

Магомедбеков Э.П.,
Растунова И.Л.
Российский химико-
технологический
университет
им. Д.И. Менделеева

ОБРАЩЕНИЕ С ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИМИ ВОДНЫМИ ОТХОДАМИ

В СТАТЬЕ ПРЕДСТАВЛЕН АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ И СОБСТВЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПОСВЯЩЕННЫХ ПРОБЛЕМАМ ОБРАЗОВАНИЯ ТРИТИЯ НА ПРЕДПРИЯТИЯХ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЦИКЛА, СПОСОБАМ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ И ИММОБИЛИЗАЦИИ С ЦЕЛЬЮ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ПОСТУПЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДА В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ. ПРОВЕДЕН АНАЛИЗ ЭВОЛЮЦИИ ПРИНЦИПОВ ОБРАЩЕНИЯ С ТРИТИЕМ НА ОСНОВЕ НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ. ПРЕДСТАВЛЕНЫ НАУЧНЫЕ РАЗРАБОТКИ ИНСТИТУТА МАТЕРИАЛОВ СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ И НАНОТЕХНОЛОГИИ РХТУ ИМ. Д.И. МЕНДЕЛЕЕВА В ОБЛАСТИ ОБРАЩЕНИЯ С ВОДНЫМИ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ, ВКЛЮЧАЮЩИЕ В СЕБЯ СПОСОБЫ ДЕТРИТИЗАЦИИ ЛЕГКОВОДНЫХ И ТЯЖЕЛОВОДНЫХ ПОТОКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ХИМИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА И РЕКТИФИКАЦИИ, А ТАКЖЕ ИХ ИММОБИЛИЗАЦИИ.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: ТРИТИЙ, РАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ, ДЕТРИТИЗАЦИЯ, ИММОБИЛИЗАЦИЯ РАО

Введение

В последние годы вопросам экологической безопасности предприятий ядерной отрасли уделяется повышенное внимание. Одним из важнейших аспектов работы предприятий ядерно-топливного цикла является обращение с образующимися в результате их деятельности радиоактивными отходами (РАО). Принятие в 2011 году Федерального закона «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации» явилось основой для разработки новых концептуальных подходов в рамках создания единой государственной системы обращения с РАО с целью разработки нормативной базы и обеспечения экологической, социальной, финансовой и международной приемлемости российской практики обращения с радиоактивными отходами [1–3].

Выделение проблемы трития в качестве отдельного направления обращения с техногенными радионуклидами обусловлено его специфическими особенностями, в первую очередь тем, что этот радиоактивный изотоп водо-

рода в составе практически любых водородсодержащих веществ может поступать из окружающей среды в организм человека, оказывать повреждающее и мутагенное воздействие на органы и ткани. При этом наибольшую опасность представляет тритий, находящийся в виде воды. Вследствие своей генетической значимости, тритий отнесен к основным дозообразующим радионуклидам, его вклад в суммарную эффективную дозу облучения населения оценивается на уровне нескольких процентов [4–7]. В связи с этим проводится мониторинг его содержания в гидросфере, атмосфере и биологических объектах в странах, эксплуатирующих ядерные установки, и уже введен или вводится контроль содержания трития в выбросах 99% атомных электростанций (АЭС) Евросоюза.

К техногенным источникам образования трития относятся ядерные установки гражданского и военного назначения, а также предприятия по производству ядерного оружия и переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В природе тритий образуется в верхних слоях атмосферы в результате взаимодействия космического излучения

с ядрами кислорода и азота в количестве порядка $7,4 \cdot 10^4$ ТБк/год [4]. Возникающие при этом атомы трития образуют молекулы НТ, которые за счет реакции радиационного окисления и изотопного обмена переходят в НТО и в виде осадков попадают на поверхность земли, распределяясь между гидро-, страто- и литосферами [8]. С учетом распада, равновесное содержание трития оценивается в пределах от $1,2 \cdot 10^6$ до $4,5 \cdot 10^6$ ТБк, что соответствует общему содержанию радионуклида 3,5–12,5 кг. По данным Агентства по ядерной энергии Организации экономического развития и сотрудничества, в начале 80-х годов XX века основной причиной повышения содержания трития в окружающей среде была оборонная деятельность – за счет наземных испытаний ядерного оружия его поступление составляло от $1,6 \cdot 10^8$ до $2,4 \cdot 10^8$ ТБк, а ежегодные выбросы радионуклида для предприятий по производству ядерного оружия оценивались на уровне $2,8 \cdot 10^6$ ТБк [4, 6, 8, 9]. В настоящее время, наряду со снижением уровня тритиевого загрязнения за счет испытаний ядерного оружия, наблюдается рост его выбросов за счет АЭС. Количество образующихся тритийсодержащих РАО

ТАБЛИЦА #1

КЛАССИФИКАЦИЯ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ [15]

Производитель РЗК	Удельная активность, кБк/кг			
	Тритий	Бета-излучающие радионуклиды (исключая тритий)	Альфа-излучающие радионуклиды (исключая трансурановые)	Трансурановые радионуклиды
Твердые отходы				
Очень низкоактивные	до 10^7	до 10^3	до 10^2	до 10^1
Низкоактивные	от 10^7 до 10^8	от 10^3 до 10^4	от 10^2 до 10^3	от 10^1 до 10^2
Среднеактивные	от 10^8 до 10^{11}	от 10^4 до 10^7	от 10^3 до 10^6	от 10^2 до 10^5
Высокоактивные	более 10^{11}	более 10^7	более 10^6	более 10^5
Жидкие отходы				
Низкоактивные	до 10^4	до 10^3	до 10^2	до 10^1
Среднеактивные	от 10^4 до 10^8	от 10^3 до 10^7	от 10^2 до 10^6	от 10^1 до 10^5
Высокоактивные	более 10^8	более 10^7	более 10^6	более 10^5

и концентрация в них радионуклида существенно различаются, при этом наиболее значимой проблема трития является для тяжеловодных реакторных установок (см. рисунок 1) [10, 11].

С учетом увеличения доли АЭС в мировом энергобалансе, а также программ развития термоядерной энергетики, по данным различных источников уже к 2050 году прогнозируется более чем шестикратный глобальный рост содержания трития на Земле, что делает проблему обращения с тритийсодержащими отходами еще более актуальной [12].

Нормирование техногенного трития

Возрастающий уровень требований к радиационной безопасности обслуживающего персонала и населения делает необходимым совершенствование методов обращения с тритием и ограничения его сбросов в окружающую среду. Для сбросных тритийсодержащих вод установленный в России уровень вмешательства в настоящее время составляет 7600 Бк/л [13]. Следует отметить, что этот показатель, так же как указанный ранее предел выбросов трития в атмосферу, существенно различается в странах мира [4]. Так, в Канаде нормативные значения близки к российским – концентрация трития в виде воды в жидких промышленных отходах не должна превышать 7000 Бк/кг; тогда как в США, согласно рекомендациям Американского агентства по охране окружающей среды (EPA US), установленный предел на порядок ниже – 740 Бк/кг. Нормы Евросоюза предусматривают еще более жесткие требования – не более

100 Бк/кг, однако при этом для строящегося во Франции Международного экспериментального термоядерного реактора ITER установленные нормы по тритию для сбросных вод составляют 7400 Бк/кг [5].

Для выполнения нормативных требований безопасности, на ядерных объектах необходимо предусматривать системы очистки газовых и жидких потоков от трития, в результате работы которых будет происходить образование жидких (ЖРО) и твердых (ТРО) тритийсодержащих радиоактивных отходов.

Основные принципы обращения с радиоактивными отходами, разрабатываемые на международном уровне, сформулированы в документах Международного

агентства по атомной энергии (МАГАТЭ) и включают в себя следующие пункты: охрана здоровья людей; охрана окружающей среды; обеспечение безопасности за пределами национальных границ; защита будущих поколений; предотвращение необоснованного бремени на будущие поколения; наличие национальной правовой структуры; контроль образования радиоактивных отходов; взаимосвязь между этапами обращения с радиоактивными отходами; безопасность установок для обращения с РАО на протяжении всего срока их службы. Руководствуясь данными принципами, способы обращения с конкретными РАО должны включать в себя их кондиционирование, т.е. перевод в химически устойчивую форму, которая сохраняет стабильность в течение времени хра-

РИСУНОК 1.

ЕЖЕГОДНОЕ ПОСТУПЛЕНИЕ ТРИТИЯ В АТМОСФЕРУ С ВЫБРОСАМИ АЭС ДЛЯ ОСНОВНЫХ ТИПОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ РЕАКТОРОВ [10]: PWR – ВОДО-ВОДЯНОЙ ЯДЕРНЫЙ РЕАКТОР ТИПА ВВЭР, BWR – КОРПУСНОЙ КИПЯЩИЙ РЕАКТОР, PHWR – ТЯЖЕЛОВОДНЫЙ РЕАКТОР, GCR – ГАЗООХЛАЖДАЕМЫЙ РЕАКТОР, LWGR – ГРАФИТО-ВОДНЫЙ РЕАКТОР, FBR – РЕАКТОР-РАЗМНОЖИТЕЛЬ НА БЫСТРЫХ НЕЙТРОНАХ

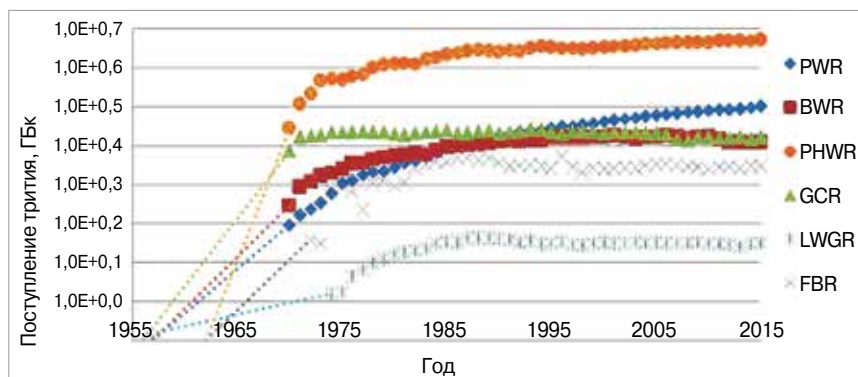
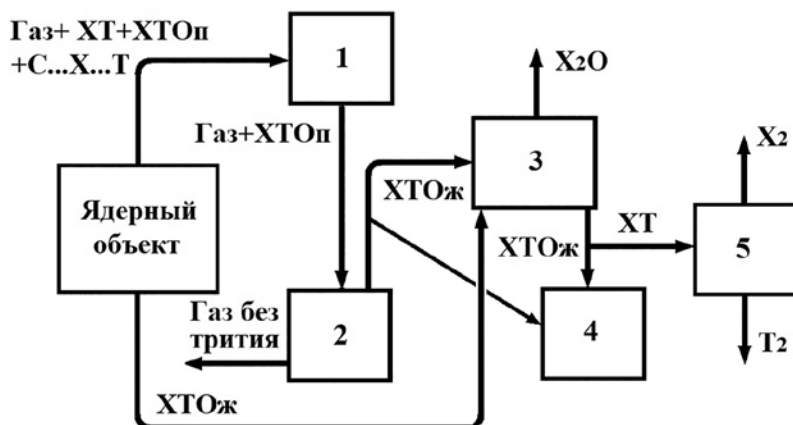


РИСУНОК 2.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА ДЕТРИТИЗАЦИИ ЖИДКИХ И ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ (X – ПРОТИЙ ИЛИ ДЕЙТЕРИЙ):
 1 – БЛОК КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ; 2 – УЗЕЛ ОЧИСТКИ ГАЗА ОТ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ПАРОВ ВОДЫ; 3 – БЛОК ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА; 4 – БЛОК ДОЛГОВРЕМЕННОГО ХРАНЕНИЯ; 5 – БЛОК НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДОРОДА



нения РАО (периода, необходимого для уменьшения активности до уровня естественного фона); минимизацию объемов; обеспечение радиационной безопасности на всех стадиях обращения с РАО, а также максимальную простоту, надежность и безопасность технологий транспортировки, хранения, переработки и захоронения [6, 14].

В России политика обращения с РАО закреплена Федеральным законом «Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации», Постановлениями Правительства и рядом подзаконных актов, норм и правил [1, 2, 13, 15]. Принятие Федерального закона позволило разработать долгосрочные системные решения, направленные на создание в России современной системы обращения с радиоактивными отходами. Одним из наиболее значимых решений является создание единой государственной системы обращения с РАО с целью разработки нормативной базы и обеспечения экологической, социальной, финансовой и международной приемлемости российской практики обращения с РАО. В рамках ее реализации в 2012 году была создана новая организация – ФГУП «Национальный оператор по обращению с РАО», являющееся ключевым элементом системы, которая должна обеспечивать организацию работ по всему жизненному циклу пунктов захоронения РАО [3].

На основании Постановления Правительства РФ от 19.10.2012 № 1069 [2] в 2013 г. были внесены изменения в «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010)» [15], где категорирование отходов прописано отдельно для ЖРО и ТРО (см. таблицу 1).

Следует отметить, что тритийсодержащие отходы вынесены в отдельную группу, причем в предыдущей редакции ОСПОРБ 99/2010 для них нижняя граница НАО была установлена на уровне 10^6 кБк/кг и отличалась от уровня вмешательства (7,6 кБк/кг) более, чем на 5 порядков величин, образуя зону некатегорируемых тритийсодержащих веществ, которые, с одной стороны, не подпадали под систему обращения с РАО, а с другой – не могли сбрасываться в окружающую среду. Введение новой нормативной базы по категорированию ЖРО позволило разрешить данное противоречие путем отнесением к РАО тритийсодержащих жидких отходов с любой удельной активностью трития, превышающей уровень вмешательства [15].

В большинстве стран мира концепция снижения воздействия техногенного трития на окружающую среду и обращения с тритийсодержащими водными отходами предполагает минимизацию объемов ЖРО с последующим переводом тритийсодержащих отходов в твердую фазу для захоронения или длительного хранения.

Методы снижения поступления трития в окружающую среду

Для снижения техногенного воздействия трития на окружающую среду и персонал предприятий могут применяться системы детритизации водных и газовых потоков с последующим безопасным хранением или захоронением тритийсодержащих отходов, а также рециркуляцию водосодержащих потоков.

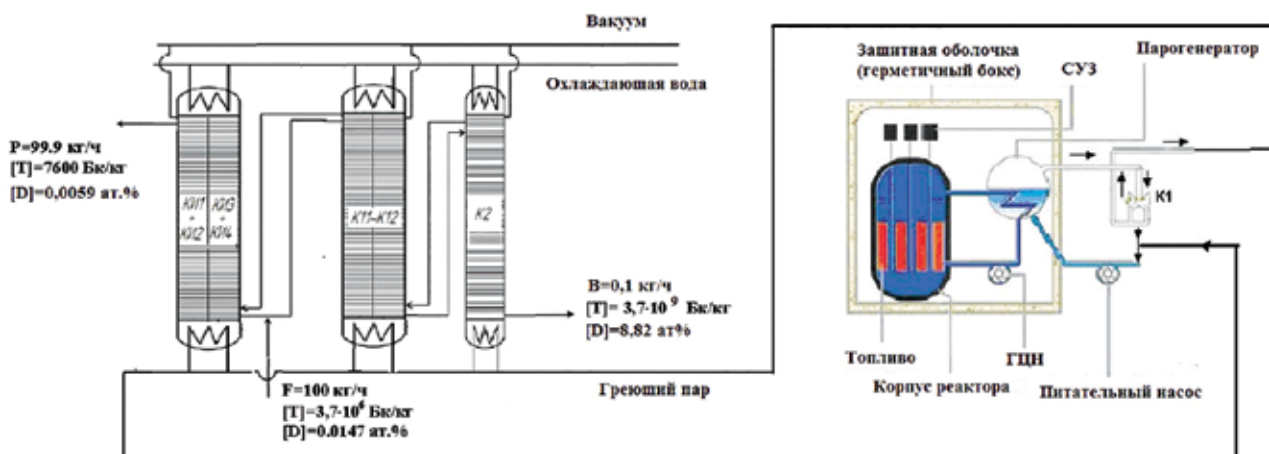
На рисунке 2 представлена разработанная в Институте материалов современной энергетики и нанотехнологии (ИМСЭН-ИФХ) Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева (РХТУ им. Д.И. Менделеева) универсальная принципиальная схема комплексной технологии обращения с тритийсодержащими потоками [16].

Газовые потоки, образующиеся на ядерных объектах, могут содержать тритий, находящийся в форме воды, водорода или органических соединений. В связи с этим первоначально газовые потоки направляются в блок каталитического окисления водорода и органических соединений с образованием паров воды.

Традиционным способом улавливания тритийсодержащих паров воды из газовых потоков является сорбционная технология с использованием молекулярных сит – цеолитов. Однако данный метод обладает рядом недостатков, наиболее существенным из которых является возможное снижение фактора детритизации при повторном использовании, связанного с особенностями кинетики сорбции изотопных форм воды, и эффекта «памяти», связанного с неполным удалением воды из решетки цеолита при регенерации, а также цикличность работы сорбционных колоннок в режиме сорбции-десорбции, и образование значительного количества вторичных (твердых) РАО в виде «отработавшего» сорбента [16]. Вторым способом, разработанным в ИМСЭН-ИФХ, является очистка воздуха от тритированных паров воды методом фазового изотопного обмена (ФИО) в насадочных противоточных колоннах. К достоинствам данного способа можно отнести непрерывный режим работы при температурах, близких к комнатной, что снижает энергетические затраты на проведение процесса, а также полный перевод трития из паровой и жидкую

РИСУНОК 3.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА УСТАНОВКИ ДЕТРИТИЗАЦИИ НИЗКОАКТИВНЫХ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫХ ОТХОДОВ НА БАЗЕ АЭС



фазу. Существенным является также то обстоятельство, что, вследствие изотопного эффекта при ФИО, минимальный поток воды, подаваемый на орошение колонны для полного извлечения трития из паров воды, не превышает количество паров воды в очищаемом газе, что означает принципиальную возможность сокращения количества тритийсодержащих РАО [16, 17]. Следует отметить, что данная технология была включена в проект системы очистки газовых потоков от трития ITER [17, 18].

Метод рециркуляции широко применяется, например, на заводах по переработке ОЯТ, где за счет схем рециркуляции регенерированной азотной кислоты и воды удается снизить расход реагентов и обеспечить удержание в них до 99% образовавшегося трития. При достижении концентрации радионуклида в рециркулирующем потоке порядка 60 ГБк/кг, часть его отводится для изотопной очистки или долговременного хранения [19].

Следует отметить, что применявшийся до недавнего времени способ разбавления низкоактивных тритийсодержащих водных отходов и потоков до сбросных норм с последующим сбросом в окружающую среду не приводит к уменьшению количества сбрасываемого трития, и в настоящее время запрещен в большинстве стран мира, в том числе и в России [15].

Детритизация воды возможна только с использованием методов разделения изотопов водорода, которые позволяют не только очищать от трития сбросной поток, но и получать тритиевый концентрат. Наиболее перспективными

применительно к процессу детритизации являются ректификация воды под вакуумом как самый безопасный способ разделения изотопов водорода и химический изотопный обмен (ХИО) водорода с водой, характеризующийся высокими значениями коэффициента разделения.

В ИМСЭН-ИФХ РХТУ им. Д.И. Менделеева применительно к осуществлению процесса ректификации воды были разработаны высокоэффективные аппараты-разделители на основе контактных устройств регулярного и нерегулярного типа, позволяющие достигать значений пропускной и разделительной способности, не уступающих зарубежным

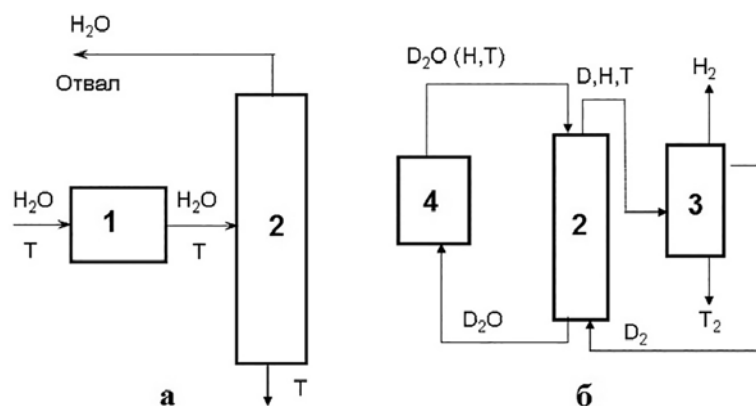
аналогам и успешно внедренные на ФГУП «ПО «Маяк» [20–22].

С использованием таких контактных устройств нами были предложены каскадные схемы детритизации замедлителя тяжеловодного реактора [23, 24] и низкоактивных водных ЖРО. На рисунке 3 представлена принципиальная схема установки детритизации низкоактивных легководных отходов, обеспечивающая снижение стоимости энергозатрат за счет использования «мятого» пара на базе АЭС. Следует также отметить, что образующийся тритиевый концентрат будет содержать повышенное содержание дейтерия, что позволяет его рассматривать как потенциальное сырье для получения тяжелой воды.

РИСУНОК 4.

ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ СХЕМЫ ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ ЛЕГКОВОДНЫХ ПОТОКОВ (А) И ИЗОТОПНОЙ ОЧИСТКИ ТЯЖЕЛОВОДНОГО ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ (Б):

1 – ВОДНЫЙ КОНТУР; 2 – КОЛОННА ХИО; 3 – КОЛОННА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ ВОДОРОДА; 4 – ТЯЖЕЛОВОДНЫЙ РЕАКТОР



Другим методом, использующимся для детритизации воды, является ХИО между водородом и водой на гидрофобном катализаторе активации молекулярного водорода. Катализаторы такого типа были разработаны в ряде стран мира [25–27]. Российский катализатор такого типа был создан в ИМСЭН-ИФХ РХТУ им. Д.И. Менделеева [28] и с 1995 г. успешно работает в составе установки кондиционирования тяжелой воды в Петербургском институте ядерной физики имени Б.П. Константина [29]. На рисунке 4 представлены принципиальные схемы детритизации легководных и тяжеловодных потоков с использованием метода ХИО водорода с водой.

Схема глубокой очистки (рисунок 4а) используется для детритизации открытого водного контура, например, сбросных потоков на заводах по переработке ОЯТ или потока воды, выводимого из первого контура АЭС. При этом водный поток подается в установку ХИО, из которой выводится два потока – поток, очищенный от трития до уровня вмешательства, который может сбрасываться в окружающую среду и тритиевый концентрат, количество которого во много раз меньше по сравнению с потоком, подаваемым в установку.

Схема, представленная на рисунке 4б, предназначена для решения задачи комплексной очистки теплоносителя или замедлителя от образующихся в результате эксплуатации тяжеловодной реак-

торной установки протия и трития. Здесь в колонне ХИО происходит передача изотопов водорода из жидкой (очищаемой) фазы в газовую, а собственно процесс разделения изотопов проводится методом низкотемпературной ректификации водорода. Данная технология была реализована для изотопной очистки тяжеловодного замедлителя в Гренобле (Франция), а позже – в Дарлингтоне (Канада) для производства газообразного трития с концентрацией 98–99% в количестве 1,7–2,5 кг/год [9].

Следует отметить, что низкотемпературная ректификация водорода является единственным методом, реализованным в промышленном масштабе для извлечения трития из тяжеловодных реакторов и получения продуктового трития. В качестве примера получения продуктового трития, на рисунке 5 представлена принципиальная схема технологии тритиевого производства из облученных литиевых блоков-поглотителей (ЛБП) на ФГУП «ПО «Маяк» и фотография созданного при участии специалистов ИМСЭН-ИФХ РХТУ им. Д.И. Менделеева разделительного комплекса, содержащего три колонны ректификации водорода в одном корпусе и позволяющего разделять изотопную смесь вплоть до практически чистых моноизотопных продуктов [16, 30].

Очевидно, что концентрирование трития до продукта экономически целесообразно только для переработки потоков тя-

желоводных реакторных установок, где содержание радионуклида достаточно высоко – не ниже 10^{11} Бк/кг [10, 11].

В случае легководных отходов, содержащих, как правило, тритий на уровне низкой активности, и не представляющих интерес с точки зрения использования в качестве сырья для получения продуктового трития, вопрос об их переработке решается, исходя из экологических и политических соображений. Образующийся при их детритизации тритиевый концентрат на уровне верхней границы НАО или САО может направляться на долговременное хранение или захоронение.

При рассмотрении вопроса о долговременном хранении тритиевого концентрата в виде жидкой воды следует учитывать, что в результате реакции авторадииолиза воды образуются газообразные гелий-3, кислород и водород, следствием чего будет увеличение давления в закрытой емкости хранения [31]. По данным работы [32], полученным с использованием НТО с концентрацией трития $6,66 \cdot 10^{13}$ Бк/кг, рассчитанные константы скорости образования водорода и кислорода при авторадииолизе воды были равны $1,44 \cdot 10^{-5}$ моль H_2 /(л·с) и $6,87 \cdot 10^{-6}$ моль O_2 /(л·с), а выход водорода и кислорода в реакции авторадииолиза составил $0,51 \pm 0,05$ молекулы H_2 /100 эВ и $0,24 \pm 0,02$ молекулы O_2 /100 эВ. Поскольку 1 г (0,05 моль) НТО соот-

РИСУНОК 5.

ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА ПРОИЗВОДСТВА ТРИТИЯ (А) И РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЙ КОМПЛЕКС КОЛОНН РЕКТИФИКАЦИИ ВОДОРОДА (Б)

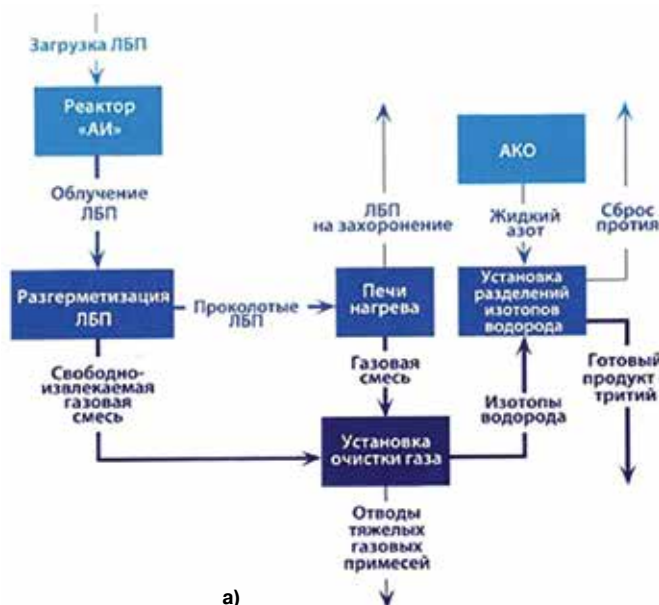


ТАБЛИЦА #2

СРАВНЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОЦЕССА ВЫДЕЛЕНИЯ ТРИТИЯ ИЗ ОТВЕРЖДЕННЫХ МАТРИЦ ПРИ КОНТАКТЕ С ВЛАЖНЫМ ВОЗДУХОМ

В/Ц	Состав	«Высокоскоростная» область		«Низкоскоростная» область		F, (через 6 ч)
		$\ln(V_{уд}^*) = f(\tau)$	$k_3 \cdot 10^2, \text{ч}^{-1}$	$\ln(V_{уд}^*) = f(\tau)$	$k_3 \cdot 10^2, \text{ч}^{-1}$	
0,7	ПЦ-500-8	$-1,062 \cdot \tau - 8,064$	1,60	$-0,141 \cdot \tau - 9,50$	0,49	0,048
0,5	ПЦ-500-5	$-1,151 \cdot \tau - 8,751$	0,82	$-0,091 \cdot \tau - 10,06$	0,37	0,029
0,4	ПЦ-500-3	$-1,375 \cdot \tau - 8,618$	0,73	$-0,031 \cdot \tau - 10,82$	0,21	0,023
0,6	ПЦ-500-ВМК15	$-0,446 \cdot \tau - 5,257$	0,641	$-0,065 \cdot \tau - 6,369$	0,212	0,0215
0,6	ПЦ-500-МКУ10	$-0,792 \cdot \tau - 7,385$	0,133	$-0,111 \cdot \tau - 9,015$	0,085	0,0059
0,4	ФК	$-0,810 \cdot \tau - 9,080$	0,73	$-0,099 \cdot \tau - 9,97$	0,41	0,029

ветствует активности трития $5,55 \cdot 10^{13}$ Бк, то следует признать, что даже при высоких концентрациях радионуклида авторадииолиз не будет приводить к значительному росту давления в емкости хранения даже с учетом образования гелия-3, не рассматриваемого в работе [32]. На основании этого можно сделать заключение о возможности рассматривать длительное хранение тритиевого концентрата в виде воды как безопасный способ обращения с ним.

Еще одним вариантом обращения с образующимися тритийсодержащими водными отходами может являться их иммобилизация, т.е. перевод в твердую форму посредством включения их в какую-либо матрицу или заключением в герметичные оболочки. Очевидно, что методы иммобилизации, проходящие при повышенных температурах неприменимы к водным тритийсодержащим ЖРО, так как в этом случае будет происходить испарение воды и выделение НТО в виде паров воды в окружающую среду. Исходя из этого, в качестве перспективных способов фиксации тритированной воды могут рассматриваться разрабатываемые в настоящее время технологии включения НТО в цементные матрицы и в матрицы специальной низкотемпературной керамики.

При кажущейся простоте задачи цементирования водных тритийсодержащих ЖРО связано с проблемой надежности иммобилизации трития в цементной матрице, обусловленной тем, что радиоактивный изотоп входит в состав воды, непосредственно участвующей в процессе образования монолитного продукта. При этом существующие стандартные методики определения химической устойчивости отвержденных РАО ориентированы на определение скорости выщелачивания таких «классических» радионуклидов как стронций-90 и це-

зий-137, а не трития [33]. В связи с этим в ИМСЭН-ИФХ была разработана собственная методика определения скорости выделения тритийсодержащей воды из отвержденных матриц при контакте с потоком воздуха, содержащего пары воды природного изотопного состава. В качестве стандартных условий испытаний предложены следующие условия: давление 0,1 МПа, температура $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$, влажность воздуха $(97 \pm 2)\%$, скорость потока воздуха $(1,0 \pm 0,05)$ м/с. [34]

Исследование кинетики выделения трития из твердых матриц при контакте с влажным воздухом показало, что зависимость удельной скорости, нормированной к исходной активности образца, от времени эксперимента носит нелинейный характер, причем величина $V_{уд}^*$ в ходе эксперимента снижается и через 3–4 часа достигает стационарного значения. При обработке результатов в полулогарифмических координатах было отмечено наличие двух областей со значительно различающимися значениями наблюдаемой константы скорости обмена (k_3), рассчитываемыми по кинетическому уравнению первого порядка, которые можно условно назвать «высокоскоростной» и «низкоскоростной», с точкой излома, лежащей в интервале времени 1,5 – 2,5 ч после начала эксперимента. В таблице 2 представлены результаты исследования образцов из портландцемента (ПЦ) марок М200 и М500 с водоцементным отношением В/Ц=0,4–0,7 и фосфатной керамики (ФК) с отношением массы воды к массе сухого компаунда 0,4. Образцы изготавливались на ГУП МосНПО «Радон» с использованием модельного водного раствора NaNO_3 и NaHCO_3 с содержанием трития $1,4 \cdot 10^6$ Бк/кг.

Из представленных данных видно, что уменьшение водоцементного отношения для образцов из портландцемента приводит к снижению степени обмена

(F). При этом следует отметить, что при введении в компаунд пуццолановых добавок, таких как микрокремнезем уплотненный (МКУ) и высокоактивный метакраолин (ВМК), удастся повысить водоудерживающую способность матриц при повышенном В/Ц отношении. Последнее обстоятельство является крайне важным, так как позволяет существенно уменьшить образующийся объем отвержденных РАО.

Значение температурного коэффициента, рассчитанное в аррениусовских координатах по значениям наблюдаемой константы скорости для образцов из ПЦ, составило $E_{\text{акт}}^{\text{набл}} = (25 \pm 5)$ кДж/(моль·К), что свидетельствует о диффузионной природе лимитирующей стадии процесса. Это было подтверждено результатами анализа состава и структуры образцов с использованием электронной микроскопии, рентгенофазового и дифференциально-термического анализа, показавшими преобладание в образцах слабосвязанной воды.

Таким образом, можно сделать вывод о перспективности использования для отверждения тритийсодержащих водных отходов матриц фосфатной керамики и портландцемента с пуццолановыми добавками, наиболее эффективной из которых является микрокремнезем уплотненный. При этом можно рекомендовать использовать тритийсодержащие водные ЖРО для приготовления смесей для цементирования твердых РАО в стандартных контейнерах.

Заключение

На основании вышеизложенного можно сделать заключение о том, что обращение с тритийсодержащими водными отходами является важной проблемой для предприятий ядерной отрасли. В ИМСЭН-ИФХ РХТУ им. Д.И. Мен-

делеева разработаны оригинальные технологические решения, охватывающие основные стадии обращения с тритийсодержащими РАО, являющиеся конкурентоспособными на мировом уровне.

Библиография

1. Об обращении с радиоактивными отходами и о внесении изменений в отдельные законодательные акты Российской Федерации [Электронный ресурс]: Федеральный закон от 11.07.2011 № 190-ФЗ. Доступ из справочно-правовой системы «КонсультантПлюс».
2. О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критерии отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов [Электронный ресурс]: Постановление Правительства РФ от 19.10.2012 № 1069. Доступ из справочно-правовой системы «КонсультантПлюс».
3. Абрамов А.А., Дорофеев А.Н. Современное состояние и перспективы развития системы обращения с РАО в Российской Федерации // Радиоактивные отходы. 2017. № 1. С. 10-21.
4. Fairlie I. Tritium Hazard Report: Pollution and Radiation Risk from Canadian Nuclear Facilities. Greenpeace. June 2007. 92 p. [Эл. ресурс]: <http://www.greenpeace.org/canada/Global/canada/report/2007/6/tritium-report-canadian-facilities.pdf>. Дата обращения 22.09.2016.
5. Taylor N. Management of Tritium in ITER Waste // Fusion Science and Technology. 2011. V. 60. No. 3. P. 855-860.
6. Investigation of the Environmental Fate of Tritium in the Atmosphere. Published by the Canadian Nuclear Safety Commission. 2009. INFO-0792. 110 p.
7. Hanslík E., Marešová D., Juranová E., Sedlářová B. Comparison of balance of tritium activity in waste water from nuclear power plants and at selected monitoring sites in the Vltava River, Elbe River and Jihlava (Dyje) River catchments in the Czech Republic // Journal of Environmental Management. 2017. V. 203. P. 1137-1142.
8. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. М.: Эдиториал УРСС. 1999. 208 с.
9. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Кательников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: Энергоатомиздат, 1987. 456 с.
10. Десятков Д.Д., Екидин А.А. Оценка поступления трития в окружающую среду от выбросов АЭС. // Биосферная совместимость: человек, регион, технологии. 2018. № 1(21). С. 88-96.
11. DOE Handbook: Tritium Handling and Safe Storage. DOE-HDBK-1129-YR. U.S. Department of Energy, Washington. D.C. 20585. 2008. 149 p.
12. Ивахнюк Г.К., Пименова М.А., Сай А.Р. Перспективы увеличения глобальной радиационной нагрузки от техногенного трития // XX Международная научно-практическая конференция по проблемам защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций «Глобальная и национальные стратегии управления рисками катастроф и стихийных бедствий» Сборник трудов. М.: МЧС. 2015. С. 549-551.
13. СанПиН 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности (НРБ-99/2009). М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2009. 100 с.
14. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами. Серия учебных курсов. № 27. МАГАТЭ. Вена. 2005. АEA-TCS-27. 221 с.
15. СП 2.6.1.2612-10. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ 99/2010): Санитарные правила и нормативы. (в ред. Изменений № 1, утв. Постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 16.09.2013 № 43). [Электронный ресурс]: Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 26.04.2010 № 40 (ред. от 16.09.2013). Доступ из справочно-правовой системы «КонсультантПлюс».
16. Розенкевич М.Б., Букин А.Н., Марунич С.А., Пак Ю.С., Магомедбеков Э.П. Состояние разработки технологии детритизации жидких и газовых отходов, возникающих при переработке ОЯТ в России // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2013. № 1 (76). С. 159-171.
17. Bukin A.N., Moseeva V.S., Rozenkevich M.B. Isotope purification of gases containing deuterium and tritium by the method of the phase isotopic exchange of water // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2018. V. 52. No 4. P. 488-494.
18. Rozenkevich M., Pak Yu., Marunich S., Bukin A., Ivanova A., Perevezentsev A., Lepetit L. Main Features of the Technology for Air Detritiation in Scrubber Column // Fusion Science and Technology. 2016. V. 70. No. 3. P. 435-447.
19. Grahmann U., Herber K. Tritiumbestimmung aus wässrigen und organischen radioaktiven Abfalllösungen. In: Reaktortagung. Hannover. Eggenstein-Leopoldshafen: ZAED. 1978. S. 465-468.
20. Magomedbekov E.P., Belkin D.Yu., Selivanenko I.L., Rastunova I.L. Characteristics of the mass transfer of structured rolled ribbon-screw packings in isotope exchange columns during vacuum water distillation // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. No. 4. P. 398-403.
21. Magomedbekov E.P., Belkin D.Yu., Selivanenko I.L., Rastunova I.L. Mass-transfer characteristics of spiral prismatic packings in isotope exchange columns of vacuum water distillation // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. No. 5. P. 684-689.
22. Magomedbekov E.P., Belkin D.Yu., Rastunova I.L., Sazonov A.B., Selivanenko I.L., Kulov N.N. Simulation and optimization of the deprotonation cascade of a heavy-water moderator // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. No. 2. P. 133-141.
23. Magomedbekov E.P., Belkin D.Yu., Rastunova I.L., Sazonov A.B., Selivanenko I.L., Kulov N.N. Water distillation as a method of detritiation of heavy-water moderator // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. No. 4. P. 384-391.
24. Магомедбеков Э.П., Растунова И.Л., Селиваненко И.Л., Сарычев Г.А. Методы изотопной очистки водных технологических потоков на ядерных установках // Химическая промышленность сегодня. 2018. № 3. С. 22-31.
25. Canadian Patent No. 907.262. Process and Catalyst for Enriching a Fluid with Hydrogen Isotopes. Stevens W.H. 1972.
26. Izawa H., Isomura S., Nakane R. Gaseous Exchange Reaction of Deuterium between Hydrogen and Water on Hydrophobic Catalyst Supporting Platinum. // Journal of Nuclear Science and Technology. 1979. V. 16. P. 741-749.
27. Ionita G., Bucur C., Spiridon I., Stefanescu I. An assessment on hydrogen isotopes separation by liquid phase catalytic exchange process // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2015. V. 305. P. 117-126.
28. Патент РФ № 2307708. Способ приготовления платинового гидрофобного катализатора изотопного обмена водорода с водой Сахаровский Ю.А., Никитин Д.М., Магомедбеков Э.П., Пак Ю.С., Асвовский В.Н., Баранов С.В., Глазков С.П., Суслев А.П. Бюлл. № 28. 2007.
29. Alekseev I.A., Bondarenko S.D., Fedorchenko O.A., Vasyanina T.V., Konoplev K.A., Arkhipov E.A., Uborsky V.V. Fifteen Years of Operation of CECE Experimental Industrial Plant in PNPI // Fusion Science and Technology. 2011. Vol. 60. No. 4. P. 1117-1120.
30. Новоселов В.Н., Носач Ю.Ф., Ентяков Б.Н. Атомное сердце России. Челябинск: Автограф. 2014. 528 с.
31. Pearson R.J., Antoniazzi A.B., Nuttall W.J. Tritium supply and use: a key issue for the development of nuclear fusion energy // Fusion Engineering and Design. 2018. V. 136. P. 1140-1148.
32. Stolz T., Ducret D., Heinze S., Baldacchino G., Colson J.-C., Dedeu B., Pelletier Th. Self radiolysis of tritiated water // Fusion Engineering and Design. 2003. V. 69. P. 57-60.
33. ГОСТ Р 52126-2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России. 2003. 8 с.
34. Растунова И.Л., Защелкина Л.И. Оценка возможности использования матриц портландцемента для отверждения низкоактивных тритийсодержащих водных отходов // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 1-2. С. 3-7.

Сведения об авторах

Магомедбеков Эльдар Парпачевич, директор Института материалов современной энергетики и нанотехнологии – ИФХ, e-mail: eldar@muctr.ru

Растунова Ирина Леонидовна, доцент кафедры технологии изотопов и водородной энергетики, e-mail: rastunov@rctu.ru

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
Адрес: 125047, Москва, Миусская пл., 9