

УДК 621.039.736

ОТВЕРЖДЕНИЕ РЕЭКСТРАКТА ЦЕЗИЯ-137 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРИСТОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА «ГУБКА»

© 2024 А. С. Аloy^a, *, А. Н. Визный^a, Т. И. Кольцова^a, Д. Н. Шишкин^a

АО “Радиевый институт им. В.Г. Хлопина”,
2-й Муринский пр., д. 28, 194021, Санкт-Петербург, Российская Федерация

*e-mail: aloy@khlopin.ru

Поступила в редакцию 10.09.2024 г., после доработки 02.11.2024 г., принята к публикации 05.11.2024 г.

В Радиевом институте им. В.Г. Хлопина (РИ) при разработке технологии экстракционного фракционирования жидких высокоактивных отходов (ВАО) накопился и временно хранился азотокислый реэкстракт изотопов цезия, содержащий до 6.0×10^{11} Бк/дм³ (16.3 Ки/дм³) ¹³⁷Cs. Для отверждения этого раствора был разработан и реализован периодический процесс с использованием пористого неорганического материала (ПНМ) «Губка». В ходе проведения работ было отверждено ~18 дм³ жидких ВАО использованием 12 блоков «Губки», при этом объем ВАО сократился примерно в 50 раз. Блоки были помещены в специальные контейнеры, которые после герметизации сваркой, были отправлены на площадку филиала ФГУП РосРАО, г. Сосновый Бор.

Ключевые слова: реэкстракт цезия-137, «губка», отверждение, экспериментальная установка

DOI: 10.31857/S0033831124060087

ВВЕДЕНИЕ

Во многих странах проводятся физико-химические, биологические, медицинские и другие исследования с применением радиоактивных изотопов. В ходе этих исследований образуются жидкие ВАО. Хотя их объем небольшой, длительное хранение в местах образования не отвечает условиям безопасности, а перевозка в специализированные центры в жидком виде запрещена нормативными документами.

Кондиционирование ВАО в местах образования позволяет существенно снизить риски при хранении, уменьшить их объем и расходы на транспортировку в специализированные пункты хранения.

Поскольку объемы жидких ВАО относительно небольшие, решение этой задачи может быть реализовано, например, с использованием пористых неорганических материалов (ПНМ), таких как силикагель [1], пористое стекло [2], пенокорунд [3] и разработанный в ИХХТ СО РАН (г. Красноярск) материал «Губка», представляющий собой блоки из ценосфер (микросфер), выделенных из золы уноса ТЭЦ [4]. Технология отверждения ВАО с использованием ПНМ включает пропитку материала раствором и кальцинацию компонентов ВАО в его порах. Высокая степень пропитки в случае первых трех ПНМ достигается только при температурах кипения исходного раствора, тогда как поглощение раствора в порах «Губки» происходит эффективно при комнатной температуре.

На основании результатов предыдущих исследований [5, 6] для отверждения жидких ВАО в виде реэкстракта ¹³⁷Cs было решено использовать ПНМ нового поколения в виде блоков «Губки».

С учетом большой радиационной составляющей накапленных ВАО для проведения операций по их кондиционированию была разработана и изготовлена малогабаритная дистанционно-обслуживаемая установка «ПОРА», размещенная в горячей камере ГК-05 на площадке Научно-экспериментального комплекса Радиевого института (НЭК РИ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По результатам химического и радиохимического анализов реэкстракт ¹³⁷Cs, хранившийся в РИ, кроме ¹³⁷Cs (6.0×10^{11} Бк/дм³, или 16.3 Ки/дм³) и HNO₃ (до 190 г/дм³) содержал также NH₄NO₃ с концентрацией до 100 г/дм³. Нитрат аммония образовался в результате радиолиза гидразин-нитрата и ацетамида, которые использовались при фракционировании с применением хлорированного дикарболида кобальта [7, 8]. Большие концентрации азотной кислоты и нитрата аммония при использовании сорбционных процессов для селективного удаления ¹³⁷Cs приводили бы к образованию больших объемов вторичных ЖРО и накоплению сорбентов с низкой радиационной устойчивостью. В связи с этим было решено применить способ многократной пропитки ультрапористой структуры «Губки» в сочетании с операциями сушки и прокалки.

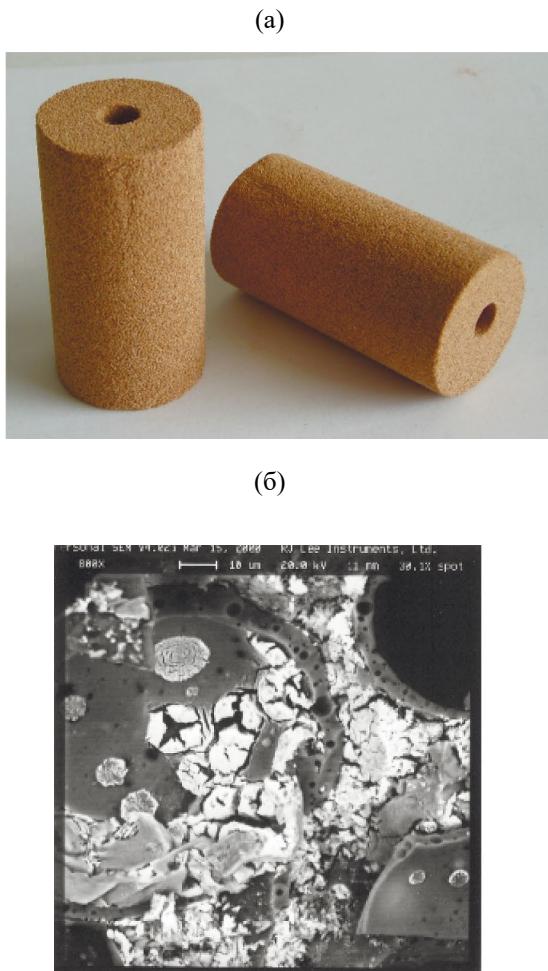


Рис. 1. Внешний вид блоков «Губка» (а) и распределение соли во внутреннем поровом пространстве «Губки» (б).

Внешний вид блоков «Губка» и распределение соли в их пористой структуре показаны на рис. 1.

Геометрические размеры блоков выбирали исходя из габаритов пеналов в транспортном контейнере для вывоза ВАО; блоки представляли собой цилиндры высотой 53 и диаметром 28 мм.

Основные характеристики «Губки» приведены в табл. 1 и 2 [9].

На рис. 2 приведена схема отверждения реэкстракта ^{137}Cs с использованием блоков «Губка».

Согласно схеме (рис. 2), процесс отверждения включал в себя целый ряд циклических операций: насыщение блока методом его погружения в раствор; извлечение из раствора и сушка ($T = 210^\circ\text{C}$); прокаливание высушенного блока при $T = 500^\circ\text{C}$. В ходе отработки процесса с использованием раствора имитационного состава было показано, что его можно проводить в две стадии, так как температурно-временной режим ($T = 500^\circ\text{C}$, $\tau \geq 15$ мин)

Таблица 1. Усредненный состав материала «Губки»

Компонент	Содержание, мас. %
SiO_2	67
Al_2O_3	22
Fe_2O_3	4
MgO	2
CaO	2.5
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	2
TiO_2	0.5

Таблица 2. Основные характеристики блоков «Губки»

Параметр	Значение
Кажущаяся плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	0.40
Открытая пористость, об. %	51
Водопоглощение, мас. %	127.5
Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	≥ 1100
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	180
Фазовый состав, мас. %	Аморфная фаза ~95; α -кварц ~5
Потеря массы при кипячении в 12 М HNO_3 в течение 24 ч	< 1

позволяет совместить три процесса: сушку, термическое разложение NH_4NO_3 ($T_{\text{разл. } \text{NH}_4\text{NO}_3} = 210^\circ\text{C}$) и оплавление CsNO_3 ($T_{\text{плав. } \text{CsNO}_3} = 414^\circ\text{C}$), которое необходимо для уменьшения растворимости CsNO_3 , при многократно повторяемых циклах насыщения. Затем блоки с отвержденным реэкстрактом ^{137}Cs помещали в контейнеры для их перевозки в специализированный пункт «РосРАО».

Общий вид установки с обозначением ее основных узлов для проведения экспериментов с модельным раствором реэкстракта цезия показан на рис. 3.

Установка состоит из нестандартной печи резистивного нагрева (1), имеющей поворотное дно (3).

В установке использована горизонтальная фиксация двух цилиндрических блоков (2), которая оказалась наиболее эффективной для дистанционного обслуживания манипуляторами. Также предусмотрено вертикальное перемещение блоков с фиксацией их в трех положениях:

- нижнее положение – для насыщения блоков погружением в емкость (4) с реэкстрактом Cs;
- среднее положение – для перемещения блоков, насыщенных CsNO_3 , в пенал (5) из нержавеющей стали и замены их на новые, расположенные на

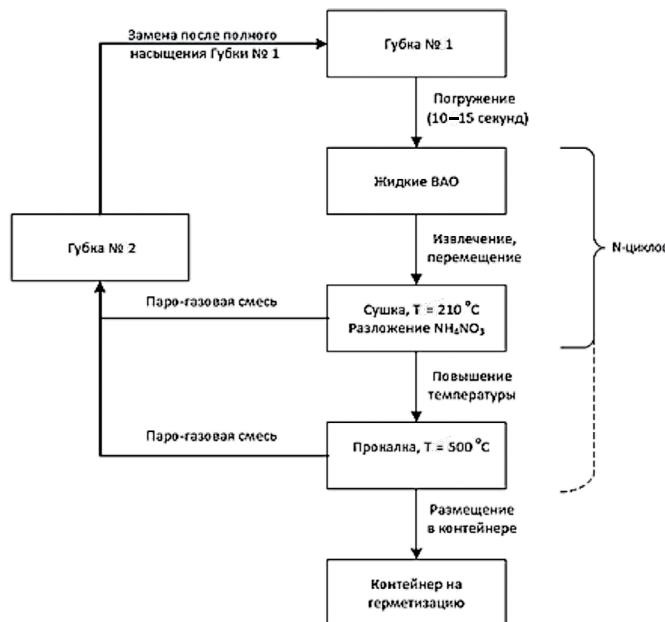


Рис. 2. Схема отверждения реэкстракта ^{137}Cs с использованием блоков «Губка».

поворотном дне (3) нестандартной электрической печи (1);

- верхнее положение – для проведения в жаровом пространстве печи сушки реэкстракта Cs, термического разложения NH_4NO_3 и оплавления CsNO_3 ;
- локальная система газоочистки (ГО) (6) включала в себя три барботера-конденсатора объемом по 0.3 dm^3 .

При помощи манипуляторов каждые два блока «Губки» после окончательной прокалки загружали в один пенал объемом $\sim 100\text{ cm}^3$. На их место помещали два новых блока из гнезд поворотного дна печи (3).

Таблица 3. Результаты операций по отверждению реэкстракта ^{137}Cs

Кампания	Объем отверженного реэкстракта ^{137}Cs , dm^3	Загрузка контейнера по ^{137}Cs		Удельная загрузка по ^{137}Cs	
		Бк (Ки)	г	Бк/г (Ки/г)	мг/г
1	2.6	1.57×10^{12} (42.5)	1.53	6.55×10^{10} (1.77)	64
2	2.7	1.68×10^{12} (45.3)	1.63	7.03×10^{10} (1.9)	69
3	2.9	1.78×10^{12} (48.0)	1.73	7.4×10^{10} (2.0)	72
4	2.8	1.71×10^{12} (46.3)	1.67	7.14×10^{10} (1.93)	69
5	3.4	2.03×10^{12} (54.8)	1.97	8.44×10^{10} (2.28)	82
6	3.6	2.14×10^{12} (58.0)	2.09	8.95×10^{10} (2.42)	87



Рис. 3. Установка «ПОРА» для отработки процесса с раствором модельного реэкстракта цезия. 1 – электрическая печь; 2 – два блока ПНМ; 3 – поворотное дно печи с двумя блоками ПНМ; 4 – емкость с реэкстрактом Cs; 5 – пенал для двух блоков ПНМ, насыщенных CsNO_3 ; 6 – система газоочистки (набор из трех барботеров-конденсаторов).

Все операции по отверждению реэкстракта ^{137}Cs проводили в горячей камере ГК-5 НЭК, г. Гатчина, где была размещена установка.

γ -Активность ^{137}Cs в растворах определяли на гамма-спектрометре Canberra с HPGe детектором GC 1018, а концентрацию NH_4^+ – по стандартной методике [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные результаты 6 кампаний по отверждению реэкстракта ^{137}Cs на установке ГК-05 с

Таблица 4. Распределение ^{137}Cs в системе газоочистки при проведении кампаний по отверждению

Кампания	Активность ^{137}Cs						Аэрозольный унос ^{137}Cs , отн. %	
	БК-1		БК-2		БК-3			
	Бк ($\times 10^{-10}$)	Ки	Бк ($\times 10^{-9}$)	Ки	Бк ($\times 10^{-9}$)	Ки		
1	7.03	0.19	1.33	0.0036	0.70	0.0019	0.46	
2	7.77	0.21	1.63	0.0044	0.67	0.0018	0.48	
3	7.77	0.21	1.44	0.0039	0.59	0.0016	0.45	
4	7.4	0.2	1.41	0.0038	0.74	0.0020	0.44	
5	8.88	0.24	1.48	0.0040	1.15	0.0031	0.45	
6	8.88	0.24	1.33	0.0036	1.11	0.0030	0.43	

использованием двух блоков «Губки» в каждой представлена в табл. 3. Для перехода от активности к весовой форме использовали значения суммарной весомости 1 Ки ^{137}Cs [11], которая с учетом выдержки продуктов до их отверждения составляла величину, примерно равную 36 мг/Ки.

В процессе сушки и прокалки блоков «Губки» при разложении нитрата аммония вместе с парогазовой смесью происходил аэрозольный унос ^{137}Cs , который вместе с продуктами разложения улавливается в барботерах-конденсаторах (БК). Результаты анализов жидких проб из всех трех аппаратов на содержание цезия-137 приведены в табл. 4.

По данным табл. 4, аэрозольный унос ^{137}Cs не превышал 0.5 отн. % от его количества, причем основная часть его содержалась в барботере-конденсаторе БК-1. Удельная активность вторичных ЖРО, представляющих собой объединенный раствор из всех БК общим объемом почти 20 дм³, не превышала 0.1 Ки/дм³, при этом содержание иона аммония было на уровне 1.7 г/дм³. Низкое содержание последнего объясняется, вероятно, тем, что на развитой поверхности в порах «Губки» процесс термического разложения нитрата аммония сопровождается образованием в основном закиси азота и воды и только небольшая часть соли возгоняется в виде паров [10].

Такие показатели вторичных ЖРО в виде САО позволили после упаривания примерно в 5 раз кондиционировать их путем цементирования с получением цементного компаунда объемом 4.7 дм³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате эксплуатации установки «ПОРА» было отверждено 18 дм³ реэкстракта ^{137}Cs в виде ВАО с использованием 12 блоков «Губки»:

- 5.3 дм³ реэкстракта ^{137}Cs с использованием 4 блоков (кампания 1 и 2);

- 5.7 дм³ с использованием 4 блоков (кампания 3 и 4);

- 7 дм³ с использованием 4 блоков (кампания 5 и 6).

Коэффициенты сокращения общего объема ВАО после его отверждения составили для кампаний 1 и 2 ~40, для кампаний 3 и 4 ~44 и для кампаний 5 и 6 ~53.

Шесть контейнеров (единичным объемом по 100 см³), в каждом из которых находилось по два блока «Губки», с общей активностью 10.91×10^{12} Бк (295 Ки) в виде твердых ВАО вместе с цементным блоком объемом 4.7 дм³ категории САО были переданы по актам в хранилище РАО на площадке НЭК РИ для последующей отправки в специализированный пункт на площадку РосРАО (г. Сосновый Бор).

По результатам работы с использованием ПНМ в условиях горячей камеры было принято решение по использованию данной технологии для обращения с другими типами ЖРО на площадке НЭК РИ, образующихся в ходе НИОКР по переработке реального ОЯТ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0033831124060087>

В дополнительных материалах представлена фотография установки «ПОРА» в горячей камере ГК-05.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nardova A.K., Tumanova O.S. // Proc. Int. Topic Meeting on Nuclear and Hazardous Waste Management. Seattle, 18–23.08.1996. Am. Nucl. Soc. 1996. Vol. 2. P. 2154–2160.
2. Simmons J.H., Macedo P.B., Barkatt A., Litovitz T.A. // Nature. 1979. Vol. 278. P. 729–731.
3. Захаров М.А., Потемкина Т.И., Козарь А.А. // Неорганические материалы. 1993. Т. 29. № 3. С. 379–380.
4. Анишиц Н.Н., Верещагина Т.А., Баюков О.А. Саланов А.Н., Анишиц А.Г. // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 3. С. 410–422.
5. Knecht D.A., Tranter T.J., Aloy A.S., Anshits A.G., Tretyakov A.A., Macheret J. // WM'01: Proc. Waste Management Symp. 2001. P. 79–83.
6. Aloy A.S., Sapozhnikova N.V., Kol'tsova T.I., Strelnikov A.V. // Proc. 10th Int. Conf. on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management (ICEM'05). Glasgow, 4–8.09.2005. Am. Soc. of Mechanical Engineers. 2005. P. 1252–1255.
7. TRS 377: Minimization of Radioactive Waste from Nuclear Power Plants and Back End of the Nuclear Fuel Cycle. Vienna: IAEA, 1995. P. 59–61.
8. Есимантовский В.М., Визный А.Н., Галкин Б.Я., Родионов С.А., Шишкин Д.Н. // Четвертая Рос. конф. по радиохимии. Озерск, 20–25.10.2003. ПО “Маяк”, 2003. С. 99–100.
9. Aloy A.S., Anshits A.G., Tretyakov A.A., Knecht D.A., Tranter T.J., Macheret Y. // Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIII. Boston, 29.11–02.12.1999. Vol. 608. P. 637–642.
10. Feick G., Hainer R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. P. 5860–5863.
11. Алой А.С., Баранов С.В., Логунов М.В., Слюнчев О.М., Харлова А.Г., Царицына Л.Г. Источники гамма-излучения с цезием-137 (свойства, производство, применение). Озерск: ПО «Маяк», 2013. 232 с.

Solidification of the Strip Solution Containing Cesium-137 Using Gubka Porous Inorganic Material

A. S. Aloy^a, * A. N. Vizniy^a, T. I. Koltsova^a, and D. N. Shishkin^a

^a*Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28, 194021 St. Petersburg, Russia*

**e-mail: aloy@khlopin.ru*

Received September 10, 2024; revised November 2, 2024; accepted November 5, 2024

In the Khlopin Radium Institute, during development of extractive partitioning of the liquid high level radioactive waste (HLW), a strip solution containing up to 6.0×10^{11} Bq/dm³ (16.3 Ci/dm³) of ¹³⁷Cs in the form of a nitric acid solution was collected and temporary stored. To solidify this solution, a batch process using «Gubka» porous inorganic material (PIM) was developed and performed. Since that time, about 18 dm³ of HLW was solidified into 12 sets of «Gubka», reducing the liquid HLW volume by a factor of about 50. «Gubka» sets were placed into special containers, which were sent to the site of the RosRAO Branch in Sosnovy Bor after sealing by welding.

Keywords: cesium-137 strip solution, «Gubka», solidification, labscale installation