и срок службы ТРО [9]. Сорбционное извлечение данных радионуклидов явилось очередной высокоприоритетной и непростой задачей для коллектива ИХ ДВО РАН, ввиду значительной зависимости селективности тех или иных

сорбентов от химического состава ЖРО. Присутствие отдельных мешающих примесей в ЖРО, в том числе наличие в морской воде конкурирующих с радионуклидами одно- и двухвалентных катионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , многократно снижает селективность сорбентов и в некоторых случаях делает очистку практически невозможной. В ходе детального изучения особенностей селективного извлечения отдельных радионуклидов из ЖРО, содержащих морскую воду, с использованием различного типа сорбентов, дальневосточные ученые смогли выявить ряд нижеперечисленных проблем с целью общего понимания ситуации [4].

Радионуклиды цезия. В этом случае основные исследования связаны с применением ферроцианидных сорбентов, обладающих наибольшей селективностью к радионуклидам цезия на фоне больших концентраций ионов натрия и калия [16, 26]. В ходе сравнительных исследований было обнаружено, что ферроцианиды показывают более высокие коэффициенты разделения радионуклидов в морской воде и способны обеспечивать глубокую очистку рассолов от цезия, по сравнению с различного типа цеолитами и кристаллическими силикотитанатами (IE-911 и др. коммерческие продукты) [26, 21, 25]. Применение таких материалов для одностадийной очистки морской воды от радионуклидов цезия возможно, но только при не слишком большой активности ЖРО, содержащих морскую воду. Тем не менее разнообразные цеолиты и цеолитоподобные сорбенты могут использоваться в различных технологических операциях для снижения активности высокосолёных растворов. Также применение находят селективные фенол- и резорцинформальдегидные смолы [20], имеющие высокую селективность к радионуклидам цезия в области больших значений pH. Существенным преимуществом данных материалов является то, что сорбция радионуклидов цезия на них обратима и десорбцию можно легко осуществить резким снижением pH регенерирующего раствора. Возможность регенерации фенол- и резорцинформальдегидных смол позволяет создавать технологические схемы, несвязанные с накоплением больших доз на твердых материалах и последующими ограничениями на обращение с ними. Более подробно о применении резорцинформальдегидных смол для извлечения радионуклидов цезия из морской воды будет изложено далее при описании применения композитных материалов для извлечения радионуклидов стронция.

Радионуклиды стронция. Удаление стронция из растворов с высоким содержанием солей жесткости до сих пор не может считаться до конца решенной проблемой. Действительно, коэффициенты селективности стронций – кальций для подавляющего большинства селективных сорбентов составляют величины от 1 до 10. Такая низкая селективность не обеспечивает высокой очистки от стронция в растворах с высоким содержанием солей жесткости. Кроме того, в морской воде существует ряд равновесий между сульфат- и бикарбонат-ионами и ионами щелочноземельных металлов, включая радионуклиды стронция, осложняющих ионообменное равновесие ионит-раствора. Наиболее перспективными в настоящее время считаются кристаллические силикотитанаты, получаемые методом гидротермального синтеза и их различные модификации [21]. Данные материалы обладают большой емкостью по отношению к кальцию и стронцию и могут быть использованы для очистки ЖРО, содержащих морскую воду. Тем не менее достаточно невысокие коэффициенты селективности стронций – кальций не позволяют использовать силикотитанаты для очистки ЖРО, содержащих большое количество морской воды [25].

Решение проблемы удаления стронция из морской воды было найдено учеными ИХ ДВО РАН [1], где ими были предложены сорбционно-реагентные системы (СРС) на основе аморфного силиката бария. Селективность таких материалов на порядки выше селективности обычных кристаллических сорбентов и позволяет решать круг задач, недоступных обычным сорбционным и ионообменным технологиям. Само понятие сорбционно-реагентных систем связано с протеканием химических реакций в ионообменных системах (Chemical Reaction Ion Exchange) [19]. 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. Примером таких систем, пригодных для сорбции стронция, является манганат бария в растворе, содержащем сульфат-ионы, в котором протекает химическая реакция осаждения сульфата бария. Такая система изучена в [10]. Также сорбционно-реагентную систему представляет

активированный уголь в растворе, содержащем перманганат-ионы, реагирующие с поверхностью активированного угля с образованием гидратированной двуокиси марганца, эффективно сорбирующей радионуклиды переходных металлов, в том числе, и радионуклиды кобальта и марганца из морской воды [13]. Наиболее изученной сорбционно-реагентной системой является аморфный силикат бария, имеющий практическое применение для очистки морской воды от радионуклидов стронция [1]. Высокопористые силикат-бариевые матрицы содержат большое количество обменных ионов бария, способных образовывать нерастворимые осадки сульфата бария с сульфат-анионами, содержащимися в очищаемых растворах (морской воде). Сорбция стронция в СРС обуславливается двумя процессами – ионным обменом на матрице и соосаждением на осадке. Реакция силиката бария с сульфат-ионами раствора приводит к значительному изменению селективности извлечения стронция из растворов содержащих ионы кальция за счет протекания реакций образования осадков сульфата бария – стронция. При этом коэффициент распределения стронция резко возрастает с увеличением концентрации сульфат-ионов выше некоторого критического значения, индивидуального для каждой СРС. Более подробно процесс образования осадков в пористой среде силиката описан в [12].

Аналогичные СРС были также разработаны для ионообменных ксерогелей гидроксидов титана и циркония, содержащих двухвалентные ионы, реагирующие с карбонат-, сульфид-, оксалат-ионами в растворе. Сорбционные характеристики таких СРС приведены в табл. 1. Там же представлены соответствующие характеристики для некоторых отечественных и зарубежных сорбентов, селективных к радионуклидам стронция. Видно, что СРС имеют значительное преимущество в эффективности сорбции по сравнению с обычными селективными сорбентами.

Несмотря на высокую эффективность СРС, не только по отношению к извлечению стронция, ее разработчики выявили один недостаток – силикат бария характеризуется низкой гидромеханической прочностью, при использовании его в качестве набивки фильтрующих устройств. Однако решение проблемы было найдено ими в получении композитного материала, в котором активный компонент (силикат бария) переводится в гранулированную форму

Таблица 1

Коэффициент распределения K_d (Sr) и коэффициент селективности K_s (Sr-Ca) для некоторых СРС и селективных сорбентов при сорбции стронция из морской воды

Марка СРС / сорбента (производитель сорбента)	Матрица / обменный катион (природа сорбента)	Реагирующий ион	K_d	K_s
SSW (ИХ ДВО РАН)	силикат / Ва	SO_4^{2-}	4143	15,7
SSW-X (ИХ ДВО РАН)	силикат / Ва	SO_4^{2-}	12600	74,2
TiBa (ИХ ДВО РАН)	титанат / Ва	SO_4^{2-}	4000	15
ZrBaIV (ИХ ДВО РАН)	цирконат / Ва	SO_4^{2-}	7333	30,4
SiZn (ИХ ДВО РАН)	силикат / Zn	S^{2-}	2333	1,5
SiCd (ИХ ДВО РАН)	силикат / Cd	S^{2-}	1000	1
SiCo (ИХ ДВО РАН)	силикат / Со	$C_2O_4^{2-}$	1500	1,2
ДМТ (ИФХ РАН)	Диоксид марганца	–	125	1,6
IE-911 (UOP, Mt.Laurel)	Силикотитанат	–	70	1,9
TiE-96 (UOP, Mt.Laurel)	Силикотитанат	–	11	1,2
Титанат натрия (Allied Signal, Des Plaines, IL)	Кристаллический титанат натрия	–	70	1,7
Duolite C-467 (Rohm&Haas)	Ионообменная смола	–	7	1,2

с использованием соответствующих связующих материалов. В работе [7] представлен пример такой композитной формы, где в качестве связующего предлагается применять резорцинформальдегидные смолы (РФ-смолы). Композитные сорбенты такого типа могут эффективно очищать морскую воду от ^{137}Cs и ^{90}Sr с высокой скоростью при значительных коэффициентах очистки. Именно такая задача стоит в настоящий момент на АЭС «Фукусима-1», где обратноосмотические концентраты являются основной проблемой локализации последствий катастрофы 2011 г. [17].

Радионуклиды переходных металлов (Co, Mn, Zr и т.д.). Для глубокой очистки морской воды от данных радионуклидов, в ИХ ДВО РАН также разработана и предложена эффективная технология, основанная на соосаждении, например, с гидратированной двуокисью марганца. Данный способ описан в работе [13], где представлена сорбционно-реагентная система на основе активированных углеродных волокон и перманганата, дозируемого в морскую воду. Этот подход позволяет организовать очистку в динамическом режиме без использования осадительных емкостей. Таким же образом можно организовать очистку морской воды от частиц топливной композиции и радионуклидов трансурановых элементов, которые в морской воде находятся в виде радиоколлоидов. Однако у данного варианта сорбционно-реагентного метода очистки есть свои ограничения, связанные с возрастанием гидродинамического сопро-

тивления колонки, возникающего, вероятно, как в результате окислительной деструкции углеродных волокон, так и накопления мелкодисперсного осадка гидратированной двуокиси марганца не только на поверхности углеродных волокон, но и в объеме колонки. В некоторой степени это ограничивает возможности метода для случаев, когда требуется не только высокая степень очистки ЖРО, но и большие соотношения очищаемых ЖРО к образующимся ТРО.

Технологии сорбционной очистки, в частности селективные сорбенты и сорбционно-реагентные материалы (СРМ), разрабатываемые учеными ИХ ДВО РАН и описанные выше, в порядке времени их появления проходили опытно-промышленные испытания при очистке реальных ЖРО, содержащих морскую воду и хранящихся на объектах ВМФ ТОФ и ДВЦ «ДальРАО». Новые сорбенты и СРМ были предложены и внедрены, как технологический модуль сорбционной (пред)очистки, для ряда крупных технических проектов на Дальнем Востоке (рис. 1).

Станция переработки радиоактивных веществ (СПРВ), смонтированная на техническом танкере «Пинега», где была реализована следующая принципиальная технологическая схема очистки ЖРО (разработка ВНИИПИЭТ г. Санкт-Петербург).

Данная схема была опробована на ЖРО, содержащих до 10% морской воды, в 1995 г., но в связи с трудностями эксплуатации установка в дальнейшем была законсервирована.



Рис. 1. Технологическая схема переработки ЖРО, содержащих морскую воду, на техническом танкере «Пинега»

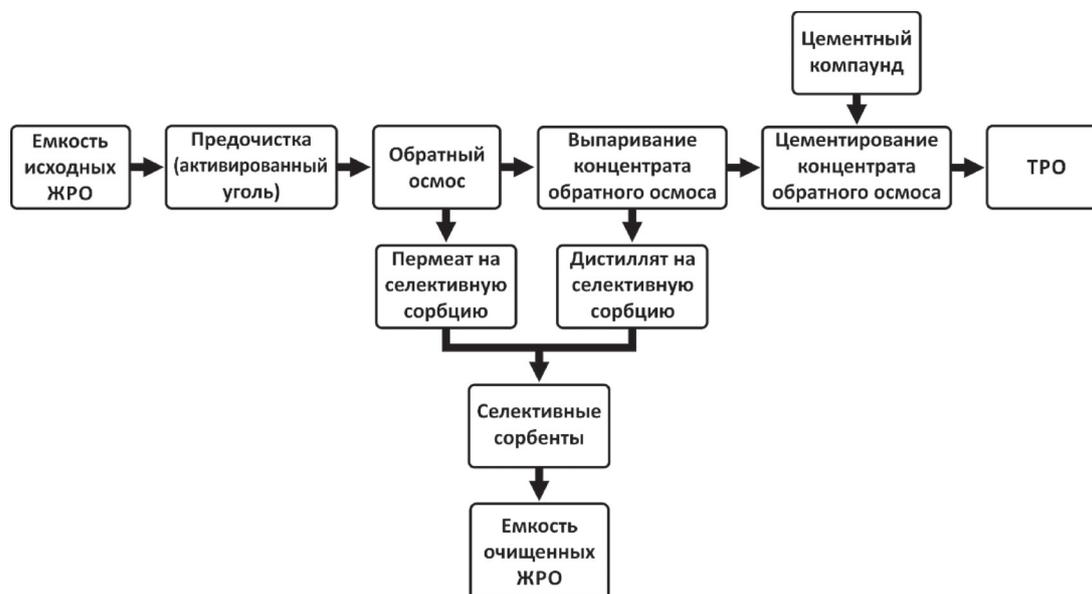


Рис. 2. Технологическая схема переработки ЖРО, содержащих морскую воду, на плавучем заводе «Ландыш»

Плавучий завод очистки «Ландыш» (запущенный в 1999 г.), со следующей технологической схемой (разработка В&W NE, USA) (рис. 2).

Особенностью работы данной установки был полный цикл обращения с ЖРО, включающий кондиционирование (цементирование) и упаковку вторичных радиоактивных отходов, образующихся в результате переработки. Предложенные ИХ ДВО РАН сорбенты для ЖРО, содержащих 50% морской воды, обеспечивали общее сокращение объемов РАО при переработке ЖРО до ТРО в 14 раз. К сожалению, заложенные при проектировании ограничения по емкости фильтров предочистки и ограничения по системам биологической защиты оборудования не позволяют перерабатывать на данной установке ЖРО, содержащие более 50 мг нефтепродуктов, и ЖРО с ак-

тивностью выше 10^5 Бк/л. Кроме того, высокое содержание ионов хлора в морской воде требует специальной тары для хранения отвержденных концентратов выпарной установки. К настоящему времени на плавучем заводе по переработке ЖРО переработано более 3000 м³ отходов.

Опытная установка «Шарья» (разработка АО «Экоатом», г. Сосновый Бор), реализована такая же схема, только без стадии выпарки рассолов, что не позволяет говорить о завершенной технологии. В период с 1993 по 2000 г. на различных объектах установкой «Шарья» было переработано более 5000 м³ ЖРО с низкой соленостью. В результате на этих объектах было накоплено около 1000 м³ ЖРО – концентрата обратноосмотической установки с соленостью 30 и более г/л и активностью более 10^6 Бк/л.



Рис. 3. Опытная установка «Барьер»

Установка «Барьер», в которой применены самые новые сорбционно-реагентные материалы и селективные сорбенты разработанные в ИХ ДВО РАН. Общая технологическая схема приведена на рис. 3.

На стадии предварительного снижения гамма-активности используются природные цеолиты, полная очистка от радионуклидов цезия происходит на ферроцианидных фильтрах, очистка от радионуклидов кобальта и трансураниевых элементов происходит на сорбционно-реагентных фильтрах с дозировкой в ЖРО перманганата калия. Основной фильтрационный узел, связанный с удалением радионуклидов стронция основан на фильтрах, заполненных сорбционно-реагентным материалом на основе силикатов бария.

На установке «Барьер» за период с 2000 г. по настоящее время полностью переработаны ранее накопленные ЖРО различного состава, включая морскую воду и ее концентраты на Дальнем Востоке России (всего более 5000 м³).

Опыт промышленной переработки ЖРО, содержащих морскую воду, в том числе и концентратов установки обратного осмоса, на предприятии ДВЦ «ДальРАО» в 2000–2016 гг. с помощью самых разных технологических схем позволяет считать, что наиболее успешной для такой переработки является технология селективной сорбции. Используемая в настоящее время сорбционная технология переработки высокосолёных вод сложного химического состава, включая морскую воду, позволяет очищать среднеактивные ЖРО с активностью до 10⁷ Бк/л до норм, позволяющих сбрасывать очищенные воды в акваторию (менее 10² Бк/л по радионуклидам ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co, менее 0,1 Бк/л по основным трансураниевым элементам). При этом используются ферроцианидные

сорбенты и сорбционно-реагентные материалы, производимые ДВЦ «ДальРАО» по технологии, разработанной в Институте химии ДВО РАН [5]. Это опытное производство сорбента СРМ (ТУ 2164-012-02698192-2007) и СРМ-Н (ТУ 2164-013-02698192-2007), с производительностью цеха до 3 т в год. Производственный цех полностью обеспечивает потребности ДВЦ «ДальРАО» в сорбентах для установок по очистке ЖРО, содержащих морскую воду.

За все время разработки сорбционной и сорбционно-реагентной технологии был решен ряд практических задач по переработке ЖРО на различных объектах Тихоокеанского флота (ТОФ) и впоследствии ДВЦ «ДальРАО» (табл. 2).

Заключение

Таким образом, проведенные учеными ИХ ДВО РАН научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы, предложенные ими технические и научные решения, в том числе разработанные на их основе технологии обращения с «проблемными» ЖРО, позволили добиться следующих высокозначимых результатов: в десятки раз сократить объемы ТРО, передаваемых на долговременное хранение, тем самым многократно снизить затраты на переработку ЖРО; повысить радиационную безопасность обращения с радиоактивными отходами; создать простые и компактные устройства для переработки ЖРО в аварийных ситуациях; значительно ускорить процесс утилизации АПЛ, снятых с вооружения; ускорить реабилитацию территорий, занятых хранилищами ЖРО, что дает значительный экономический и социальный эффект и является актуальным для радиэкологии не только Дальневосточного, но и других регионов России.

Таблица 2

Примеры применения сорбционной и сорбционно-реагентной технологии для переработки ЖРО на Дальнем Востоке России

Объект	Наименование работ
В/ч 15058 (б. Поставая)	Осушение и переработка ЖРО емкостей радиохимической лаборатории
ТНТ «Пинега», ДВЗ «Звезда» (б. Большой Камень)	Переработка ЖРО аварийных емкостей
ТНТ-27, ДВЗ «Звезда» (б. Большой Камень)	Очистка ЖРО высокой солености до нормативов сброса
АПЛ (заводские номера 172, 180, 183, 181, 178, 260)	Осушение контуров и цистерн с непосредственной переработкой ЖРО до нормативов сброса
ТНТ-4, ДВЗ «Звезда» (б. Большой Камень)	Снижение активности ЖРО хранилища отработанных топливных композиций (ХОТК) для последующей переработки на ПЗО «Ландыш»
Береговые емкости в/ч 30810 (б. Павловского)	Переработка ЖРО радиохимической лаборатории
Береговые емкости 2а, 3а, 3б объекта № 927 ДВЦ «ДальРАО» (б. Сысоева)	Полная очистка ЖРО до нормативов сброса
Ячейки с тепловыделяющими элементами (ТВЭЛ) сооружения № 30 ДВЦ «ДальРАО» (б. Сысоева)	Полная очистка ЖРО до нормативов сброса
Аварийная АПЛ зав. № 541, ДВЗ «Звезда» (б. Большой Камень)	Снижение активности воды 1-го контура аварийного реактора (с невыгруженной активной зоной) для дальнейшей переработки на ПЗО «Ландыш»

В частности, данный опыт может быть полезен для обращения с ЖРО, попавшими в морскую воду бассейна Японского моря. Данная проблема выходит за рамки одной страны и становится проблемой всего региона, в том числе и России. У России и Японии уже есть успешный опыт сотрудничества в сфере радиационной безопасности. 13 октября 1993 г. между странами было подписано Соглашение о сотрудничестве в целях содействия в области ликвидации подлежащего сокращению в Российской Федерации ядерного оружия и созданию Комитета по сотрудничеству в этих целях. В рамках данного соглашения Япония помогла России решить проблему обращения с ЖРО, образующимися при утилизации АПЛ на ДВЗ «Звезда». 21 ноября 2005 г. было подписано Исполнительное соглашение между Федеральным агентством по атомной энергии и Комитетом по сотрудничеству в целях содействия в области ликвидации ядерного оружия, подлежащего сокращению в Российской Федерации, относительно демонстража атомных подводных лодок на Дальнем Востоке Российской Федерации. В рамках данного документа Япония финансировала утилизацию российских АПЛ, выведенных из состава ТОФ, и создание соответствующей инфраструктуры.

Был успешно реализован проект «Звезда Надежды», завершённый в середине

марта 2010 г. В марте 2011 г. двусторонняя программа по обеспечению ядерной и радиационной безопасности на территории России была временно приостановлена из-за землетрясения в Японии и аварийной ситуации на АЭС «Фукусима-1», но уже в 2012 г. Япония выполнила все свои обязательства по договорам с Россией.

В мае 2012 г. вступило в силу Соглашение между Правительством Российской Федерации и Правительством Японии о сотрудничестве в мирном использовании атомной энергии. А в сентябре 2013 г. Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору (Ростехнадзор) и Агентство по ядерному регулированию Японии подписали очередной документ – Меморандум о сотрудничестве в области регулирования ядерной и радиационной безопасности при использовании ядерной энергии. Помимо прочего, направления сотрудничества включают обращение с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом, а также аварийное реагирование.

Имеющийся опыт двустороннего сотрудничества в сфере ядерной безопасности, юридическая база и взаимная заинтересованность России и Японии в экологической безопасности бассейна Японского моря создают благоприятные условия для сотрудничества по ликвидации последствий аварии

на АЭС «Фукусима-1» и, в частности, применения российского опыта для обеспечения экологической и радиационной безопасности региона.

Список литературы

1. Авраменко В.А., Бурков И.С., Глушенко В.Ю., Голиков А.П., Железнов В.В., Каплун Е.В., Паламарчук М.С., Сергиенко В.И., Сокольническая Т.А., Хохлов К.А., Юхкам А.А. Сорбционно-реагентные материалы для переработки жидких радиоактивных отходов // Вестник ДВО РАН. – 2002. – № 3. – С. 7–21.
2. Авраменко В.А., Василевский В.А., Глушенко В.Ю. и др. Проблема переработки жидких радиоактивных отходов на Дальнем Востоке России // Вестник ДВО РАН. – 2000. – № 5. – С. 64–71.
3. Авраменко В.А., Глушенко В.Ю., Железнов В.В., Сергиенко В.И., Черных В.В. Способ и устройство для очистки растворов от радионуклидов стронция и цезия // Патент РФ № 2118856 от 06.05.97.
4. Авраменко В.А., Железнов В.В., Майоров В.Ю., Пузь А.В., Сокольническая Т.А. Проблемы переработки жидких радиоактивных отходов, содержащих морскую воду // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 5; URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=10600>.
5. Авраменко В.А., Железнов В.В., Сергиенко В.И., Лысенко Н.И. Технологический комплекс для производства сорбционно-реагентных материалов // Патент РФ на полезную модель № 48814 от 10.11.2005 г.
6. Высоцкий В.Л., Данилян В.А. Состояние радиологической обстановки в пунктах базирования, перезарядки и утилизации атомных подводных лодок на Тихоокеанском флоте России. Проблемы организации радиологического обеспечения // Проблемы вывода из эксплуатации и утилизации атомных подводных лодок: материалы международного научного семинара. – М.: ИБРАЭ, 1999. – С. 86–89.
7. Егорин А.М., Сокольническая Т.А., Тутов М.В., Токарь Э.А., Матвейкин М.Ю., Авраменко В.А. Композитные селективные сорбенты для очистки морской воды от радионуклидов цезия и стронция // ДАН. – 2015. – Т. 460, № 2. – С. 177–181.
8. Кваша Н.И., Лавковский С.А., Кобзев В.И., Садовников В.Н., Плесков А.Б., Лысцов В.Н., Вакуловский С.М., Вавилкин В.Н., Петров О.И. Оценка влияния радиоактивных отходов атомного флота на радиационную обстановку в территориальных водах России // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2001. – т. XLV, № 5–6. – С. 142–148.
9. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 184 с.
10. Рыженков А.П., Егоров Ю.В. Сорбция стронция-90 из пресных вод в процессе сульфатного модифицирования манганита бария // Радиохимия. – 1995. – Т. 37, Вып. 6. – С. 549–553.
11. Сойфер В.Н. Радиэкология северного шельфа Японского моря. – Владивосток: Изд-во Дальнаука, 2002. – 254 с.
12. Сокольническая Т.А., Авраменко В.А., Бурков И.С., Голиков А.П., Железнов В.В., Каплун Е.В., Паламарчук М.С., Сергиенко В.И., Юхкам А.А. Образование осадка при поглощении стронция сорбционно-реагентными материалами // Ж. физ. химии. – 2004. – Т. 78, № 3. – С. 497–502.
13. Avramenko V.A., Burkov I.S., Zheleznov V.V., Khokhlov K.A., Lysenko N.I. Sorption-reagent reprocessing of liquid radioactive wastes from salvaged nuclear powered submarines // Atomic Energy. – 2002. – Vol. 92, № 6. – P. 488–492.
14. Avramenko V.A., Marinin D.V., Glushchenko V.Yu., Sergienko V.I., Vasilevskiy V.A., Zheleznov V.V. New sorbents and technologies for LRW management // Proc. MRS Symp. «Scientific Basis for Nuclear Waste Management XX». Boston, USA, 1997. – Vol. 465. – P. 601–607.
15. Avramenko V.A., Sergienko V.I., Glushchenko V.Yu., Vasilevskiy V.A., Zheleznov V.V. Progress in implementation of sorption technology for liquid radioactive wastes processing // J. Ecotechnology Res. – 1997. – Vol. 3, № 2. – P. 201–204.
16. Avramenko V.A., Voit A.V., Golub A.V., Dobrzanski V.G., Egorin A.M., Maiorov V.Yu., Sergienko V.I., Shmatko S.I., Korchagin Yu.P. Hydrothermal reprocessing of liquid radwastes from nuclear power plants. // Atomic Energy – 2008. – Vol. 105, № 2. – P. 150–154.
17. Dalrymple W., The ultimate water treatment system // Nuclear Engineering International. – 2012, July issue. – P. 18–20.
18. Horne R.A. Marine Chemistry. The Structure of Water and the Chemistry of the Hydrosphere. – N.Y.: Wiley Intersci., 1969. – 398 p.
19. 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.
20. Hassan N.M., Adu-Wusu K., Marra J.C. Resorcinol – formaldehyde adsorption of cesium from Hanford waste solutions // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2005. – Vol. 262, № 3. – P. 579–586.
21. Nenoff T.M., Krumhansl J.L. Cs+ Removal from Seawater by Commercially Available Molecular Sieves. // Solvent Extraction and Ion Exchange – 2012. – Vol. 30, № 1. – P. 33–40.
22. Sergienko V., Glushchenko V., Avramenko V., Vasilevskiy V., Zheleznov V. New Sorbents for LRW treatment // Abs. Symp. on Water and Global Pollution. Seoul, Rep. of Korea, 1995. – P. 125.
23. Sergienko V., Glushchenko V., Avramenko V., Vasilevskiy V., Zheleznov V., Progress in implementation of sorption technology for LRW processing // Abs. Asian Symposium on Ecotechnology, Toyama' 96 (ASET'96). Toyama, Japan. 1996. – P. 12.
24. Sergienko V.I., Glushchenko V.Yu., Avramenko V.A. Sorption technology of liquid radioactive wastes treatment // J. Ecotechnology Res. – 1997. – Vol. 3, № 2. – P. 81–93.
25. Solbra N., Allison S., Waite S., Mihalovsky A., Bortun L., Clearfield A. Cesium and Strontium Ion Exchange on the Framework Titanium Silicate M₂Ti₂O₃SiO₄·nH₂O (M = H, Na) // Environ. Sci. Technol. – 2001. – Vol. 35. – P. 626–629.
26. Zheleznov V.V., Vysotskii V.L. Application of fibrous carbon ferrocyanide sorbents for removing cesium and cobalt from large volumes of sea water // Atomic Energy. – 2002. – Vol. 92, № 6. – P. 493–500.