

ОСНОВНЫЕ ПОДХОДЫ, ОПЫТ И ПРОБЛЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ НАКОПЛЕННЫХ В ЕМКОСТЯХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ СЛОЖНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

П. В. Козлов, М. Б. Ремизов, Р. А. Макаровский, И. И. Дементьева,
Н. А. Лупеха, Е. Н. Зубриловский, С. В. Кустов, А. А. Мирошниченко
ФГУП «ПО «Маяк», г. Озерск Челябинской обл.

Статья поступила в редакцию 11 октября 2018 г.

Приведена концепция обращения с высокоактивными гетерогенными отходами, накопленными на радиохимическом производстве при реализации оборонной программы. Представлена технологическая схема переработки данной группы отходов, основные этапы ее создания и предполагаемые результаты внедрения.

Ключевые слова: высокоактивные отходы, емкости-хранилища, нейтрализация, фильтрация, растворение, осаждение, сорбция, экстракция, остекловывание, цементирование.

Введение

На ФГУП «ПО «Маяк» накоплено значительное количество гетерогенных высокоактивных отходов, образовавшихся в результате работы оборонного производства по радиохимическому выделению оружейного плутония. В настоящее время эти отходы после длительного этапа хранения и выполнения мероприятий по обеспечению безопасной эксплуатации емкостей-хранилищ представляют собой слабощелочные и щелочные системы осадков, суспензий и осветленных растворов. Основу осадков составляют гидроксиды железа, алюминия, никеля, хрома, сульфиды железа и никеля, ферроцианиды никеля-цезия и титана-цезия. Жидкая фаза представляет собой высокосолевые растворы, химический состав которых обусловлен преимущественно гидроксидом, алюминатом и нитратом натрия. Радионуклидный состав представлен продуктами деления и различается для осветленной фазы и осадка. Активность жидкой фазы определяется главным образом ^{137}Cs , в осадке

присутствует еще и значительное количество ^{90}Sr (в равновесии с ^{90}Y), а также делящиеся компоненты — уран и плутоний.

Хранилище для данного типа отходов, состоящее из 14 бетонных, облицованных нержавеющей сталью емкостей-хранилищ объемом по 1170 м^3 каждое, активно загружалось гетерогенными высокоактивными отходами (ВАО) в период с 1968 по 1986 гг. Схема хранилища приведена на рис. 1.



Рис. 1. Хранилище накопленных ВАО

Заполнение емкостей происходило в режиме «прием—отстаивание—декантация». В результате основная часть продуктов деления и актинидов локализовалась на осадках, а среднеактивные осветленные отходы сбрасывали в оз. Карачай [1].

Хранилище было законсервировано в 1986 г. в связи с исчерпанием его емкости. Некоторые характеристики ВАО, накопленных в емкостях-хранилищах, приведены в таблице 1 [2, 3].

Таблица 1. Характеристики ВАО в емкостях-хранилищах

Емкость-хранилище	Объем ВАО, м ³	Высота осадка, м	Активность, кКи (на момент загрузки)
1	1057	4,7	1128
2	1065	3,2	1105
3	1000	0,6	4638
4	1041	1,40	4974
5	886	1,1	4885
6	899	0,9	4988
7	967	0,9	4816
8	980	1,0	4998
9	1134	2,9	6937
10	1150	3,1	6636
11	1137	3,1	7044
12	1123	3,3	6988
13	1055	4,4	7071
14	1070	4,4	8129
Всего:	14564	-	74327

В конце 60-х годов, когда сооружение первой очереди хранилища было закончено, проблема обращения с радиоактивными отходами была уже достаточно серьезно изучена. Однако большая часть емкостей-хранилищ не была оборудована системами охлаждения, что серьезно осложнило эксплуатацию емкостей в безопасном температурном режиме. Ко времени полного заполнения емкостей высота слоя плотного осадка достигала около 5 м, что в условиях накопления значительного количества радионуклидов и затрудненных условий отвода энергии их распада привело к неконтролируемому разогреву пульпы. Температура на дне неохлаждаемых емкостей первой очереди превышала 100 °С, что требовало принятия срочных мер. Одной из них начиная с 1987 г. явилась неоднократная обработка осадков емкостей концентрированным раствором гидроксида натрия, что обеспечило растворение значительной части твердой фазы (гидроксида алюминия и части ферроцианидов). В результате к 1994 г. температура почти во всех емкостях снизилась и стабилизировалась на безопасном уровне [4].

Вместе с тем в ходе длительной эксплуатации хранилища его конструктивные элементы подвергаются процессам старения, коррозии и разрушения. Соответственно, повышается риск

возникновения различных инцидентов, прежде всего — протечек жидких радиоактивных отходов (ЖРО) вследствие разгерметизации емкостей. Кроме того, сам принцип длительного хранения жидких ВАО не отвечает современной концепции обращения с ЖРО — они должны быть отверждены в устойчивые матричные материалы (стекло и/или цемент). Таким образом, дальнейшее хранение высокоактивных пульп в настоящее время не является приемлемым с точки зрения долговременной радиационной безопасности. Емкости подлежат разгрузке и ликвидации в течение обозримого будущего.

Одним из обстоятельств, препятствующих проведению разгрузки емкостей, является отсутствие штатных систем размыва и освобождения их от осадков. Кроме того, в результате отдельных операций по отбору проб указанных осадков установлено, что в ряде емкостей в придонной части существует уплотненный слой малоподвижного вязкого трудноизвлекаемого осадка. Это диктует, в свою очередь, необходимость разработки и применения специальных размывочных и пульпоподъемных устройств. Установка подобных устройств на емкость требует ее вскрытия путем перфорации перекрытий, что в условиях высокой радиационной нагрузки и отсутствия достоверной информации о состоянии конструктивных материалов (бетона) является сложной инженерно-технической задачей.

После распульковки и извлечения отходов, их следует отвердить с целью приведения в безопасное для дальнейшего хранения и захоронения состояние. Непосредственно перед процессом отверждения отходы должны быть тем или иным способом подготовлены с целью минимизации объема отвержденного продукта.

Технология разгрузки емкостей-хранилищ

Для решения задачи разгрузки емкостей-хранилищ ПО «Маяк» и перевода в устойчивую матричную форму накопленных в них ВАО, образовавшихся при выполнении оборонной программы, в рамках ФЦП «Обеспечение ядерной и радиационной безопасности на 2008 год и на период до 2015 года» была разработана программа НИОКР «Разработка технологии и оборудования для переработки накопленных жидких радиоактивных отходов ФГУП ПО «Маяк» [2, 3].

Заказчиком программы являлась Госкорпорация «Росатом», исполнителем — ФГУП «ПО «Маяк». Кроме того, к выполнению работ был подключен ряд производственных, научных и конструкторских организаций России: ФГУП «ГХК», ОАО «ВНИИНМ», ФГУП «НПО РИ», МосНПО «Радон», ОАО «СвердНИИХиммаш» и ряд других.

Одним из результатов выполнения данной программы явилась разработка проекта стенда

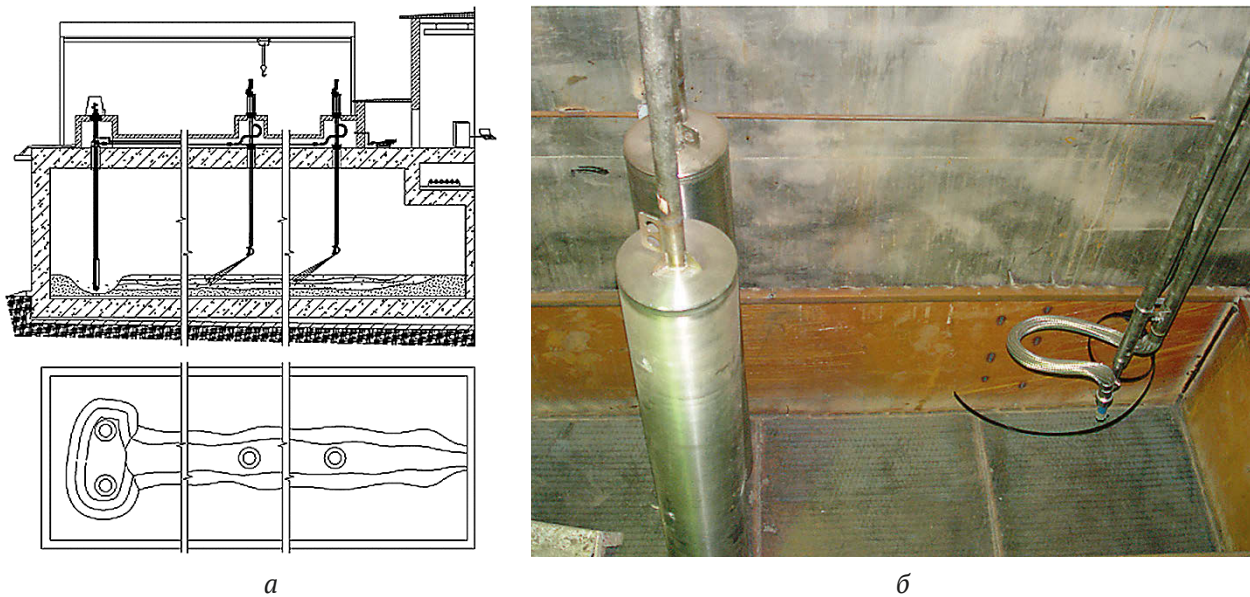


Рис. 2. Схема размещения в емкости-хранилище (а) и внешний вид (б) пульпоподъемного оборудования

пульпоподъемного оборудования, его монтаж и наладка, проведенная с участием представителей организации-разработчика ФГУП «ГХК», имеющего многолетний опыт эксплуатации пульпоподъемного оборудования.

После перфорирования перекрытия емкости-хранилища на него будет устанавливаться специальная площадка, на которой будет закреплено оборудование стенда. На рисунке 2а показана схема установки пульпоподъемного оборудования на емкость-хранилище, на рисунке 2б — фотография установленного в радиохимическом каньоне части основного оборудования.

На этом рисунке справа показано размывочное устройство, основными конструктивными элементами которого являются сопло с приводом поворота как в горизонтальной, так и вертикальной плоскостях, снабженное системой управления (вынесенной за пределы каньона), позволяющей работать в ручном и автоматическом режимах. Слева ближе к стене расположены пульсационное перемешивающее устройство и пульсационный насос, предназначенные для поддержания во взвешенном состоянии и откачки суспензии в другую емкость или для подачи раствора на размывочное устройство. Контроль за обстановкой в емкости в ходе раскочки, рельефом донных осадков будет осуществляться с помощью специальной системы видеонаблюдения. В качестве рабочей жидкости в процессе размыва предполагается использовать осветленную фазу ВАО из тех же емкостей либо бессолевой конденсат. Успешные испытания указанного оборудования на специально разработанных модельных системах были проведены специалистами ФГУП «ПО «Маяк» в 2010—2011 гг.

Следует отметить, что предлагаемый способ имеет ряд существенных недостатков:

- значительные габариты погружного оборудования (пульсационного насоса и размывочного устройства), которые не позволяют вводить его через имеющиеся относительно компактные технологические отверстия в емкости (проходки);
- необходимость нарушения целостности перекрытия емкости-хранилища и, как следствие, снижение его несущей способности;
- увеличение нагрузки на конструкции перекрытия за счет размещения большого количества дополнительного оборудования и биологической защиты (десятки тонн);
- необходимость оценки текущего состояния строительных конструкций и обоснования устойчивости емкости при одновременном воздействии указанных факторов, а также реализации компенсирующих мер (усиление конструкции, распределение нагрузки и т. д.), что является весьма технически сложной и затратной задачей.

В качестве альтернативного варианта специалистами предприятия было предложено использовать для извлечения осветленной фазы и подвижной части пульпообразных высокоактивных отходов имеющиеся технологические отверстия (проходки), например, под контрольно-измерительные приборы [5]. После удаления прибора в проходку опускается труба на необходимую глубину и за счет воздействия внешнего побудителя (например, создания разряжения в трубе) производится откачка жидких высокоактивных отходов. Вновь проложенные линии трубопровода, проходящие за пределами существующего контура биологической защиты емкости-хранилища, экранируются локальной легковозводимой биологической защитой для предотвращения превышения дозовой нагрузки на персонал (рис. 3).

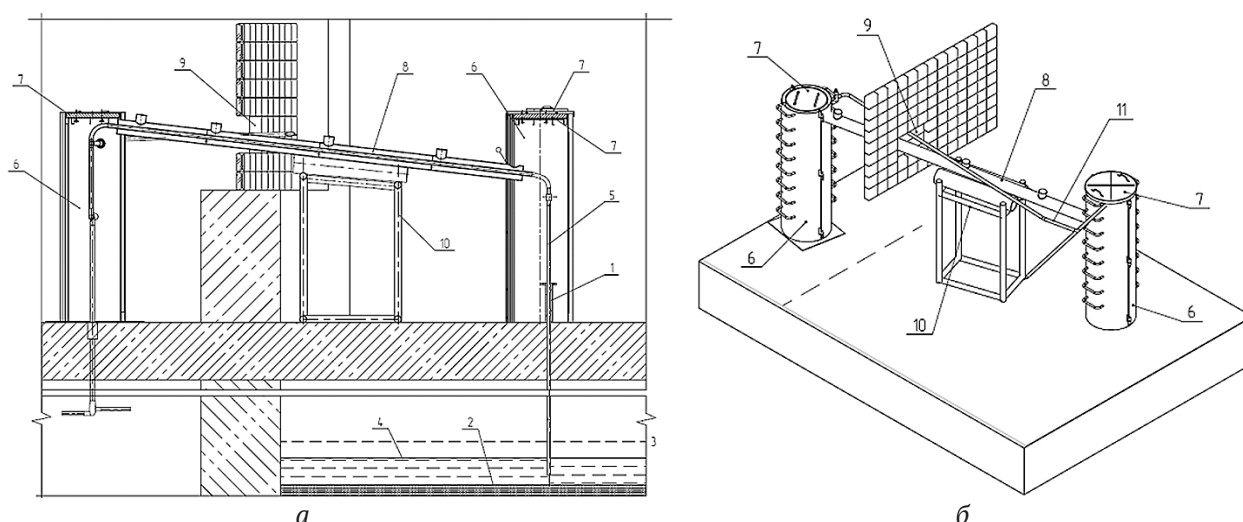


Рис. 3. Общий вид системы разгрузки емкости-хранилища (а) и биологическая защита отрезка линии выдачи ЖРО, расположенного вне емкости (б)

1 – технологическое отверстие для размещения термометра, 2 – слой плотного осадка на дне, 3 – уровень декантации емкости, 4 – подвижная часть ЖРО, 5 – линия трубопровода за пределами существующего контура биологической защиты, 6 – цилиндрический разъемный защитный кожух, 7 – крышка кожуха, 8 – защитный цилиндрический лоток, 9 – проем в стене, 10 – опорная конструкция, 11 – линия подачи воды для промывки тракта

Малое сечение опускной трубы и вновь проложенной линии трубопровода обуславливают небольшой объем (45–55 мм слой свинца) и массу дополнительной биологической защиты (около 6 т), что позволяет выполнить опорожнение емкости с минимальными издержками, без проведения специальной диагностики состояния строительных конструкций и выполнения работ по их усилению. Накопление извлеченных жидких ВАО в промежуточной емкости с последующим возвратом их в емкость-хранилище на поверхность слоя осадка позволяет осуществить размывку основной его части путем многократной циркуляции раствора. Накапливающийся в донной части промежуточной емкости слой извлеченного осадка периодически выводится на последующие стадии переработки ВАО. Использование жидких ВАО в качестве рабочей среды для размывки осадка позволяет минимизировать объем вторичных жидких отходов при опорожнении емкости-хранилища. Для дополнительного растворения наиболее плотных слоев осадка можно использовать на финальной стадии процесса низкосольевые конденсаты.

Разработанная система разгрузки к настоящему времени позволила извлечь из емкости-хранилища более 110 м³ жидких ВАО, находившихся ниже уровня декантации штатной системы.

Недоизвлеченные указанным способом мало-подвижные осадки необходимо будет удалять уже с применением погружного размывочного и пульпоподъемного оборудования, либо (в случае невозможности размещения такого оборудования на перекрытии) принимать отдельные решения по иммобилизации осадка непосредственно в емкости.

Технология подготовки ВАО к отверждению

На начальном этапе разработки технологии переработки накопленных ВАО предполагалось проводить прямое отверждение извлеченных отходов (совместно жидкой фазы и осадков) в боросиликатное стекло посредством двухстадийного процесса остекловывания, для чего предполагалось использовать на первой стадии кальцинатор либо роторно-пленочный испаритель для сушки/концентрирования ЖРО, а на второй стадии плавитель типа «холодный тигель». Однако в процессе отработки технологии и оборудования концепция переработки претерпела кардинальные изменения. Опыт исследований, проведенных в 2008–2011 гг. в рамках выполнения вышеупомянутой программы, показал, что прямое отверждение накопленных ВАО в боросиликатное стекло приведет к образованию очень большого количества остеклованных отходов — не менее 2 тыс. т на 1 тыс. м³ ВАО вследствие ограничения по содержанию в таком стекле ряда критических компонентов (например, сульфатов, хрома) и других факторов. Для сравнения: с 1987 по 2010 гг. на существующем комплексе остекловывания ПО «Маяк» при отверждении текущих ВАО нарабатано около 6,2 тыс. т стекла. Очевидно, что подобный подход к переработке накопленных ВАО неприемлем [2, 3].

Разработанная авторами (на основе исследований, проведенных в Радиовом институте и ФГУП «ПО «Маяк») концепция переработки накопленных ВАО включает в себя идею фракционирования, т. е. разделения исходных ВАО на ряд потоков (ВАО и САО) с их последующей переработкой на установках остекловывания с

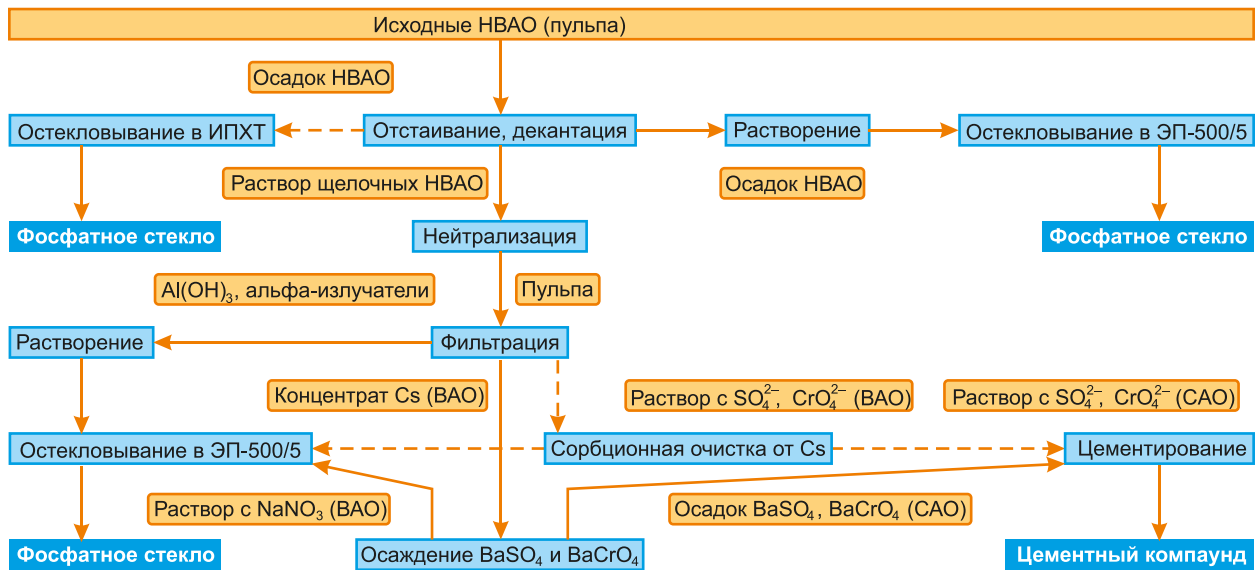


Рис. 4. Технологическая схема подготовки накопленных ВАО к отверждению с разделением потоков

плавителем прямого электрического нагрева, на комплексе цементирования и для наиболее сложных осадков — остекловывания с применением плавителя типа «холодный тигель» (рис. 4). Техническая реализация концепции позволит сократить количество остеклованных отходов в разы и, главное, осуществить разгрузку емкостей в обозримые сроки [6].

Снижение количества остеклованных ВАО может быть достигнуто с применением следующих подходов:

- 1) использование для отверждения ВАО алюмофосфатного стекла, для которого по сравнению с боросиликатным стеклом ограничения по содержанию сульфатов существенно менее жесткие (потенциально до 3% масс. вместо 1% масс.);
- 2) выведение значительной части отходов в категорию САО с последующим отверждением методом цементирования на создаваемом на предприятии высокопроизводительном комплексе;
- 3) выведение сульфат-ионов и хрома из ВАО в отдельный поток (потоки).

Извлекаемые из емкостей-хранилищ накопленные ВАО (раствор и осадки) разделяются на твердую и жидкую фазы посредством отстаивания и декантации осветленного раствора. Осадки могут быть направлены на отверждение в «холодном тигле» либо на растворение в азотной кислоте (в смеси азотной и ортофосфорной кислот) с последующим остекловыванием в печи прямого электрического нагрева. Щелочной осветленный раствор направляется на дальнейшую переработку.

Первой стадией переработки осветленного раствора является нейтрализация, которая проводится концентрированной азотной кислотой [7, 8]. Образующийся осадок гидроксида алюминия (с зафиксированными на нем

альфа-излучающими нуклидами) промывается на мембранных фильтрах с целью удаления из него сульфатов, хроматов, сгущается [9] и после растворения направляется на печь типа ЭП-500/5 в качестве флюсующей (по алюминию) добавки. Это позволит заместить (сэкономить) до 700 т реагентного нитрата алюминия. Промывные растворы подсоединяются к осветленному раствору.

Далее, по первому варианту, осветленный раствор, содержащий нитрат натрия в высокой концентрации, подвергается очистке от сульфатов и хроматов при высоком содержании их в растворе (осаждением соответствующих малорастворимых соединений бария) и направляется на флюсование (по натрию) как текущих, так и накопленных ВАО для остекловывания в печи прямого электрического нагрева. Осадки сульфата и хромата бария направляются на цементирование совместно с САО (технологическая схема создаваемого комплекса не предусматривает возможности отдельного отверждения растворов и пульп).

По второму варианту осветленный раствор после предварительного сорбционного извлечения (на ферроцианидных сорбентах, например на ФС-10 [10]) большей части цезия направляется на упаривание. Цезиевый десорбат направляется на остекловывание в печь прямого электрического нагрева. Полученный натрий-содержащий кубовый остаток направляется на цементирование, поскольку по уровню удельной активности альфа- и бета-излучающих нуклидов после двух соответствующих стадий очистки данный раствор может быть отвержден указанным методом. Присутствующие в растворе сульфат- и хромат-ионы существенного влияния на процесс цементирования и качество образующегося компаунда не оказывают. Данный вариант может быть реализован как в случае

временной остановки процесса остекловывания основного потока ВАО, образующихся при текущей переработки ОЯТ, так и в параллельном с первым вариантом режиме. Возможность перераспределения потока высокосолевого натрийсодержащего декантата между двумя установками отверждения позволит также оперативно корректировать состав ВАО, направляемых на установку остекловывания, исходя из технологических условий соблюдения соотношений основных стеклообразующих компонентов — натрия и алюминия.

Описанная схема обращения с извлеченными высокоактивными суспензиями является базовой, что в 2012 году нашло отражение в проектной документации на опытно-промышленную установку, подготовленной в рамках выполнения ФГУП «ПО «Маяк» государственного контракта. В ходе выполнения данного контракта были проведены оценочные расчеты по количеству отвержденных РАО, образующихся при переработке ВАО, извлекаемых из одной емкости-хранилища (усредненного состава). Информация по количеству боросиликатного и алюмофосфатного стекла, образующихся при прямом отвержении ВАО, приведены в таблице 2.

Таблица 2. Масса стекла при прямом остекловывании всей емкости

Тип матрицы	Стекло из декантата, т	Стекло из осадка, т	Общая масса стекла, т
Боросиликатное стекло	920	1060	1980
Фосфатное стекло	572	184	756

В таблице 3 приведены данные по количеству остеклованных и цементированных отходов, образующихся при отверждении ВАО с разделением потоков по одной из описанных схем — с выведением высокосолевого натрийсодержащего потока на цементирование.

Таблица 3. Масса стекла и цемента при разделении потоков

Тип матрицы	Стекло и цемент из декантата, т	Стекло из осадка, т	Общая масса стекла, т
Боросиликатное стекло	117	1060	1177
Фосфатное стекло	64	354	418
Цемент	1960	-	-

При этом следует отметить, что алюминий, извлекаемый из осветленной фазы ВАО, в данном случае выступает в качестве флюсующей добавки при варке алюмофосфатного стекла, а активность локализуемых в стекле радионуклидов из данного потока мала по сравнению с возможностями по их включению в стекло (10—15 % от возможного). Таким образом, в получаемое стекло с успехом можно отверждать другие

группы отходов, хоть текущие, хоть накопленные. Извлекаемый же из щелочного декантата алюминий в данном случае следует рассматривать, как заменитель реагентного алюминия.

При подобной постановке вопроса можно утверждать, что в результате переработки осветленной фазы накопленных ВАО образуются только цементный компаунд.

Как видно из приведенных выше данных, реализация предложенной схемы разделения потоков дает почти пятикратный выигрыш по массе стекла по сравнению с прямым остекловыванием в боросиликатное стекло, и практически двухкратный — по сравнению с прямым остекловыванием в фосфатное стекло.

В то же время, учитывая разнообразие состава накопленных ВАО, а также сложность получения достоверной информации об их характеристиках, специалистами ПО «Маяк» совместно с рядом научно-исследовательских организаций (ИФХЭ РАН, Институт химии ДВО РАН, Радиевый институт и др.) исследуются дополнительные технологические решения по подготовке извлеченных отходов к отверждению (как осадков, так и осветленной фазы).

Что касается технологии обращения с высокоактивными осадками, то возможен вариант отверждения их нерастворимой части (а также осадков, содержание в которых критических компонентов не позволяет осуществлять их переработку на установке с плавителем джоулева нагрева) в «холодном тигле» в алюмофосфатное стекло. Рассматривается также вариант извлечения из растворенных осадков радионуклидов сорбционными и экстракционными методами для последующего остекловывания концентрата и дальнейшего цементирования очищенных (до уровня САО) растворов, содержащих основную массу «проблемных» для остекловывания стабильных элементов (Fe, Cr, Ni, S и т. д.) [11].

По технологической схеме подготовки к отверждению осветленной фазы ВАО прорабатываются следующие варианты:

- 1) ультрафильтрационное удаление альфа-излучающих нуклидов с последующим сорбционным выделением цезия непосредственно из щелочного раствора с использованием, например, резорцинформальдегидных смол многократного действия [7, 12] либо неорганических ионообменников однократного действия [13];
- 2) экстракционное выделение цезия и альфа-излучателей также из щелочного раствора с применением каликсаренов в смеси с экстрагентами других классов [14, 15].

Указанные подходы в случае удачной реализации могут перевести данные ЖРО в категорию САО, что позволит проводить их отверждение на создаваемом высокопроизводительном комплексе цементирования.

Возможна также оптимизация отдельных стадий процесса переработки, например нейтрализация

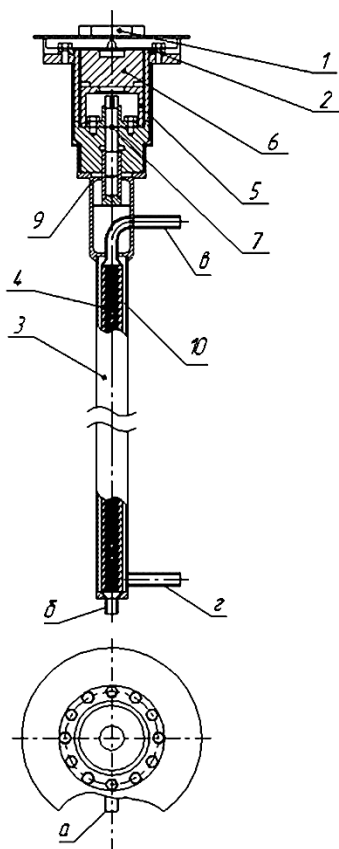


Рис. 5. Общий вид фильтрационного модуля

а – вход воздуха, б – вход исходной суспензии, в – выход сконцентрированной суспензии, г – выдача фильтрата, 1 – крышка, 2 и 5 – вставки, 3 – корпус, 4 – кожух с фильтрующим элементом, 6 – защита, 7 – винт, 9 и 10 – полости

осветленной фазы не азотной кислотой, а барботированием углекислого газа (карбонизацией) [7, 16]. Подобный подход изначально был предложен специалистами Радиового института, проработан сотрудниками предприятия и имеет перед кислотным вариантом ряд преимуществ, актуальность которых зависит от общей конфигурации схемы подготовки осветленной фазы к отверждению.

Сорбционный процесс может также быть использован на стадии удаления сульфат- и хромат-ионов из осветленной фазы путем применения сорбционно-реагентных материалов на основе смешанных силикатов бария-кальция. Реализация процесса в варианте сорбционных колонн более технологична, нежели в виде осадительного процесса с необходимостью последующего разделения твердой и жидкой фаз.

Для стадий мембранного разделения компонентов специалистами предприятия разработано и запатентовано устройство для фильтрации жидких радиоактивных отходов, приспособленное для дистанционного обслуживания (рис. 5) [17]. Конструкция устройства позволяют реализовать весь рабочий цикл, включая монтаж и демонтаж, в полностью дистанционном режиме. Принцип его работы основан на проведении проточной (тангенциальной) фильтрации,

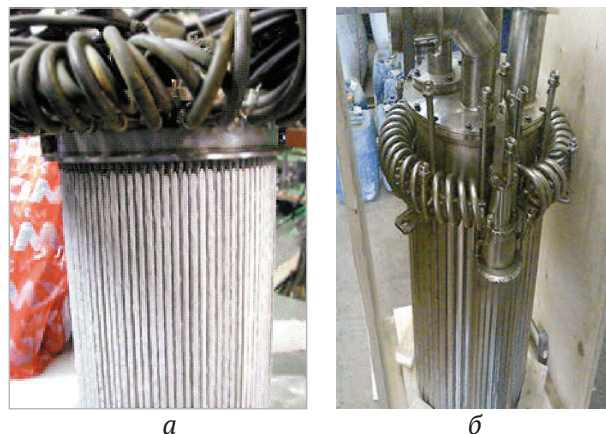


Рис. 6. Внешний вид «холодных тиглей» конструкции ФГУП МосНПО «Радон» (а) и ОАО «ВНИИНМ» (б)

которая не предполагает накопления загрязняющих компонентов (твердой фазы, коллоидов) на фильтрующей поверхности фильтра, так как они смываются потоком исходного раствора, движущегося параллельно мембране. По мере продвижения вдоль фильтра поток исходной суспензии концентрируется. В качестве фильтрующего элемента используются многоканальные (19 каналов) керамические модули из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с фильтрующим слоем, выполненным из TiO_2 (или ZrO_2), нанесенным на внутреннюю поверхность каналов. Размер пор фильтрующего слоя составляет от 10 нм (для ультрафильтрационных элементов) до 300 нм (для микрофильтрационных). Могут использоваться фильтры как зарубежного (MEMBRAFLOW control systems GmbH), так и отечественного (НПО «Керамикфильтр») производства.

Переработка извлеченных ВАО после предварительной подготовки будет осуществляться совместно с другими потоками отходов радиохимического производства в электропечах типа ЭП и на комплексе цементирования. Исключение может составлять лишь небольшой по своему объему поток так называемых сложных осадков, остекловывание которого возможно будет реализовать лишь с применением индукционного плавителя (ИПХТ) с применением алюмофосфатного стекла. Под подобные плавители в проекте нового комплекса остекловывания зарезервированы отдельные камеры [18]. В настоящее время не существует действующих установок ИПХТ в радиохимическом исполнении (с возможностью полностью дистанционной работы, обеспечиваемой соответствующим комплексом периферийных устройств), имеющих значимый опыт эксплуатации на реальных ВАО. В качестве прообраза подобного плавителя на ФГУП «ПО «Маяк» на специально созданном стенде были испытаны тигли разработки МосНПО «Радон» и ОАО «ВНИИНМ» (рис. 6).

Испытанные «холодные тигли» представляли собой цилиндрическую конструкцию из водоохлаждаемых элементов с изолирующими

вставками. Подача концентрированных ВАО непрерывная, слив расплава — непрерывный или периодический. Рабочая частота индуктора у тигля ОАО «ВНИИНМ» составляла $(0,90 \pm 0,01)$ МГц, у тигля ФГУП МосНПО «Радон» — $(1,76 \pm 0,44)$ МГц. Относительно небольшая производительность тиглей по стеклу (15–25 кг/ч) дает возможность остекловывания части общего потока накопленных ВАО с наиболее проблемным химическим и фазовым составом.

Следует отметить, что обе испытанные конструкции имеют общий конструктивный недостаток — отсутствие донного слива расплава, что потенциально может привести к накоплению в «мертвом» объеме отдельных малорастворимых в расплаве фракций с повышенной плотностью (например, благородных металлов, шпинелей) и нарушению процесса варки стекла.

Производительность переработки накопленных ВАО по предложенной технологической схеме в настоящее время оценить достаточно сложно, поскольку, во-первых, на предприятии отсутствует опыт по «размывке» плотных донных отложений в хранилищах ВАО, а во-вторых, при ее реализации предполагается использование установок, основной задачей которых будет являться отверждение текущих ЖРО, образующихся при функционировании радиохимического производства. На данный момент на основании оценочных расчетов условно принято, что средняя скорость освобождения и переработки накопленных ВАО составит 1 емкость (около 1 тыс. м³) за 3 года. Указанный срок может быть скорректирован в меньшую сторону при наработке собственного опыта по освобождению емкостей-хранилищ от отложений осадков, подготовке извлеченных отходов и отверждению, вследствие планомерной оптимизации

каждой стадии технологической схемы и введения в строй дополнительных установок на лимитирующих переделах.

Однозначно можно констатировать, что реализация предложенной концепции разделения (фракционирования) накопленных отходов с отверждением конечных потоков в алюмофосфатное стекло и цементный компаунд приведет к сокращению количества остеклованных ВАО в 3–5 раз по сравнению с первоначально предлагавшимся прямым остекловыванием с использованием боросиликатного стекла.

После завершения в 2011 году государственного контракта проработка и совершенствование отдельных стадий переработки накопленных ВАО и технологической схемы в целом были продолжены силами специалистов ФГУП «ПО «Маяк». В таблице 2 приведена информация по степени проработки на сегодняшний момент отдельных стадий процесса подготовки накопленных ВАО к отверждению.

Необходимо отметить, что практически все варианты схемы включают схожие элементы, сопряженные в различной последовательности. С этой точки зрения целесообразным выглядит создание опытно-промышленной установки на базе наиболее развернутой схемы с последующей отработкой на реальных растворах всех стадий обращения с отходами. Указанный подход позволит совместить два процесса — начать переработку реальных отходов и получить недостающую информацию для создания промышленной установки. Следует также отметить, что в условиях нехватки достоверной информации о свойствах накопленных ВАО (химическом и радиохимическом составе, физико-химических особенностях осадка) наличие гибкой многофункциональной схемы

Таблица 2. Степень проработанности отдельных стадий подготовки к переработке накопленных ВАО

Стадия	Лабораторная проверка		Опытная проверка	
	на моделях	на реальном продукте	на моделях	на реальном продукте
«Размыв» осадков пульпоподъемным оборудованием	-	-	успешно	-
Отбор ЖРО с придонной части способом [5]	-	-	-	успешно
Растворение осадков	успешно	успешно	-	-
Нейтрализация декантата HNO ₃	успешно [8]	успешно	успешно	успешно
Нейтрализация декантата CO ₂	успешно [16]	-	-	-
Фильтрационное сгущение гидроксидных пульп	успешно [9]	спорные результаты	успешно	успешно
Выведение сульфатов и хроматов	успешно [19]	спорные результаты	-	спорные результаты
Сорбция Cs на ФС-10	успешно [10]	успешно [10]	-	имеется положительный опыт на схожих продуктах ПО «Маяк»
Сорбция Cs на резорцинформальдегидных смолах	успешно [12]	успешно	-	имеется положительный опыт на схожих продуктах в Саванна Ривер
Сорбция Cs на неорганическом зарубежном ионите	успешно	успешно [13]	-	успешно
Экстракция каликсаренами	успешно [14]	успешно [15]	-	-

подготовки их к отверждению является насущной необходимостью.

Для испытания и внедрения новой опытно-промышленной технологии в рамках ФЦП ЯРБ первоначально планировалось создание опытно-промышленных установок освобождения емкости-хранилища и подготовки накопленных ВАО к отверждению. В соответствии с первоначальным графиком выполнения работ [2] данные установки должны были быть введены в эксплуатацию в конце 2015 года. Однако вследствие сокращения федерального финансирования установки созданы не были. На предприятии было проведена модернизация и дооснащение отдельных аппаратов и установок для проведения опытных и опытно-промышленных работ с жидкими ВАО (извлечения с глубинного уровня, нейтрализации, фильтрации). Однако, в силу отсутствия возможности учета специфики отдельных операций, указанное оборудование работает не в оптимальном режиме, с большими временными издержками и не обеспечивает в ряде случаев наилучших показателей процессов. Таким образом, вопрос создания специализированной опытно-промышленной установки для подготовки накопленных ВАО к отверждению не потерял своей актуальности.

Заключение

В 2018 году между ФГУП «ПО «Маяк» и Госкорпорацией «Росатом» заключен договор на переработку первой партии накопленных ВАО (около 60 м³) в соответствии с разработанной технологической схемой для демонстрации технических возможностей предприятия в данном направлении. Полномасштабная проверка технологии может быть осуществлена с вводом в эксплуатацию комплекса цементирования САО, т. е. не раньше 2019 года.

Разработанная технология позволит освободить от накопленных ВАО все 14 емкостей-хранилищ с получением 5-6 тыс. т стекла в приемлемые сроки. При этом предложенная технология позволит рационально распределить РАО по способам их отверждения (цементированием и остекловыванием), минимизировав при этом объем остеклованных ВАО и снизив в долгосрочной перспективе последующие расходы на хранение отвержденных отходов и передачу их ФГУП «НО «РАО» на захоронение.

Литература

1. Логунов М. В., Карпов В. И., Дружинина Н. Е., Тананаев И. Г. Подходы к переработке высокоактивных пульп, накопленных на ФГУП ПО «Маяк» // Вопросы радиационной безопасности. 2011. № 1. С. 15–28.
2. Пронь И. А., Колупаев Д. Н., Ремизов М. Б., Козлов П. В., Колтышев В. К., Логунов М. В. Переработка

высокоактивных гетерогенных отходов ФГУП «ПО «Маяк» // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды. 2013. № 1. С. 22–28.

3. Баторшин Г. Ш., Ремизов М. Б., Козлов П. В., Логунов М. В., Кустов С. В. Технология переработки ядерного наследия ФГУП «ПО «Маяк» — накопленных высокоактивных гетерогенных отходов // Вопросы радиационной безопасности. 2015. № 1. С. 3–10.

4. Логунов М. В., Карпов В. И., Тананаев И. Г. Стабилизация теплофизического состояния и обследование некоторых емкостей-хранилищ высокоактивных пульп на ФГУП «ПО «Маяк» // Вопросы радиационной безопасности. 2011. № 4. С. 18–27.

5. Кустов С. В., Мирошниченко А. А., Зубриловский Е. Н., Свирипов В. С., Козлов П. В. Способ извлечения жидких высокоактивных отходов из емкостей-хранилищ: Заявка на изобретение № 018129679/07(047931) от 15.08.2018.

6. Баторшин Г. Ш., Иванов И. А., Козлов П. В., Мокров Ю. Г. Основные стратегические решения по модернизации системы обращения с РАО на ФГУП «ПО «Маяк» // Вопросы радиационной безопасности. 2013. № 3. С. 3–11.

7. Козлов П. В., Ремизов М. Б., Логунов М. В., Колтышев В. К. Варианты реализации технологии предварительной подготовки осветленной фазы емкостей-хранилищ накопленных ВАО к отверждению // Вопросы радиационной безопасности. 2013. № 2. С. 34–47.

8. Козлов П. В., Ремизов М. Б., Дементьева И. И., Павлова Н. М. Влияние параметров нейтрализации осветленной фазы емкостей-хранилищ накопленных ВАО на свойства образующихся суспензий. Часть 1. Кислотная нейтрализация // Вопросы радиационной безопасности. 2012. № 1. С. 61–72.

9. Козлов П. В., Ремизов М. Б., Дементьева И. И. Изучение процессов промывки осадков от нейтрализации декантата емкостей-хранилищ ВАО // Вопросы радиационной безопасности. 2013. № 1. С. 44–55.

10. Козлов П. В., Казадаев А. А., Макаровский Р. А., Ремизов М. Б., Вербицкий К. В., Логунов М. В. Разработка технологии извлечения цезия из осветленной фазы емкостей-хранилищ ВАО ФГУП «ПО «Маяк» на ферроцианидном сорбенте // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 255–260.

11. Ивенская Н. М., Козлов П. В., Ремизов М. Б., Дюг К. О. Исследование процесса выделения неодима и тория из модельных пульп накопленных ВАО с помощью твердофазных экстрагентов TEVA RESIN-B и DN RESIN-B // IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018»: Сборник тезисов. — Санкт-Петербург, 17–21 сентября 2018 г. Санкт-Петербург, 2018. С. 388.

12. Козлов П. В., Ремизов М. Б., Логунов М. В., Милютин В. В., Егорин А. М., Авраменко В. А. Сорбционное извлечение цезия из модельных щелочных ВАО на резорцинформальдегидных смолах отечественного производства // Вопросы радиационной безопасности. 2017. № 1. С. 34–41.

13. Слюнчев О. М., Ивенская Н. М. Испытание новых сорбционных материалов для очистки растворов высокого уровня активности от радионуклидов цезия // IX Российская конференция с международным участием «Радиохимия 2018»: Сборник тезисов. Санкт-Петербург, 17–21 сентября 2018 г. Санкт-Петербург, 2018. С. 453.
14. Смирнов И. В., Степанова Е. С., Тюпина М. Ю., Ивенская Н. М., Зарипов С. Р., Клешина С. Р., Соловьева С. Е., Антипин И. С. Экстракция цезия и америция *n*-алкилкаликс[8]аренами из щелочных сред // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 4. С. 329–335.
15. Ивенская Н. М., Степанова Е. С., Логунов М. В., Смирнов И. В. Экстракция долгоживущих радионуклидов из щелочных высокоактивных отходов *n*-алкилкаликс[8]ареном // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 4. С. 325–331.
16. Козлов П. В., Ремизов М. Б., Дементьева И. И., Орлова В. А., Галузин Д. Д., Алой А. С., Коварская Е. Н., Павлова Н. М. Влияние параметров нейтрализации осветленной фазы емкостей-хранилищ накопленных ВАО на свойства образующихся суспензий. Часть 2. Карбонизация / Вопросы радиационной безопасности. 2012. № 2. С. 49–59.
17. Козлов П. В., Чермных А. А., Шалашов В. А., Светлаков В. В., Кустов С. В., Ремизов М. Б., Макаровский Р. А. Устройство для фильтрации жидких радиоактивных отходов, приспособленное для дистанционного обслуживания: Патент РФ № 154344, дата выдачи 27.07.2015, приоритет полезной модели 17 ноября 2014 г., опубл. в Бюл. № 23 20.08.2015.
18. Ремизов М. Б., Козлов П. В., Логунов М. В., Колтышев В. К., Корченкин К. К. Концептуальные и технические решения по созданию на «ПО «Маяк» установок остекловывания текущих и накопленных жидких ВАО // Вопросы радиационной безопасности. 2014. № 3. С. 17–25.
19. Козлов П. В., Ремизов М. Б., Павлова Н. М., Алой А. С. Выведение серы и хрома из осветленной фазы емкостей-хранилищ ВАО перед остекловыванием // Химическая технология. 2012. Т. 13. № 12. С. 748–757.

Информация об авторах

Козлов Павел Васильевич, кандидат технических наук, доцент, руководитель группы ЦЗЛ ФГУП «ПО «Маяк» (456780, г. Озерск Челябинской обл., ул. Ермолаева, 18.), e-mail: kozlov_pavel@inbox.ru.

Ремизов Михаил Борисович, кандидат технических наук, начальник лаборатории ЦЗЛ ФГУП «ПО «Маяк» (456780, г. Озерск Челябинской обл., ул. Ермолаева, 18.), e-mail: mirem@yandex.ru.

Макаровский Роман Алексеевич, инженер-технолог-химик-исследователь, ЦЗЛ ФГУП «ПО «Маяк» (456780, г. Озерск Челябинской обл., ул. Ермолаева, 18.), e-mail: makarowski.roman@yandex.ru.

Дементьева Ирина Ивановна, инженер-технолог-химик-исследователь, ЦЗЛ ФГУП «ПО «Маяк» (456780, г. Озерск Челябинской обл., ул. Ермолаева, 18), e-mail: iidementeva@yandex.ru.

Лупеха Николай Андреевич, заместитель директора радиохимического завода, ФГУП «ПО «Маяк», (456780, г. Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, 31).

Зубриловский Евгений Николаевич, начальник цеха радиохимического завода ФГУП «ПО «Маяк», (456780, г. Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, 31), e-mail: zubrilov2007@yandex.ru.

Кустов Сергей Вячеславович, инженер-технолог радиохимического завода ФГУП «ПО «Маяк» (456780, г. Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, 31), e-mail: SVKustov@mail.ru.

Мирошниченко Александр Анатольевич, начальник радиохимического завода ФГУП «ПО «Маяк» (456780, г. Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, 31), e-mail: AAMiroshnichenko@mail.ru.

Библиографическое описание статьи

Козлов П. В., Ремизов М. Б., Макаровский Р. А., Дементьева И. И., Лупеха Н. А., Зубриловский Е. Н., Кустов С. В., Мирошниченко А. А. Основные подходы, опыт и проблемы переработки накопленных в емкостях жидких радиоактивных отходов сложного химического состава // Радиоактивные отходы. — 2018 — № 4 (5). — С. 55–66.

BASIC APPROACHES, EXPERIENCE AND PROBLEMS RELATED TO REPROCESSING OF LIQUID RADIOACTIVE WASTE OF COMPLEX CHEMICAL COMPOSITION ACCUMULATED IN STORAGE TANKS

Kozlov P. V., Remizov M. B., Makarovskiy R. A., Dementyeva I. I., Lupekha N. A.,
Zubrilovskiy Ye. N., Kustov S. V., Miroshnichenko A. A.

FSUE Mayak PA, Ozyorsk, Chelyabinsk Region, Russia

Article received 11 October 2018

Concept of management of high-level heterogeneous waste accumulated at the radiochemical plant as a result of the defense program implementation is presented. Process flow sheet is given for reprocessing of this group of waste. Main stages of the process flow sheet development are described. Expected results of the process flow sheet adoption are shown.

Keywords: high-level waste, storage tanks, neutralization, filtration, dissolution, precipitation, sorption, extraction, vitrification, cementation

References

1. Logunov M. V., Karpov V. I., Druzhinina N. Ye., Tananaev I. G. Approaches to Reprocessing of Highly Active Sludges Accumulated at FSUE Mayak PA. *Radiation Safety Problems*, 2011, no. 1, pp. 15–28. (In Russian).
2. Pron' I. A., Kolupaev D. N., Remizov M. B., Kozlov P. V., Koltyshev V. K., Logunov M. V. Reprocessing of High-Level Heterogeneous Waste Generated at FSUE Mayak PA. *Safety of Nuclear Technologies and Environment*, 2013, no. 1, pp. 22–28. (In Russian).
3. Batorshin G. Sh., Remizov M. B., Kozlov P. V., Logunov M. V., Kustov S. V. Technology for Reprocessing of FSUE Mayak PA Nuclear Legacy – Accumulated High-Level Heterogeneous Waste. *Radiation Safety Problems*, 2015, no. 1, pp. 3–10. (In Russian).
4. Logunov M. V., Karpov V. I., Tananev I. G. Stabilization of Thermophysical Conditions and Inspection of Several Storage Tanks for Highly Active Sludges at FSUE Mayak PA. *Radiation Safety Problems*, 2011, no. 4, pp. 18–27. (In Russian).
5. Kustov S. V., Miroshnichenko A. A., Zubrilovskiy Ye. N., Svirepov V. S., Kozlov P. V. Method of Liquid High-Level Waste Removal from Storage Tanks. Claim for Invention no. 018129679/07(047931), 15.08.2018. (In Russian).
6. Batorshin G. Sh., Ivanov I. A., Kozlov P. V., Mokrov Yu. G. Basic Strategic Decisions on Updating the RW Management System Implemented at FSUE Mayak PA. *Radiation Safety Problems*, 2013, no. 3, pp. 3–11. (In Russian).
7. Kozlov P. V., Remizov M. B., Logunov M. V., Koltyshev V. K. Implementation Options for the Technology of Preliminary Preparation of Clarified Phase Obtained from Storage Tanks Containing Accumulated HLW for Solidification. *Radiation Safety Problems*, 2013, no. 2, pp. 34–47. (In Russian).
8. Kozlov P. V., Remizov M. B., Dementyeva I. I., Pavlova N. M. Impact of Parameters of Neutralization of Clarified Phase Obtained from Storage Tanks Containing Accumulated HLW on Properties of the Resulting Suspensions. Part 1. Acid Neutralization. *Radiation Safety Problems*, 2012, no. 1, pp. 61–72. (In Russian).
9. Kozlov P. V., Remizov M. B., Dementyeva I. I. Study of Processes of Washing Precipitates Resulted from Neutralization of Decantate from HLW Storage Tanks. *Radiation Safety Problems*, 2013, no. 1, pp. 44–55. (In Russian).
10. Kozlov P. V., Kazadaev A. A., Makarovskiy R. A., Remizov M. B., Verbitskiy K. V., Logunov M. V. Development of Technology for Cesium Extraction from Clarified Phase Obtained from FSUE Mayak PA HLW Storage Tanks Using Ferrocyanide Sorbent. *Radiochemistry*, 2016, vol. 58, no. 3, pp. 255–260. (In Russian).
11. Ivenskaya N. M., Kozlov P. V., Remizov M. B., Dug K. O. Study of Neodymium and Thorium Extraction Process from Simulated Sludges of Accumulated HLW Using TEVA RESIN-B and DN RESIN-B Solid-Phase Extracting Agents. *Abstracts IX Russian Conf. with Intern. Participation "Radiochemistry 2018"*, Saint-Petersburg, 17–21 September 2018, p. 388. (In Russian).
12. Kozlov P. V., Remizov M. B., Logunov M. V., Milutin V. V., Yegorin A. M., Avramenko V. A. Cesium Sorption Extraction from Simulated Alkaline HLW Using Resorcinol-Formaldehyde Resins of Domestic Manufacture. *Radiation Safety Problems*, 2017, no. 1, pp. 34–41. (In Russian).
13. Slunchev O. M., Ivenskaya N. M. Testing of New Sorption Materials Intended for Purification of Highly Radioactive Solutions from Cesium Radionuclides. *Abstracts IX Russian Conf. with Intern. Participation "Radiochemistry 2018"*. Saint-Petersburg, 17–21 September 2018, p. 453. (In Russian).
14. Smirnov I. V., Stepanova Ye. S., Tupina M. Yu., Ivenskaya N. M., Zaripov S. R., Kleshnina S. R., Solovyeva S. Ye., Antipin I. S. Extraction of Cesium and Americium Using n-alkylcalix[8]arenes from Alkaline Media. *Radiochemistry*, 2016, vol. 58, no. 4, pp. 329–335. (In Russian).

15. Ivenskaya N. M., Stepanova Ye. S., Logunov M. V., Smirnov I. V. Extraction of Long-Lived Radionuclides from Alkaline High Level Waste Using n-alkylcalix[8]arene. *Radiochemistry*, 2018, vol. 60, no. 4, pp. 325–331. (In Russian).
16. Kozlov P. V., Remizov M. B., Dementyeva I. I., Orlova V. A., Galuzin D. D., Aloy A. S., Kovarskaya Ye. N., Pavlova N. M. Impact of Parameters of Neutralization of Clarified Phase Obtained from Storage Tanks Containing Accumulated HLW on Properties of the Resulting Suspensions. Part 2. Carbonization. *Radiation Safety Problems*, 2012, no. 2, pp. 49–59. (In Russian).
17. Kozlov P. V., Chermnykh A. A., Shalashov V. A., Svetlakov V. V., Kustov S. V., Remizov M. B., Makarovskiy R. A. *Device for Liquid Radioactive Waste Filtration Adjusted for Remote Maintenance*. Patent RF, no. 154344, Issued 27.07.2015, Utility Model Priority 17 November 2014. (In Russian).
18. Remizov M. B., Kozlov P. V., Logunov M. V., Koltyshev V. K., Korchenkin K. K. Conceptual and Technical Solutions Related to Establishment of Vitrification Facilities for Current and Accumulated HLW at Mayak PA. *Radiation Safety Problems*, 2014, no. 3, pp. 17–25. (In Russian).
19. Kozlov P. V., Remizov M. B., Pavlova N. M., Aloy A. S. Removal of Sulfur and Chromium from Clarified Phase Obtained from HLW Storage Tanks Prior to Vitrification. *Chemical Technology*, 2012, vol. 13, no. 12, pp. 748–757. (In Russian).

Information about the authors

Kozlov Pavel Vasilevich, Ph.D, head of group Central Plant Laboratory, FSUE Mayak PA (18, Ermolaeva st., Ozyorsk, Chelyabinsk Region, 456780, Russia), e-mail kozlov_pavel@inbox.ru.

Remizov Mikhail Borisovich, Ph.D, Head of Radioactive Waste Management Laboratory, Central Plant Laboratory, FSUE Mayak PA (18, Ermolaeva st., Ozyorsk, Chelyabinsk Region, 456780, Russia), e-mail: mirem@yandex.ru.

Makarovskij Roman Alekseevich, engineer-technologist-chemist-researcher of Central Plant Laboratory, FSUE Mayak PA (18, Ermolaeva st., Ozyorsk, Chelyabinsk Region, 456780, Russia), e-mail: makarovskij.roman@yandex.ru.

Dementyeva Irina Ivanovna, engineer-technologist-chemist-researcher of Central Plant Laboratory, FSUE Mayak PA (18, Ermolaeva st., Ozyorsk, Chelyabinsk Region, 456780, Russia), e-mail: iidementeva@yandex.ru.

Lupekha Nikolay Andreevich, Deputy Director for RW Management of FSUE Mayak PA Radiochemical Plant (31, Lenin St. Ozyorsk, Chelyabinsk Region, 456780, Russia).

Zubrilovsky Evgeny Nikolaevich, Head of RW Treatment Shop of FSUE Mayak PA Radiochemical Plant (31, Lenin St. Ozyorsk, Chelyabinsk Region, 456780, .Russia), e-mail: zubrilov2007@yandex.ru.

Kustov Sergey Vyacheslavovich, Process Engineer of RW Treatment Shop of FSUE Mayak PA Radiochemical Plant (31, Lenin St. Ozyorsk, Chelyabinsk Region, 456780, Russia), e-mail: SVKustov@mail.ru.

Miroshnichenko Alexander Anatolevich, Head of RW Treatment Shop Area of FSUE Mayak PA Radiochemical Plant (31, Lenin St. Ozyorsk, Chelyabinsk Region, 456780, Russia), e-mail: AAMiroshnichenko@mail.ru.

Bibliographic description

Kozlov P. V., Remizov M. B., Makarovskiy R. A., Dementyeva I. I., Lupekha N. A., Zubrilovsky Ye. N., Kustov S. V., Miroshnichenko A. A. Basic Approaches, Experience and Problems Related to Reprocessing of Liquid Radioactive Waste of Complex Chemical Composition Accumulated in Storage Tanks. *Radioactive Waste*, 2018, no. 4 (5), pp. 55–66. (In Russian).