



Молодёжный научный семинар

**«Реакторы на быстрых нейтронах и соответствующие топливные циклы»**

г. Екатеринбург, 28-29 июня 2017 г.

**Ремез В.П., Иошин А. А.**

ООО НПП «Эксорб», г. Екатеринбург, Россия

**Ташлыков О.Л., Щеклеин С.Е.**

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
г. Екатеринбург, Россия

# **Ионоселективная очистка ЖРО от изотопов цезия-137 и кобальта-60**



## ВВЕДЕНИЕ

Значение дозы облучения зависит от радиационной обстановки в рабочей зоне и времени выполнения работ. Поверхностная загрязненность оборудования первого контура является важной характеристикой при проведении ремонтных работ. Через несколько суток после останова блока на ремонт радиоактивность первого контура водоохлаждаемого реактора в основном определяется радионуклидами коррозионного происхождения: Cr-51, Mn-54, Co-58, Fe-59, Co-60, Zn-65. Кобальт является наиболее радиационно-опасным элементом, который активизируется с образованием изотопа кобальт-60, отличающегося не только высокой энергией гамма-квантов ( $\sim 1,2$  МэВ), но и большим периодом полураспада ( $T_{1/2} = 5,272$  года).



Образование радиоактивного изотопа Co-60 из Co-59 происходит в ядерном реакторе под действием нейтронного излучения. Содержание Co-59 в хромоникелевых нержавеющей сталях типа 18-10 составляет около 0,1 %. Кобальт, как трудно удаляемая примесь к никелю, всегда содержится в рудах, и при металлургических процессах переработки попадает в никелевую сталь. Активность Co-60 после начала эксплуатации АЭС постоянно растет и достигает равновесного значения примерно через 30 лет. На практике при длительной работе реактора активность Co-60 составляет не менее 90 % общей активности отложений. Имея большой период полураспада, Co-60 совместно с изотопом Cs-137 определяют радиационный фон при демонтаже выводимых из эксплуатации энергоблоков АЭС после окончательного останова и длительной выдержки.



Среди мероприятий, снижающих дозовые нагрузки персонала при проведении ремонтных работ, обязательным является дезактивация радиоактивного оборудования и систем. Радиационная обстановка в рабочей зоне при этом улучшается за счет перераспределения радионуклидов, включая кобальт, с поверхности контура в дезактивирующие растворы и далее в жидкие радиоактивные отходы (ЖРО). ЖРО АЭС в виде кубовых остатков представляют собой солевые растворы высокой концентрации, загрязненные продуктами деления, радионуклидами коррозионного происхождения, различными веществами, используемыми для поддержания водно-химического режима и дезактивации оборудования.



Единый подход, выработанный в мировой практике обращения с радиоактивными отходами (РАО), сводится к кондиционированию и окончательной изоляции РАО от биосферы. ЖРО для сокращения их объема перерабатывают выпариванием (концентрирование), удалением радионуклидов (селективная очистка). При цементировании, битумировании, упаривании и ионоселективной сорбции объем ЖРО сокращается соответственно в 0,9-1,3; 1,5-2,5; 2-3; 70-90 раз. Высокие возможности селективной сорбции позволяют сконцентрировать радионуклиды ЖРО в малом объеме сорбента.



Радиоактивные вещества в растворах кубовых остатков находятся в виде простых и комплексных ионов, нейтральных молекул и коллоидных частиц. Основными радионуклидами в кубовых остатках являются Cs-134, Cs-137, Co-60, Mn-54. Для изотопов цезия характерна ионная форма нахождения. Радионуклиды Co и Mn находятся в форме комплексов с соединениями, используемыми для дезактивации оборудования (щавелевая, муравьиная, лимонная и этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) кислоты). Нахождение кобальта и марганца в комплексной, а потому в несорбируемой форме, определяет необходимость разрушения комплексов для решения проблемы выделения этих радионуклидов из растворов. Органические соединения в кубовом остатке снижают ресурс ферроцианидных сорбентов цезия.



# Описание проблемы

- На российских АЭС накоплено 94 000 м<sup>3</sup> ЖРО, ежегодно к ним добавляется еще около 4000 м<sup>3</sup>.
- Согласно 190-ФЗ до 2021 г. весь объем должен быть переработан и сдан в твердом виде на захоронение в НО «РАО». Расходы на обращение с отходами складываются из стоимости кондиционирования и стоимости захоронения по тарифам НО «РАО».
- Текущие технологии переработки неэффективны и дороги – не менее 25 000 USD/м<sup>3</sup>, таким образом расходы только на переработку всего объема составят не менее 2,35 млрд.USD. Это связано с необходимостью капитального строительства комплексов переработки и технологическими вопросами.
- В Европе накоплено более 700 000 м<sup>3</sup>, в мире более 2 000 000 м<sup>3</sup> ЖРО, требующих переработки.



# Преимущества ионоселективной сорбции

Технология переработки ЖРО ионоселективной сорбцией позволяет

- Оптимизировать процессы и снизить стоимость переработки жидких радиоактивных отходов
- Максимально снизить объем переработанных отходов для последующего хранения или захоронения

**Основа ионоселективной сорбции - сорбенты.**

## Синтезированные сорбенты

Производятся:

- EKSORB (Russia)
- Fortum (Finland)
- UOP/Honeywell (US)
- Kurion/Veolia (US/France)

Фактор очистки

До 1 000 000 объемов жидкости на 1 объем сорбента

**Высокая селективность**

## Природные сорбенты (цеолиты, глины)

Производятся:

Тысячами компаний по всему миру

Фактор очистки

До 100 объемов жидкости на 1 объем сорбента

**Низкая селективность**





## Новый подход к решению задачи

- В ассортименте «ЭКСОРБ» имеются разработанные сорбенты для извлечения изотопов  $^{134,137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$  и других, в разных формах.
- В лаборатории ООО НПП «ЭКСОРБ» на основании полученного технического задания создается модельный раствор и подбирается смесь сорбентов, оптимально работающая в данном растворе. После испытания на модельных растворах, полученные варианты смесей сорбентов испытываются на реальных растворах жидких радиоактивных отходов.





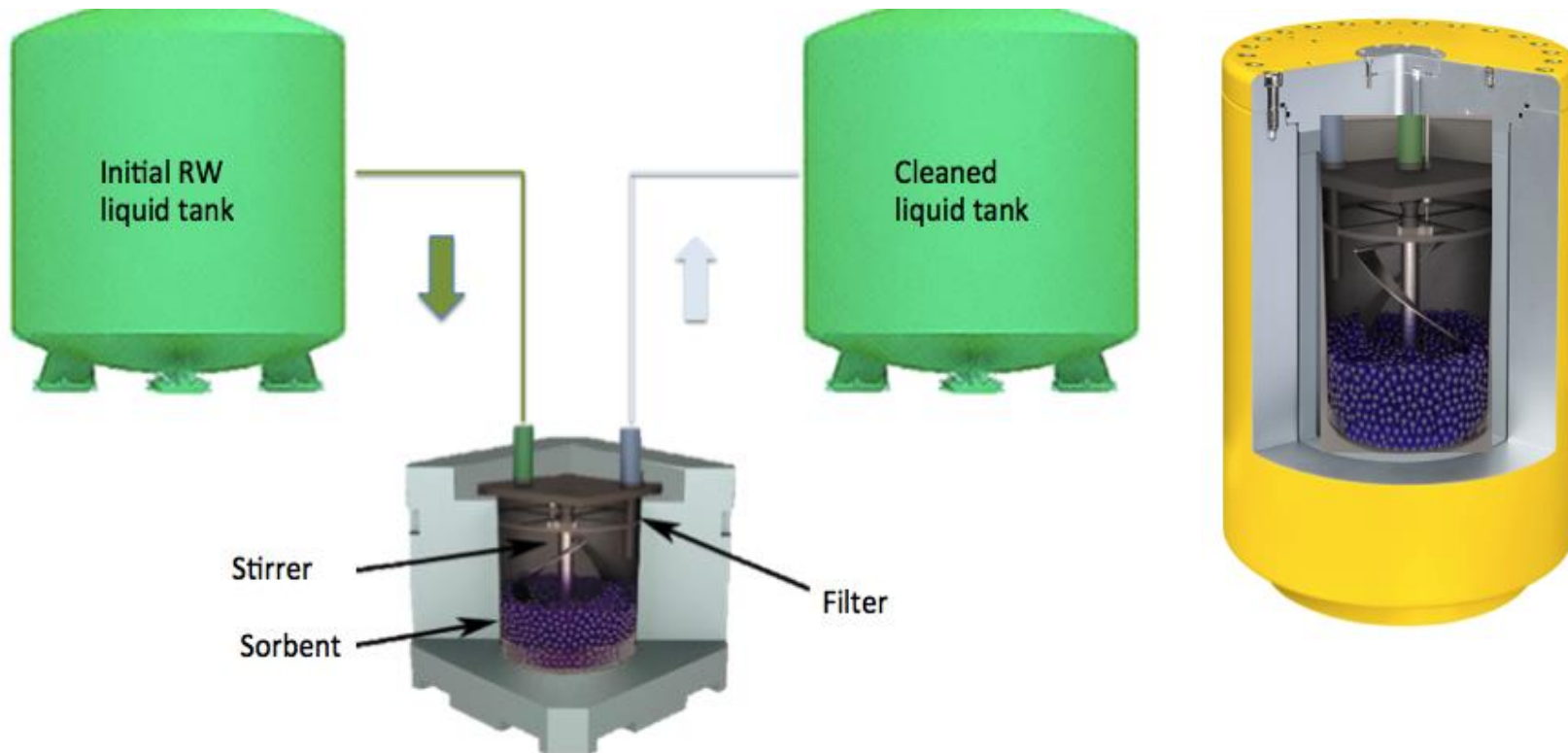
## Новый подход к решению задачи

- Ключевым преимуществом является наличие сорбентов, позволяющих высаживать радионуклиды кобальта и марганца без разрушения органических комплексов в растворах методами озонирования и ультрафиолетового облучения.
- Разработанные сорбенты позволяют просто решать задачу 100% очистки жидкости от радиации – путем перемешивания раствора или фильтрации раствора через колонну





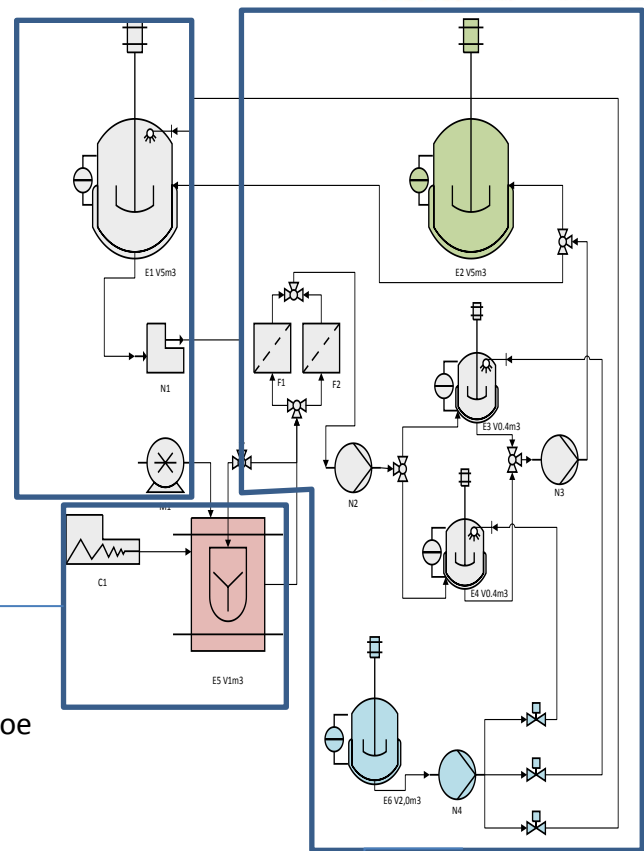
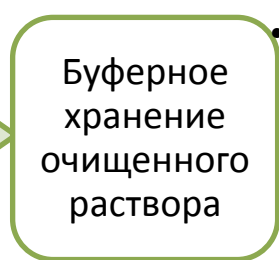
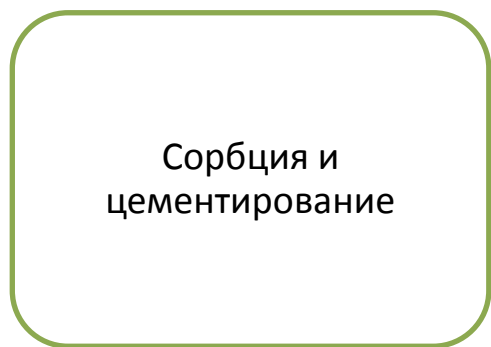
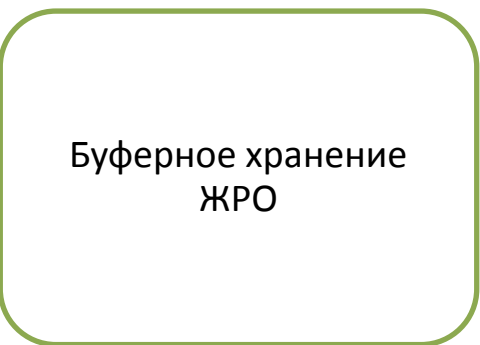
# Технология COREBRICK 2.0



Технология COREBRICK™ 2.0 использует только статическую сорбцию, последовательно перерабатывая партии радиоактивной жидкости используя одну и ту же загрузку сорбента. Из-за высокой сорбционной способности 100 литров сорбента способны переработать 100 м<sup>3</sup> жидких радиоактивных отходов.



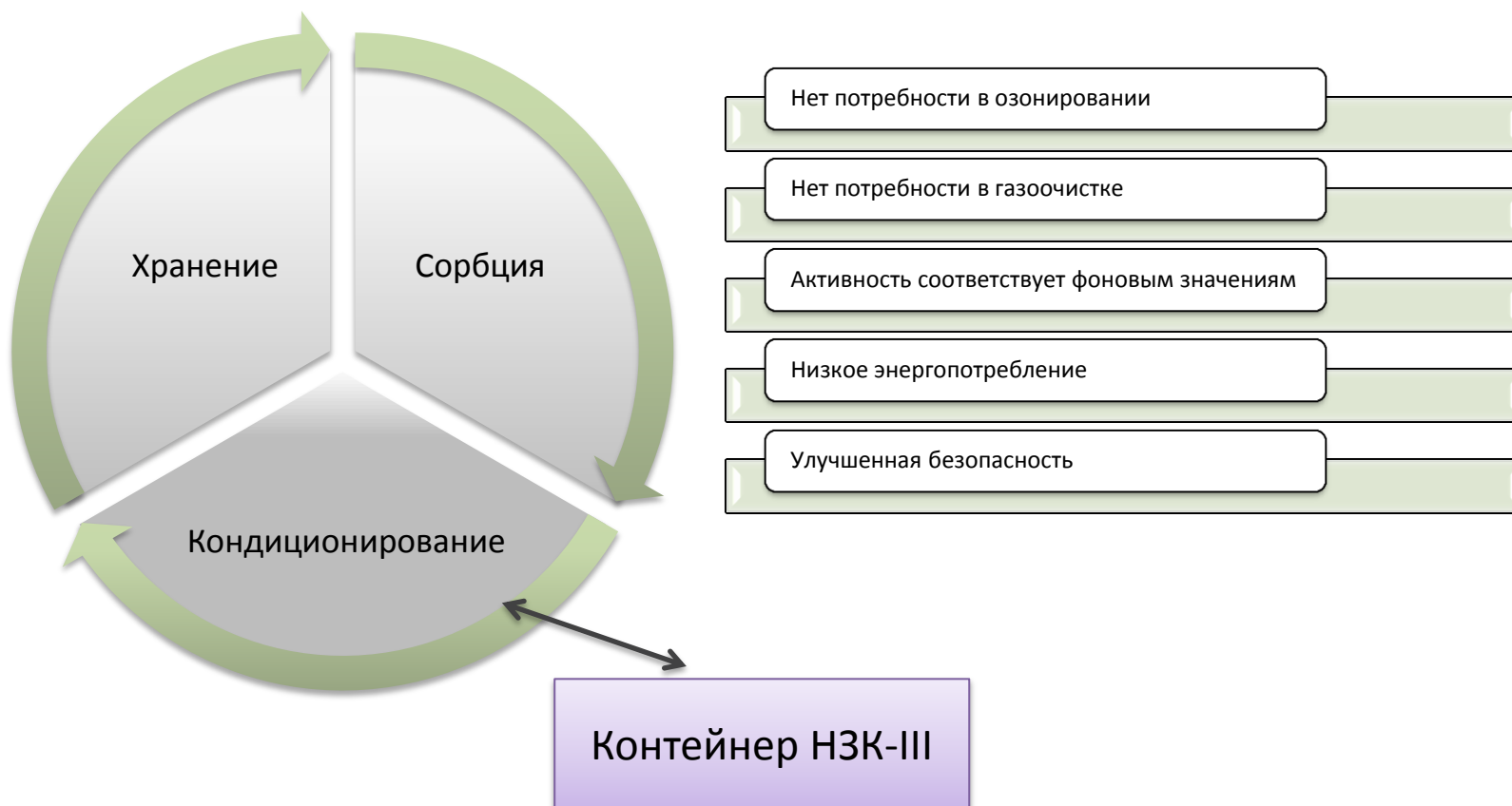
# Схема процесса





# Преимущества технологии COREBRICK

## Три в одном

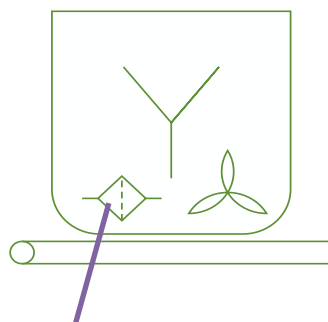




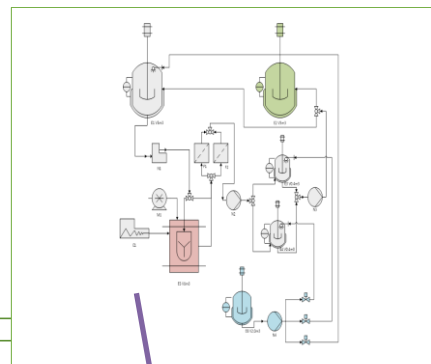
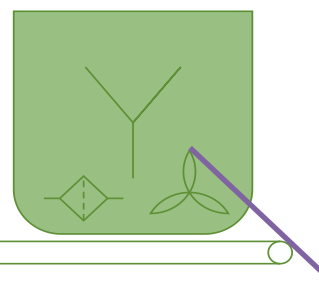
# Процесс кондиционирования в контейнере



Исходное состояние



Конечное состояние



Защитный контейнер

- Корпус
- Крышка (не уплотнена)
- Внутренняя емкость
- Сорбент (чистый)
- Фильтр
- Мешалка (без привода)
- Патрубки вход и выход открыты

Модульный блок

- Крышка (снята, установлена, уплотнена)
- Внутренняя емкость (циклическое заполнение – откачка ЖРО)
- Сорбент (чистый - отработанный)
- Фильтр
- Мешалка (привод подсоединен - отсоединен)
- Патрубки вход и выход (открыты – закрыты)
- Цементирование

Защитный контейнер

- Корпус
- Крышка (установлена, уплотнена)
- Внутренняя емкость и содержимое зацементированы
  - Сорбент
  - Фильтр
  - Мешалка (без привода)
  - Патрубки вход и выход закрыты



## Оптимизация радиационной защиты

Важным условием реализации данной технологии является оптимизация радиационной защиты фильтр-контейнера. С 2014 г. специалистами кафедры «Атомные станции и ВИЭ» УрФУ совместно с НПП «Эксорб» ведутся работы по оптимизации состава радиационно-защитных материалов (РЗМ) для обеспечения радиационной безопасности при изготовлении фильтр-контейнеров, обеспечивающих иммобилизацию кондиционированных РАО. Эффективность РЗМ имеет значительный потенциал в реализации принципа оптимизации радиационной защиты, являющегося одним из основных в обеспечении радиационной безопасности.



## Оптимизация радиационной защиты

Разработан алгоритм оптимизации состава РЗМ, позволяющий реализовать принцип ALARA (As Low As Reasonably Achievable – настолько низко, насколько разумно достижимо), проведены оценочные расчеты оптимального состава РЗМ фильтр-контейнеров применительно к очистке ЖРО от цезия-137. Для верификации результатов расчетного определения защитных свойств РЗМ проведены экспериментальные исследования с использованием характерных источников  $\gamma$ -излучения, полученных в исследовательском ядерном реакторе ИВВ-2М.

Расчеты выполнены для активности цезия-137 – 10, 20, 30, 40, 60, 80 и 100 Ки.





## Перспективы технологии COREBRICK

Снижение объемов переработанных ЖРО.

Увеличение производительности переработки.

Снижение капитальных и текущих затрат при выводе АЭС из эксплуатации.

Существенное сокращение расходов на захоронение ввиду уменьшения объемов кондиционированных радиоактивных отходов.

Возможность создания мобильных комплексов переработки

Реализация в виде модулей ионоселективной сорбции позволяет встраивать их в текущие маршруты радиоактивных отходов на действующих АЭС.

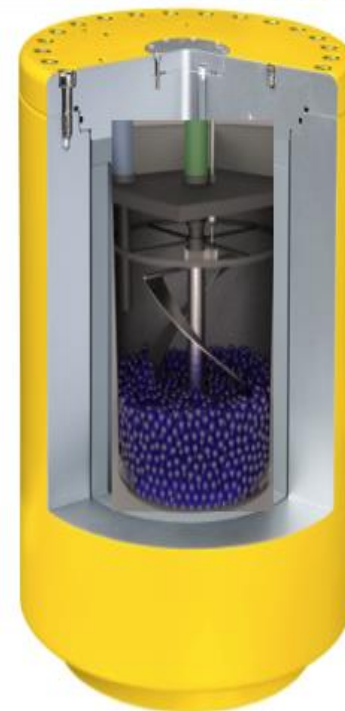
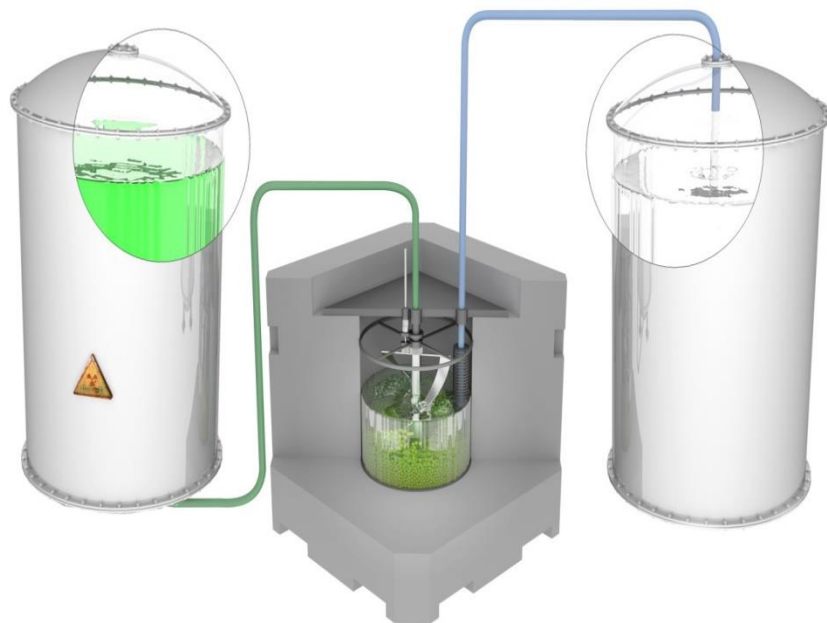


# Сравнение технологий переработки ЖРО

Традиционные технологии		Ионоселективная сорбция на синтетических сорбентах	
Цементирование	Глубокое упаривание	Термоксид (реализован на КП ЖРО Кольской АЭС)	Технология Corebrick (ООО НПП «Эксорб»)
<p><b>Преимущества:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Конечный продукт кондиционирования пригоден для захоронения</li> </ul> <p><b>Недостатки:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Увеличение объема РАО в 3-4 раза</li> <li>- Большие капитальные затраты на установку цементирования</li> <li>- Сложность эксплуатации установки</li> <li>- Необходимость утилизации комплекса после его работы с образованием вторичных РАО</li> </ul>	<p><b>Преимущества:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Сокращение объема РАО при переработке в несколько раз (1,5-2)</li> </ul> <p><b>Недостатки:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Образующийся солевой плав непригоден для окончательного захоронения (растворим, агрессивен)</li> <li>- Бочки с плавом подлежат последующему цементированию в бетонных контейнерах при захоронении, что приводит к увеличению объема</li> </ul>	<p><b>Преимущества:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Сокращение объемов РАО в десятки раз.</li> <li>- Надежная фиксация и извлечение Cs-137 сорбентом</li> </ul> <p><b>Недостатки:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Неполная очистка (извлечение не всех радионуклидов)</li> <li>- Необходимость сложной подготовки раствора – озонирование</li> <li>- Не все типы отходов поддаются переработке</li> <li>- Вторичные отходы не соответствуют критериям приемлемости для захоронения (фильтр-контейнеры с отработанным сорбентом).</li> </ul>	<p><b>Преимущества:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Сокращение объемов РАО в 50-100 раз.</li> <li>- Универсальность (сорбенты подбираются под любой состав ЖРО)</li> <li>- Извлечение всего набора радионуклидов из ЖРО</li> <li>- Нет капитальных затрат</li> <li>- Полная автоматизация процесса</li> <li>- Конечные отходы готовы к отправке на захоронение</li> <li>- Нет вторичных отходов после окончания работы установки</li> </ul> <p><b>Недостатки:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Отсутствие собственной референтной установки</li> </ul>



# Схема установки Corebrick



В процессе очистки вся активность в виде отработавших сорбентов находится внутри контейнеров типа НЗК (слева) или иностранных аналогов (справа). В контейнерах отработанные сорбенты цементируют и отправляют на дальнейшее захоронение.

- Все оборудование для работы с активностью исходных ЖРО находится внутри контейнера
- Отсутствует необходимость в капитальном строительстве
- Гибкость в процессе управления итоговой активностью, загружаемой в контейнер
- Возможность управлять производительностью ставя две, три и более линий контейнеров



Прототип установки для отработки на нерадиоактивных растворах этапов фильтрации и отделения сорбента

Испытания сорбентов проведены на реальных ЖРО российских и зарубежных АЭС



# Результаты испытаний сорбентов

Обобщенные результаты достигнутых значений очищенных растворов по разным радионуклидам.

Радионуклид	Результат снижения активности	Место испытаний
Плутоний (Pu)	Очищен ниже 0,5 Бк/л	МАЭК РУ БН-350 (Казахстан, г. Актау, 2015 г.)
U и Th	Очищены ниже предела обнаружения	АЭС в Словакии, Японии, Германии, 2009-2015 гг.
Am-241	С 20 кБк/л очищены до уровня ниже предела обнаружения	РосРАО, г. Сосновый Бор, 2016 г.
Cs-137	Снижение в 20 000 - 3 000 000 раз до фоновых значений	МАЭК РУ БН-350, РосРАО, АЭС России, Европы, Японии, 1986-2017 гг.
Co-60	Снижение в 700-1500 раз без озонирования	Кольская АЭС, Белоярская АЭС, АЭС Словакии
Sr-90	Снижение в 10000 раз до фоновых значений	МАЭК РУ БН-350, УрО РАН, 2015-2016 гг.
Sb-125	Очищен ниже предела обнаружения аппаратуры	АЭС Словакии, 2009-2015 гг.
Eu-154	С 260 кБк/л очищен до уровня ниже предела обнаружения	РосРАО, г. Сосновый Бор, 2016 г.



# REFERENCES

1. *Tashlykov O.L. // Personnel Dose Costs in the Nuclear Industry. Analysis. Ways to Decrease. Optimization. 2011. Saarbrucken, Germany: LAP LAMBERT Academic Publishing GmbH & Co. RG.*
2. *Tashlykov O. L. , Sheklein S. E. , Bulatov V. I. , and Shastin A. G., “On the problem of reducing the dose cost of NPP personnel,” *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Yad. Energet.*, No. 1, 55–60 (2011).*
3. *Arustamov A.E., Savkin A.E., Zinin A.V., Krasnikov P.V., Prilepko Yu.P., Perevezentsev V.V., Svitsov A.A., Khubetsov S.B. // Bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti. 2005. No. 11. P. 13–16 (in Russian).*
4. *Kuznetsov S.B., Rygkova V.N., Remez V.P., Voinov I.V. // Proc. 10th Int. Sci. Tech. Conf. “Safety, Efficiency, and Economics of Nuclear Power Engineering.” 2016. Moscow: Rosenergoatom. P. 110 (in Russian).*
5. *Ремез В. П., Иошин А. А., Ташлыков О. Л., Щеклеин С. Е., Кузнецов С. Б. Экспериментальные исследования эффективности сорбционной очистки жидких радиоактивных отходов от радиоактивных изотопов кобальта // Перспективные энергетические технологии. Экология, экономика, безопасность и подготовка кадров – 2016: материалы конференции. – Екатеринбург : УрФУ, 2016. С.80-83.*
6. *Russkikh I.M., Lukyanenko V.Yu., Mikhaylova A.F., Tashlykov O.L. // O potentsiale optimizatsii radiatsionnoy zashchity v snizhenii zatrat na pererabotku zhidkikh radioaktivnykh otkhodov. [On the Potential of Radiation Protection Optimization in Reducing the Costs of Liquid Radioactive Waste Processing]. Proc. All-Russia Sci. Tech. Conf. “Energy and Resource Saving. Power Supply. Alternative and Renewable Energy Sources.” 2014. Yekaterinburg: UrFU. P. 474–477 (in Russian).*