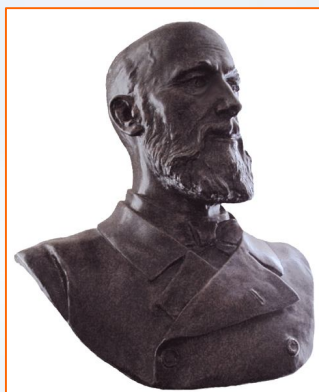
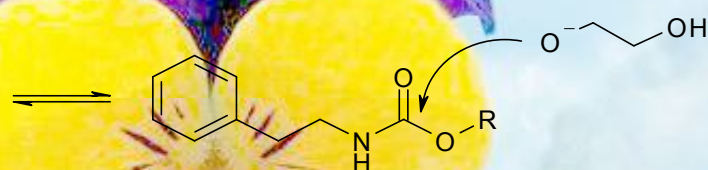
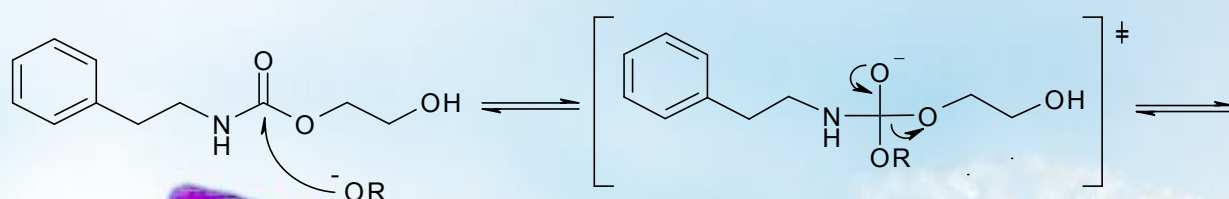


Бутлеровские сообщения

№3, том 49. 2017



ISSN 2074-0212



International Edition in English:
Butlerov Communications

ISSN 2074-0948



*Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”*

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве.

В 2017 году соучредителями журнала являются:

1. Бурятский государственный университет,
2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
3. Ивановский государственный университет,
4. Кемеровский государственный университет,
5. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
6. Отделение “Физико-химическая биология и инновации” Российской академии естественных наук,
7. Пермская государственная фармацевтическая академия,
8. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
9. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
10. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
11. Самарский государственный технический университет,
12. Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва,
13. Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
14. Саратовский государственный университет,
15. Национальный исследовательский Томский государственный университет,
16. Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
17. Тульский государственный университет,
18. Федеральное казенное предприятие “НИИ химических продуктов” (г. Казань),
19. Челябинский государственный университет,
20. Отдел информатизации Центра новых информационных технологий Казанского национального исследовательского технологического университета (осуществляет активное содействие функционированию и изданию журнала).

Главный редактор: Самуилов Яков Дмитриевич

Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

Адрес редакции:

Ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.

Контактная информация:

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: butlerov@mail.ru или journal.bc@gmail.ru

Интернет: <http://butlerov.com/>

Свободная цена.

Тираж – менее 1100 шт.

Тираж отпечатан 31 марта 2017 г.

Проблемы утилизации отработанных ионообменных смол атомных электростанций (обзор)

© Смольников¹ Максим Игоревич, Марков^{1,2*} Вячеслав Филиппович,
Маскаева^{1,2+} Лариса Николаевна, Бобылев² Артем Евгеньевич
и Мокроусова¹ Ольга Анатольевна

¹ Кафедра пожарной безопасности в строительстве. Научно-исследовательский отдел. Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России. ул. Мира, 22. г. Екатеринбург, 620022. Свердловская область. Россия. Тел.: (343) 360-80-65.

E-mail: smolnikovmi@mail.ru, olgamokrousova@mail.ru.

² Кафедра физической и коллоидной химии. Химико-технологический институт. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. ул. Мира, 19. г. Екатеринбург, 620002. Свердловская область. Россия. Тел.: (343) 374-39-05.

E-mail: v.f.markov@urfu.ru, mln@ural.ru, boblv@el.ru.

*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

Ключевые слова: радиоактивные отходы, экологическая безопасность, атомные электростанции, отработавшие ионообменные смолы (ИОС), технология захоронения, химико-биологическая переработка, деструктуризация смол, полное разложение ионообменных смол.

Аннотация

На территории Российской Федерации на атомных электростанциях накопились значительные количества малоактивных отработавших ионообменных смол, требующих утилизации. Утилизация, исходя из их специфики, отличается сравнительно высокими экономическими затратами. Проведен сравнительный анализ технологий и приемов переработки отработавших радиоактивных ионообменных смол АЭС. Представлен прогноз увеличения количества отработавших ионообменных смол, являющихся жидкими радиоактивными отходами эксплуатации атомных энергоблоков. Основная цель данного исследования направлена на решение проблемы утилизации отработавших ионообменных смол наиболее экологически безопасным способом с минимальным образованием твердого радиоактивного остатка. Рассмотрены технологии цементирования, битумизации, остекловывания, заключения в полимерные матрицы, глубокой дезактивации, термической переработки отработавших ионообменных смол, а также методы утилизации, сочетающие вышеперечисленные способы переработки отработавших ионитов. Описаны технологические особенности каждого из описанных в работе способов, сформулированы их достоинства и основные недостатки, а также перспективы практического использования. Проанализированы требования, предъявляемые к ионообменным смолам перед сдачей их на хранение, захоронение или дальнейшую переработку, обеспечивающие надежность хранения переработанных ионообменных смол. Данные требования заключаются в обезвреживании отработавших ионитов, а также проведении комплекса технологических операций, приводящих к деструктуризации полимерной матрицы ионообменных смол или необратимым изменениям на поверхности их зерен, и, следовательно, к утрате склонности ионообменников к набуханию в случае их контакта с водой. Сделан вывод о перспективности и эффективности утилизации отработавших радиоактивных ионообменных смол с помощью окислительного разложения водным раствором пероксида водорода (H_2O_2) в присутствии каталитических добавок солей переходных металлов и последующего проведения микробиологического процесса деструкции органической фазы в водно-органическом растворе с использованием специальных штаммов бактерий-деструкторов. Реакция перевода ИОС в жидкую фазу может протекать при температуре окружающей среды, а последующая микробиологическая обработка раствора приводит к полному разложению органической фазы на простые химические составляющие.

Введение

Эксплуатация атомных электростанций и использование радиационных технологий в различных сферах производственной деятельности неизменно сопровождаются образованием

Обзор _____ Смольников М.И., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Бобылев А.Е. и Мокроусова О.А. значительных объемов [1] разнообразных видов радиоактивных отходов (РАО). Проблема их обезвреживания и безопасного хранения является наиболее острой и неотложной среди важнейших задач в процессе эксплуатации АЭС, предприятий ядерного топливного цикла [2], исследовательских лабораторий и медицинских установок.

Поиск безопасных методов утилизации РАО или снижения их количества направлен не только на снижение затрат при использовании радиационных технологий, но и частично на формирование положительного отношения общества к внедрению и использованию данных технологий [3]. АЭС являются основным поставщиком радиоактивных отходов, причем наибольшую долю в объемах РАО занимают жидкие радиоактивные отходы (ЖРО).

Каждый вид образующихся радиоактивных отходов должен быть кондиционирован таким образом, чтобы конечный продукт мог быть подвергнут безопасному длительному хранению или полному распаду до экологически безопасных веществ.

На большинстве АЭС жидкие радиоактивные отходы низкой активности просто сливаются в ближайшие водоёмы, при этом радионуклиды аккумулируются и концентрируются в донных осадках и водных организмах, попадая, таким образом, в пищевую цепь, конечным звеном которой может стать человек [2].

С проблемой обезвреживания ЖРО неразрывно связана проблема утилизации отработавших ионообменных смол (ОИОС) из фильтров систем спецводоочистки, являющихся после использования источником вторичного радиоактивного излучения [4]. Вопрос обращения с ионообменными смолами является одним из наиболее актуальных, но в то же время неэффективно решаемых в атомной энергетике.

Сложность утилизации отработанных ИОС связана со следующими проблемами [5, 6]:

- при содержании воды свыше 50% отработавшие ионообменные смолы не подходят для непосредственной утилизации;
- в состав ИОС входят органические вещества, в связи с чем, возникает необходимость оценки технологии с точки зрения возгораемости, огнестойкости и газообразования, вызванного радиолитическим и химическим воздействиями;
- зачастую ИОС загрязнены маслами, блокирующими их зерно и препятствующими доступу дезактивирующих реагентов к функциональным группам смол, что также затрудняет их в переработку.

Хранение отработавших ионообменных смол представляет собой большую проблему для атомных электростанций, поскольку с течением времени вследствие выделения тепла при распаде накопившихся радионуклидов они претерпевают химические изменения. такие, как деградация функциональных групп и матрицы [7, 8]. Особенно опасны аниониты в нитратной форме, поскольку их деградация является экзотермическим процессом и в случае затруднения отвода тепла может проявиться в виде бурной реакции разложения.

Переработка ионообменных смол является наиболее сложной и дорогостоящей операцией по сравнению с другими видами переработки РАО. На сегодняшний день не существует готовых к тиражированию технологических установок для решения этой задачи. Утилизацию радиоактивных ионообменных смол с их последующим захоронением в настоящее время ведут с использованием таких технологических приемов как цементирование, прессование, остекловывание, битумизация, омоноличивание, термическая обработка (пиролиз, пирогидролит, комплекс плазменной переработки), термовакуумная сушка, центрифугирование, сверхкритическое водное окисление и другие [9-12]. Каждый из указанных методов, наряду с некоторыми достоинствами, имеет ряд серьезных недостатков. Однако, главными из них являются высокие экономические издержки.

Учитывая специфику ионообменных смол, необходима разработка и внедрение в практику новых методов утилизации, базирующихся на передовом опыте и использовании достижений современной технологической науки, которые позволят уменьшить экономические затраты, и будут экологически безопасными для окружающей среды. К перспективным приемам утилизации следует отнести, например, использование методов биологической очистки. В настоящем исследовании приведен обзор применяемых на практике методов утилизации отработавших на атомных станциях радиоактивных ионообменных смол с анализом их достоинств и недостатков.

Результаты и их обсуждение

По данным ОАО «Концерн Росэнергоатом» в общей сложности на десяти из одиннадцати АЭС России эксплуатируются 35 энергоблоков установленной мощностью 27.9 ГВт. На 1 млрд кВт/ч вырабатываемой атомными станциями электроэнергии образуется до 40 м³ жидких радиоактивных отходов [3]. Суммарный объем пульпы ОИОС (вместе с перлитом), накопленной на российских АЭС, составляет около 30 тыс. м³. Средняя удельная активность ОИОС составляет при этом 10⁷-10⁹ Бк/м³ [13]. Количество отработавших ИОС, образующихся в процессе эксплуатации энергоблоков, различается, равно как и удельные активности этого вида отходов. Влияние на скорость образования отработавших смол оказывают, прежде всего, тип реактора, условия эксплуатации энергоблока и его номинальная мощность, а также форма применения ИОС (в виде зерен или порошка) [14]. При работе одного энергоблока в течение года в емкости узла хранения поступает от 50 до 100 м³ жидких отходов в виде отработавшего низкоактивного и среднеактивного сорбента. При этом заполнение имеющихся емкостей хранения ИОС на Нововоронежской АЭС в настоящее время составляет от 25 до 56%, на Смоленской АЭС – от 70 до 100%.

С учетом темпов развития ядерной энергетики можно предположить, что за текущее десятилетие объем отработавших ИОС, накопленных в результате работы АЭС, многократно возрастет, а их активность увеличится до 10¹⁹ Бк [2].

Варианты использования ИОС на АЭС различны для реакторов различных типов, но могут быть обобщены следующим образом:

- непрерывная очистка теплоносителя первого контура от радионуклидов на атомных реакторах АЭС с водяным охлаждением;
- очистка конденсата питательной воды (в кипящем реакторе);
- управление реактивностью – удаление бора из контура (в тяжеловодном реакторе и реакторе с водой под давлением);
- очистка ЖРО различного происхождения;
- очистка вод бассейнов выдержки отработавшего ядерного топлива.

Срок эксплуатации смол не всегда совпадает с истощением их обменной емкости. Чаще всего необходимость в свежей засыпке возникает из-за большого перепада давлений в системе, обусловленного забиванием фильтра нерастворимыми примесями, или из-за высокой удельной активности смол. Загрязнение смол определяется путем отбора проб. Далее ионообменные смолы направляются на хранение в емкостях ЖРО под слоем воды. В системах, где регенерация ионообменных фильтров не предусмотрена, в конце своего срока эксплуатации ИОС выгружаются из фильтра в емкости для хранения в виде пульпы.

Отработавшие ионообменные смолы отечественных АЭС представляют собой гетерогенные отходы в виде шарообразных частиц из поперечно сшитого органического полимера диаметром 0.5-1.5 мм [15], активность которых (порядка 10⁶ Бк/л) обусловлена в основном изотопами ¹³⁷Cs, ¹³⁴Cs, ⁶⁰Co и ⁹⁰Sr [14].

Хранение радиоактивных ИОС, представляющих значительную потенциальную опасность для окружающей среды и населения, требует более тщательного контроля состояния мест их хранения по сравнению с твердыми РАО. Специфика отработавших смол заключается в том, что в отличие от других видов ЖРО они не могут быть подвергнуты концентрированию, поэтому большинство известных способов переработки РАО для них или неприменимы, или неэффективны.

В настоящее время для переработки (утилизации) накопившихся ОИОС применяются технологические процессы, результаты которых показывают, что они не справляются с поставленной задачей, в то время как объемы ОИОС продолжают увеличиваться [1]. Их в виде пульпы собирают на хранение в металлические емкости для сбора, переработки и долговременной локализации радиоактивных отходов. Создана централизованная система, включающая территориальные спецкомбинаты и пункты захоронения (ПЗРО) [2]. Хранение жидких радиоактивных отходов в баках в виде пульп [14] представляет собой не всегда экологически безопасное и дорогостоящее мероприятие. В связи с этим для решения актуальной задачи уменьшения их физического объема и обеспечения надежного и безопасного хранения эффективными путями могут быть [16]:

- упрощение технологии обезвреживания радиоактивных ИОС за счет возможности проведения минимального количества процессов в одном технологическом аппарате (емкости);
- максимальное уменьшение объема и массы сухого остатка от разложения ИОС и конечного продукта, подлежащего длительному захоронению (содержание свободной жидкости в объеме кондиционированного продукта не должно превышать 3 %) [6, 17]);
- снижение металлоемкости оборудования и энергетических затрат на проведение технологического процесса;
- повышение радиационной и пожарной безопасности при проведении процесса утилизации и обезвреживания ИОС;
- снижение расхода реагентов, уменьшение или исключение образования токсичных газовых выбросов от переработки;
- разработка новых технологических приемов и подходов по переработке ионообменных смол с целью резкого сокращения их объема.

Отметим, что различные разрабатываемые программы обезвреживания долгосрочного хранения и удаления радиоактивных отходов находятся пока в стадии исследований и лабораторных испытаний [2]. При этом отработавшие ионообменные смолы наряду с концентратами жидких радиоактивных отходов, специфических отходов Чернобыльской АЭС, радиоактивных илов составляют собой особую категорию, так называемых проблемных отходов, для которых безопасных, эффективных и экономически целесообразных методов переработки на данный момент практически не существует. На сегодняшний день в качестве возможных методов предварительной обработки и переработки ионитов по [9-12] рассматриваются:

- иммобилизация: цементирование, прессование, невозвратные защитные железобетонные контейнеры;
- термическая обработка: пиролиз, пиролиз, комплекс плазменной переработки;
- регенерация: глубокая дезактивация, сверхзвуковая гидродинамическая обработка;
- сушка: термовакуумная сушка, концентрирование, центрифугирование;
- включение в матрицу: остекловывание, битумизация, омоноличивание (полимерные композиции);
- сверхкритическое водное окисление и другие.

Рассмотрим наиболее часто применяемые методы переработки ОИОС с учетом преимуществ и недостатков каждого.

Цементирование – метод отверждения и кондиционирования ИОС путем включения в цементный блок твердых и жидких радиоактивных токсичных промышленных отходов [3, 5, 6, 14, 18-24]. Формирование цементного блока проводится обычно в металлической 200 литровой бочке [14]. Она загружается твердыми отходами и с помощью тележки перемещается под дозаторы, где заполняется смесью цемента и жидких отходов. После герметизации содержимое бочки перемешивается за счет ее вращения вокруг поперечной оси [14, 25].

Данный метод является распространенным из-за доступности и дешевизны технологического оборудования и матричных материалов. Технологические процессы характеризуются относительной простотой. В результате цементирования состояние отходов становится пожаробезопасным, однако наблюдается отсутствие их пластичности. Отрицательными особенностями метода являются невысокая механическая прочность конечного продукта, высокая выщелачиваемость радионуклидов из матрицы (до 10^{-1} – 10^{-2} г/(см²·сут)) и низкая производительность (до 5 м³ по цементному раствору) [3, 5, 18-20, 22]. Традиционные технологии прямого цементирования увеличивает объемы компаунда в 6-10 раз. При этом степень наполнения отработанными смолами цементной матрицы не должна превышать 10-25% [5, 18], что в конечном итоге приводит к значительным финансовым затратам при строительстве и эксплуатации хранилищ РАО.

Битумизация – это включение радиоактивных отходов (в основном жидких или «влажных») в битумные материалы, представляющие собой высокомолекулярные смеси углеводородов, получающиеся, главным образом, после отгонки легких фракций из природной нефти [3, 5, 6, 20, 21, 24, 25]. В отличие от цементирования такая иммобилизация

отходов практически не сопровождается увеличением их объема. Продукт обладает хорошей влагостойкостью и термопластичностью. Битумизация является распространенным и технически доступным методом утилизации РАО с использованием дешевого сырья. Однако по ряду характеристик имеются ограничения по включению в битум ИОС. Известно также [6, 21, 24], что степень включения смол в битум не должна превышать 20-30%. Кроме того, полученные компаунды характеризуются невысокой механической прочностью и пожароопасностью (температура воспламенения битума 400 °С) [3, 5, 6, 24]. В результате возникают относительно высокие затраты на обеспечение условий хранения конечного продукта [3, 5, 6, 20, 21, 24].

Термическая обработка (пиролиз) – процесс термического разложения горючих органических соединений без доступа кислорода, протекающий при высоких температурах [3, 5-7, 14, 17-20, 25-28].

В процессе пиролиза образуется смесь горючих газов (синтез-газ) и ряд других продуктов, состав которых зависит от природы исходного сырья, температурного режима, давления, скорости нагрева в реакторе, продолжительности нахождения в камере. При нагревании исходного сырья при отсутствии кислорода сложные органические соединения расщепляются на более простые, вплоть до образования твердого углеродного остатка. Процесс пиролиза приводит к повышению уровня безопасного хранения и захоронения за счет перевода отходов в негорючее состояние. При сгорании ИОС происходит уменьшение объемов отходов по сравнению с исходным состоянием в 20-100 раз [5-7]. Снижение финансовых затрат, предназначенных для хранения или захоронения отходов, в этом случае, в первую очередь, связано с уменьшением объемов образовавшихся твердых отходов.

После завершения пиролиза необходимо выполнить отверждение зольного остатка включением золы в цементную матрицу или путем ее остекловывания, что приводит к усложнению процесса утилизации. Однако сжигание технически сложно осуществимо ввиду низкой горючести материала. Пиролиз протекает длительное время, и характеризуется значительными энергетическими затратами на переработку, а также низкой производительностью. Высокие уровни радиоактивности усложняют обслуживание печей, в частности, ввиду загрязнения кирпичной футеровки [17]. Из-за вероятности образования диоксинов необходимо предусматривать установку системы газоочистки, что приводит к дополнительным затратам. При пиролизе образуются вторичные РАО. Также происходит образование токсичных и коррозионно-активных продуктов в виде оксидов азота и серы, продуктов неполного термического разложения сополимера стирола и дивинилбензола [3, 5, 14, 18-20, 27].

Глубокая дезактивация – регенерация ионообменных смол специально подобранными растворами, обеспечивающими высокую степень элюирования радионуклидов [3-6, 18, 22, 25, 29-31]. Отмытые от радионуклидов смолы направляются на полигоны для промышленных отходов. Регенераты либо отверждаются, либо очищаются от извлеченных радионуклидов на селективных неорганических сорбентах и используются повторно. Процесс характеризуется пассивной безопасностью вторичных РАО и высокой степенью сокращения их объема от 300 до 500 раз в зависимости от исходной активности смол [4, 6, 30]. Глубокая дезактивация приводит к образованию вторичных ЖРО, также требующих переработки и отверждения с использованием дополнительных технологических операций [4, 6, 22, 30, 31]. Помимо этого к выполнению процесса предъявляется большое количество требований по технике безопасности.

Омоноличивание (получение полимерных композиций) – способ обезвреживания РАО, путем включения сухого продукта их переработки в магнезиальные вяжущие, вещества фосфатного твердения, природные минералы или отходы промышленных предприятий, содержащих оксиды металлов [3, 6, 27, 29, 32]. Метод является разновидностью битумизации и целесообразен при использовании для иммобилизации солевых концентратов радиоактивных отходов [5, 20, 24, 28]. Скорость выщелачивания радионуклидов из таких полимерных композиций на два порядка ниже, чем из цементных или битумных. Способ также отличается несколько большей производительностью и позволяет уменьшить количество вредных газовых выбросов в окружающую среду, а также отличается простотой технологического оборудования и его конструктива [3, 5, 20, 24, 27, 28]. Наряду с указанными достоинствами приведенный метод имеет и ряд недостатков. Так, стоимость кондиционирования 1 м³ смолы

Обзор _____ Смольников М.И., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Бобылев А.Е. и Мокроусова О.А.
с помощью мобильной установки может составить около 60 тысяч евро [3, 6]. Процесс омоноличивания протекает при относительно высокой температуре [28]. Конечные продукты не обладают достаточно высокой тепло- и радиационной стойкостью, устойчивостью к ударным и изгибающим нагрузкам, склонны к деградации и старению [5, 24, 28].

Невозвратные защитные железобетонные контейнеры. Специальные контейнеры предназначены для захоронения твердых и отвержденных радиоактивных отходов [22, 33]. Так, используемые в стране контейнеры НЗК-150-1,5П [25, 29] используются для размещения и безопасного длительного хранения в хранилищах контейнерного типа низко- и среднеактивных отходов АЭС: цементированных и битумированных (в бочках и наливом) [18]. Контейнеры из высокопрочного и долговечного бетона с соблюдением необходимых технологических регламентов гарантируют безопасный распад радионуклидов без выхода ионизирующего излучения в окружающую среду как в процессе стабильного хранения, так и при возможных аварийных ситуациях. Форма и размеры контейнера соответствуют условиям размещения четырех бочек объемом 200 л или 1.5 м³ цементированных и битумированных РАО, используемых на АЭС. Срок службы контейнера для условий временного хранения в инженерных сооружениях – не менее 50 лет. Срок службы контейнеров для условий захоронения в приповерхностных или подземных сооружениях могильника – не менее 300 лет [17, 22, 33, 34]. Для полного предотвращения возможности протекания коррозионных процессов выполняется покрытие внутренних стенок контейнера защитным материалом или используют вставку (металл или полиэтилен высокого давления). Хранение в контейнерах осуществляется только обезвоженных ОИОС. Для полной изоляции РАО дополнительно используют герметизирующий состав для стыка крышка-пробка.

Практическими испытаниями доказана безопасность использования защитных контейнеров для хранения большинства РАО. Выход продуктов деструкции, в том числе в газовой форме, не является критичным через 300 лет хранения даже наиболее загрязненной ИОС. Мощность дозы на внешней поверхности контейнера не превышает 2 мЗв/ч, а на расстоянии 1 м от его поверхности – 100 мкЗв/ч [17, 22, 34].

Центрифугирование – способ обезвоживания ИОС путем удаления межзерновой и основной части внутризерновой воды при помощи центробежных сил [10, 20]. Смола в состоянии поставки имеет влажность около 38.5-44.0% [10]. После центрифугирования выполняется термическая обработка для еще более глубокого обезвоживания ионообменной смолы и уменьшения ее объема. Удаление межзерновой и 99% внутризерновой воды фактически превращает ОИОС в твердые РАО. Однако данный способ требует высоких температур при наличии радиационных полей и не является конечным результатом утилизации [20]. Последующими этапами являются сжигание, цементирование, остекловывание и другие. Процесс характеризуется относительно низкой производительностью оборудования, требующего высококвалифицированного обслуживания [10, 20].

Термовакуумная сушка – метод обезвоживания щадящим температурным воздействием (80-100 °С) на ИОС с отсутствием тем самым, ее термического разрушения с возможным выходом газообразных токсичных продуктов [13, 18]. Задачей установки термовакуумной сушки является обеспечение перевода ионообменной смолы в состояние твердого радиоактивного отхода с целью его хранения и последующего захоронения без дополнительного отверждения в контейнерах. Последующее захоронение осушенной смолы может производиться в железобетонных контейнерах типа НЗК-150-1,5-ИОС (невозвратный защитный контейнер для ионообменной смолы) [33].

Метод обеспечивает остаточную внутризерновую влажность смолы не более 6-11%, сокращение объема ОИОС, в том числе при загрязнении смол продуктами коррозии и нефтепродуктами и исключает выход газообразных токсичных продуктов. Удельные затраты электроэнергии на сушку смолы не превышают 3.0 кВт·ч/м³ [13, 18]. Недостатком этого способа является достаточно длительное время сушки ОИОС. Так, расчетное время сушки 1 м³ ионообменной смолы при плотности 1.05 кг/м³ и равномерном прогреве составляет 81.5 часа. Недостатками также являются способность конечного продукта впитывать влагу, а также малые объемы грузочной камеры термореактора. Дополнительно необходимо

предусмотреть также затраты на покупку защитных контейнеров и герметизирующего состава с целью последующего захоронения конечного продукта на специализированном полигоне [13, 18, 33].

Остекловывание – метод утилизации, позволяющий перерабатывать широкий спектр жидких и твердых РАО с получением стеклокристаллических матричных и стеклоподобных материалов [19, 21, 24, 26]. Процесс включения отходов в стекло заключается в добавлении оксидов, например, в виде кальцинированного порошка или шлама к стеклообразующим материалам и последующем плавлении полученной смеси для образования гомогенной структуры [19, 26]. Метод обеспечивает высокую стабильность и водоустойчивость конечного продукта. Скорость его выщелачивания не превышает $1 \cdot 10^{-6}$ г/см²/сут. Для остекловывания характерна быстрая гомогенизация расплава, высокая удельная производительность и высокая способность включать в свой состав элементы независимо от заряда и размера их атомов. Технологический режим этого метода позволяет выполнить его в один этап. Объём отвержденных отходов по сравнению с исходным сокращается в 3-5 раз [19, 21, 24, 26].

Минусами процесса остекловывания считаются образование значительного количества вторичных ЖРО, образующихся в процессе очистки отходящих газов из плавителя, радиационное воздействие на структуру стекол, приводящее к их разрушению. Кроме того, малая теплопроводность стекла требует принудительного охлаждения [21]. При двухстадийном методе утилизации ИОС предусмотрена более высокая рабочая температура процессов: обезвреживание – 600-650 °С, плавление от 1200 до 1500 °С [19, 24]. Для очистки отходящих токсичных и радиоактивных газов в этом случае необходим монтаж сложной системы газоочистки [19, 26].

Горячее прессование – сокращение объема материала, увеличение плотности массы путем приложения внешнего давления. В процессе прессования твердые радиоактивные отходы загружаются в загрузочный бункер, поступают в металлическую емкость, с помощью силового цилиндра с пуансоном отходы прессуются и заполняют емкость [26, 29].

Основными преимуществами горячего прессования являются суперкомпактирование пиролизата в стандартизованные бочки объемом 100-200 дм³ и снижение в 3-5 раз объёмов отвержденных отходов по сравнению с исходным [19, 29]. Однако прессование приводит к измельчению твердых отходов, что не обеспечивает фиксации радионуклидов, а в случае разрушения упаковки увеличивается вероятность их распространения. Наличие органических включений и влаги в отходах при длительном хранении приводит к их разложению и образованию агрессивных газовых соединений. Значительное остаточное давление и коррозия при длительном воздействии не обеспечивают гарантированную стойкость упаковки в целом на весь период хранения ТРО особенно при «супер» прессовании, когда нарушается защитное покрытие внутренней поверхности бочки [10, 36].

При переработке ТРО методом прессования должны быть предусмотрены предотвращение выброса пыли и радиоактивных аэрозолей в помещение; отвод и сбор влаги, выделяющейся из прессуемых ТРО; упаковка прессованных отходов в контейнеры; автоматизирование управления процессом [17]. Прессованию не подлежат ТРО, содержащие: более 1% влаги от массы отходов; ядерно опасные делящиеся нуклиды в количестве, при котором при проведении процесса может возникнуть самоподдерживающаяся цепная ядерная реакция деления.

Сверхкритическое водное окисление – одностадийный замкнутый технологический процесс обезвреживания и переработки РАО, обеспечивающий практически полное разрушение органических веществ за счет гидротермальной окислительной деструкции при сверхкритических параметрах воды (температура выше 375 °С и давление 220 атм.) [37, 38].

Метод демонстрирует необычайно высокий коэффициент разрушения органических отходов (99.99%), несмотря на столь непродолжительное пребывание реагентов в реакторе (1 минута), плюс превосходные характеристики безвредности для окружающей среды (никаких выбросов, связанных со сжиганием). Степень разрушения органических веществ при этом выше, чем при пиролизе. Протекающие процессы окисления идут до конца (СО₂, Н₂О, N₂). В результате полной деструкции органических молекул в присутствии кислорода создается однородная жидкофазная смесь, в которой реакции протекают с теоретически максимальной

Обзор _____ Смольников М.И., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Бобылев А.Е. и Мокроусова О.А.
для химических реакций скоростью. Для процесса характерны высокие коэффициенты уменьшения объема ЖРО в 50 и более раз. В результате поступающие на захоронение РАО с одного блока АЭС составляют не более 5 м³ в год [37]. Переработка ИОС сверхкритическим водным окислением не приводит к образованию радиоактивно загрязнённых отходящих газов и не требует сложной системы газоочистки.

Однако в процессе сверхкритического водного окисления ИОС образуется большой объем вторичных ЖРО, а к надежности оборудования такого технологического процесса предъявляются повышенные требования. Серьезным недостатком является повышенная опасность процесса (давление до 23-24 МПа, рабочая температура до 530 °С, pH среды 1.5). Наряду с выше перечисленными недостатками, стоит отметить, что метод имеет низкую проработанность [37, 38].

Отмывка в ультразвуковых полях – эффективный способ дезактивации ИОС с применением ультразвука, в процессе которого происходит очистка поверхности и микропор ионообменных смол и адсорбентов от загрязнений различного типа, что приводит к восстановлению и существенному улучшению физико-химических характеристик очищаемого материала [8, 14, 39, 40]. При этом радионуклиды переходят с поверхности в раствор, который затем цементируется и отправляется на захоронение, а очищенная смола после проверки переходит из разряда ТРО в разряд обычных отходов или используется повторно.

Обычная регенерация смол (кисотно-щелочная отмывка) и отмывка катионитов 5 %-ми растворами азотной и серной кислот малоэффективны. В то же время в течение первых 20 минут ультразвуковой обработки из ионообменных смол удаляется основная доля активности (около 85%). Увеличив продолжительность ультразвуковой обработки до 1 ч, можно извлечь до 90% радионуклидов и более [14]. В технологическом процессе применяются исключительно пожаробезопасные и не токсичные водные растворы технических моющих средств. Применение ультразвуковых и гидроакустических полей приводит к сокращению расходов химических реагентов используемых при регенерации смол до 60%, а ежегодная досыпка ионообменных смол сокращается не менее, чем в 2 раза [39].

При ультразвуковом воздействии наблюдается частичная химическая деструкция ИОС [8]. Энергозатраты процесса по потребляемой мощности составляют около 10 кВт при производительности 3-4 м³/ч [40]. Отметим также, что оборудование требует высококвалифицированного обслуживания.

Плазменное сжигание – метод утилизации отходов комплексом плазменной переработки, предназначенной для глубокой термической переработки РАО низкого и среднего уровня активности с применением метода плазменно-пиролитической конверсии отходов и получения в одну стадию кондиционного продукта, не требующего дальнейшего кондиционирования [9, 19].

Плазменная технология уничтожения отходов подразумевает, что отходы подвергаются воздействию очень высоких температур, чтобы разрушить органические вещества до простых молекул, таких как водород, вода, оксид и диоксид углерода, а из оставшихся неорганических веществ произвести остеклованный шлак. Различие между этим процессом и обычным сжиганием отходов – высокие температуры и полностью замкнутый технологический цикл [41]. При плазменном сжигании образуется значительно меньше остаточного продукта, что упрощает его последующую утилизацию [11]. Производительность по ТРО составила 200-250 кг/ч [22].

Достоинствами способа являются высокие коэффициенты уменьшения объема РАО (не менее 40-70 раз), образование конечного продукта в виде оплавленного шлакового компаунда, обладающего высокой механической прочностью и химической стойкостью к агрессивным воздействиям окружающей среды. Это создает возможность перевода радиоактивных отходов в форму, максимально безопасную для окружающей среды [22].

Недостатками этого метода выступают низкая производительность, высокие капитальные затраты. Кроме того, предусмотрен возможный второй этап переработки – цементирование/прессование с образованием пиролитных газов и высокой степенью уноса легколетучих радионуклидов. Степень уноса радионуклидов (¹³⁷Cs) из печи составляет 9-11%. Объем дымовых газов процесса плазменной переработки отходов перед выбросом в атмосферу достигает 8-11 м³/кг переработанных отходов, тогда как при сжигании отходов этот показатель достигает

значения 19-22 м³/кг отходов. Таким образом, удельный объем дымовых газов процесса сжигания отходов на выходе из системы газоочистки, по крайней мере, в два раза превышает объем отходящих газов плазменного процесса, соответственно, плазменная технология более, чем в два раза снижает нагрузку по выбросу вредных веществ в атмосферу по сравнению со сжиганием [22, 42, 43].

Пирогидролиз – термический метод переработки ИОС с подачей в процесс водяного пара, обеспечивающий получение инертного и химически нейтрального конечного продукта без применения специальных добавок [7, 19, 44]. Пирогидролиз относится к эндотермическим процессам. Перегретый водяной пар может подаваться в реактор в нескольких точках. При этом обеспечивается практически полное удаление углерода, а в составе золы остаются только неорганические компоненты. Результаты экспериментов показали [7], что при пирогидролизе ионообменных смол в пиролизат полностью переходят все радиоактивные элементы. Это достигается благодаря сравнительно низкой температуре технологического процесса, что предотвращает переход летучих элементов (таких как радиоизотопы цезия) в газообразную фазу. Оснащение пиролизной установки металлокерамическими фильтрами обеспечивает очистку, при которой даже связанная с частицами пыли радиоактивность останется в пиролизате [7].

Процесс обладает высокой степенью безопасности (немедленная остановка реакции после прекращения подачи электроэнергии и пара). В ходе процесса наблюдается высокий коэффициент сокращения объема – до 50 (в зависимости от количества подаваемого пара). Пиролизат фактически не содержит органических составляющих, пригоден для промежуточного и окончательного захоронения, а также не спекается и не расплавляется, что обеспечивает его дальнейшую переработку (выщелачивание ценных материалов) [44].

Стоит отметить низкую производительность процесса – 40-50 кг/ч (с учетом остаточной воды) [7, 22]. Для экологической безопасности требуется установка системы очистки удаляемых газов. Пиролизный газ направляется на сжигание и затем в систему очистки дымового газа. Существует высокая степень вероятности выхода из строя оборудования при непрерывной эксплуатации от повышенного износа [7].

Помимо описанных выше методов переработки отработавших ИОС было также проанализировано значительное количество других запатентованных способов их утилизации [15, 16, 45-65]. Однако большинство из указанных методов носят описательный характер, и могут рассматриваться лишь как потенциально пригодные. Общий анализ предложенных на сегодняшний день технологических решений утилизации отработанных ионообменных смол АЭС с минимальным образованием твердых радиоактивных остатков и с учетом повышенных требований экологической безопасности сопряжен, как правило, со значительными экономическими затратами. Вероятно, этот показатель является важнейшим при выборе того или иного подхода.

В этой связи обратим внимание еще на один возможный способ их утилизации, имеющий несомненную перспективу – *химико-биологический*, который основан на достижениях современной биотехнологии. Метод предполагает полное разложение ионообменной смолы пероксидом водорода с последующим микробиологическим процессом деструкции органической фазы в образовавшемся водно-органическом растворе определенными штаммами бактерий.

Ранее [45-47, 66, 67] было установлено, что такие широко используемые для очистки воды в атомной энергетике ионообменные смолы, как универсальный катионит КУ-2×8 и высокоосновный анионит АВ-17 эффективно растворяются в перексиде водорода с образованием водно-органического раствора. Результаты, проведенных нами лабораторных опытов, показали, что реакция окислительного разложения приведенных выше ионообменных смол с Н₂О₂ может протекать при температуре окружающей среды и приводит к полному разложению органической матрицы смолы с образованием в качестве конечных продуктов смеси ряда простых органических соединений. Время разложения и рабочая концентрация Н₂О₂ в значительной степени зависят от введения добавок некоторых солей переходных металлов, которые обладают катализирующим действием. Повышение температуры реакционной смеси сокращает время разложения.

Отметим еще несколько интересных исследований, выполненных в этом направлении [68-74].

В работе [68] был изучен новый способ утилизации - растворение в H_2O_2 с последующим влажным окислением катионообменной смолы с использованием в качестве катализатора CuSO_4 . Отходы, полученные после растворения затем дополнительно подвергались влажному окислению для минерализации. Влажное окисление изучалось в температурном диапазоне 453-493 К при парциальном давлении кислорода в диапазоне 0.34-1.38 МПа и pH 6.5.

В [69] было изучено разрушение и растворение отработанных катионообменных смол по реакции Фентона (реакция пероксида водорода с ионами железа, которая используется для разрушения органических веществ). Была проведена оценка таких факторов, влияющих на растворение смолы, как pH, температура, тип и концентрация катализаторов. Результаты показали, что отработанные смолы можно эффективно растворять при $\text{pH} < 1$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ М}$ и $T = 97 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Снижение химического потребления кислорода (ХПК) составило более 99%. Сделан вывод, что Фентон-подобное окисление является эффективным методом для уменьшения объема отработанных смол перед дальнейшим захоронением.

Исследование [70] посвящено изучению разрушения ионообменных смол смешанного состава (гранулы сульфированного полистирола и полистирола с четвертичными аммониевыми функциональными группами с весовым соотношением 40%: 60%) с помощью электрофентонового процесса. Конверсия смол в растворимые фрагменты и удаление общего органического углерода достигла соответственно 92% и 99.4% при твердой загрузке = $40 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, приложенном токе = 2 А, скорости потока $\text{H}_2\text{O}_2 = 1.2 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, концентрации $\text{FeSO}_4 = 20 \text{ мМ}$ при $85 \text{ }^\circ\text{C}$. Процесс с повторным применением использованного катализатора был эффективен для обработки ионообменной смолы, по меньшей мере, в течение трех циклов, что значительно уменьшило объем жидкой фазы из отработанной смолы.

С другой стороны, активное развитие получили исследования по поиску бактерий-органодеструкторов. Так, к числу наиболее активных деструкторов нефти относятся такие бактериальные штаммы, как *Bacillus*, *Arthrobacter*, *Flavobacterium*, *Xanthomonas*, *Brevibacterium*, *Nocardia* и другие [19, 71-73]. Исследование таксономической структуры бактерий-нефтедеструкторов в динамике показало сукцессию видов в процессе переработки нефти. Имела место четкая смена доминант в различные временные периоды процесса, позволяющая выявить наиболее активные виды, в том числе способные разлагать наиболее труднодоступные и трудногидролизуемые соединения углерода.

В результате, например, при протекании реакции окисления сульфокатионитов пероксидом водорода в присутствии каталитических добавок солей и последующего воздействия на водно-органический раствор активных штаммов бактерий-органодеструкторов продуктами полного разложения ионообменной смолы фактически являются H_2O , CO_2 и H_2SO_4 [19, 47, 66]. Последующая операция упаривания приводит к многократному уменьшению массы твердых радиоактивных остатков, направляемых на захоронение по одному из указанных выше способов.

Выводы

1. На территории Российской Федерации на атомных электростанциях за долгие годы накопились значительные количества малоактивных отработавших ионообменных смол. На площадках специализированных хранилищ АЭС по размещению твердых и жидких радиоактивных отходов в большинстве случаев емкости для хранения заполнены на 60-85% от максимального объема. Утилизация ИОС (упаривание, пиролиз, цементирование, остекловывание, контейнерное хранение), исходя из их специфики, отличается сравнительно высокими экономическими затратами. Сложившаяся ситуация влечет за собой ухудшение состояния окружающей среды, негативное воздействие на здоровье человека.
2. Проведен сравнительный анализ широкого круга технологий и приемов переработки отработавших радиоактивных ионообменных смол, а также их безопасного хранения с целью определения наиболее оптимального с точки зрения экономичности, повышения экологической, радиационной и пожарной безопасности способа утилизации ИОС.

Описаны технологические особенности каждого из рассмотренных в работе способов, сформулированы их достоинства и основные недостатки, а также перспективы практического использования.

3. Сделан вывод о перспективности и эффективности утилизации отработавших радиоактивных ионообменных смол с помощью окислительного разложения пероксидом водорода (H_2O_2) в присутствии каталитических добавок с последующим проведением микробиологического процесса деструкции органической фазы в образовавшемся водно-органическом растворе с использованием определенных штаммов бактерий-деструкторов. Реакция перевод ИОС в жидкую фазу может протекать при температуре окружающей среды, а последующая микробиологическая обработка раствора приводит к полному разложению ионообменной смолы (на примере катионообменной смолы КУ-2×8) до H_2O , CO_2 и H_2SO_4 .

Литература

- [1] Буйновский Ф. Отходный промысел. *Инф.-аналит. журнал Вестник Атомпрома*. **2010**. №3. С.18-21.
- [2] Ястребинский Р.Н., Павленко В.И., Ястребинская А.В. Радиационно-защитные методы переработки и кондиционирования РАО АЭС. *Вопросы атомной науки и техники (ВАНТ)*. **2013**. №2. С.90-93.
- [3] Гавриш В.М., Черникова Н.П., Иванец В.Г. Обзор вариантов переработки отработанных ионообменных смол. *Ядерная и радиационная безопасность*. **2010**. №1(45). С.25-28.
- [4] ГОСТ Р 55096-2012. Ресурсосбережение. Наилучшие доступные технологии. Обработка отходов в целях получения вторичных материальных ресурсов. Введ. 01.06.2013. М.: Стандартинформ. **2013**. 36с.
- [5] Андреева Е.В., Костов М.А., Наземцева Г.И., Чупрынин С.А. Анализ и обобщение опыта методов переработки отработавших ионообменных смол. *Энергетические установки и технологии*. **2015**. №1. С.71-77.
- [6] Отработанные ионообменные смолы и анализ возможных отечественных технологий для их переработки. [Электронный ресурс]. Фролова Г.С. Режим доступа: <http://sntbul.bmstu.ru/doc/771124.html>. (Дата обращения: 23.03.2017).
- [7] Брэлер Г., Сламечка Р., Канда М., Мацузаки С. Пиролиз и пиролиз гидролиз отработанных ионообменных смол. [Электронный ресурс]. *Международный журнал "Безопасность ядерных технологий и окружающей среды"*. **2013**. №3. Режим доступа: <http://www.atomic-energy.ru/technology/45950>. (Дата обращения: 16.03.2017).
- [8] Утилизация отработавших ионообменных смол, загрязненных радионуклидами. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.ecovestnik.ru/index.php/obrashchenie-s-otkhodami/1473>. (Дата обращения: 16.03.2017).
- [9] РАО в Приволжье разложили по схеме. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://atomicexpert-old.com/content/rao-v-privolzhe-razlozhili-po-sHEME>. (Дата обращения: 17.03.2017).
- [10] Обращение с радиоактивными отходами при эксплуатации АЭС ГП НАЭК "Энергоатом" (по состоянию на 31.12.2010 г.). [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.energoatom.kiev.ua/upload/attach_old/Report_RW_2010.pdf (Дата обращения: 21.03.2017).
- [11] Сокращение объемов образования РАО при эксплуатации АЭС - один из путей обеспечения безопасности АЭС в целом. [Электронный ресурс]. Бодяковский Н.А., Литвиненко Н.В. Режим доступа: <http://www.gidropress.podolsk.ru/files/proceedings/mntk2005>. (Дата обращения: 22.03.2017).
- [12] Варианты обращения с радиоактивными отходами АЭС нового поколения. [Электронный ресурс]. Савкин А.Е. Режим доступа: http://www.tc.by/download_files/atomexpo2013/savkin_prezentaciya.ppt. (Дата обращения: 22.03.2017).
- [13] Установка термовакуумной сушики отработавших радиоактивных ионообменных смол [Электронный ресурс] Прохоров Н.А., Бабкин Д.Н., Быльев С.Ю., Хорошилов Л.И., Малашкин С.Ю., Атрушкевич А.Е., Сорокин В.Т., Демин А.В., Ирошников В.В. Режим доступа: <http://www.gidropress.podolsk.ru/files/proceedings/mntk2015/documents/mntk2015-073.pdf>. (Дата обращения: 24.03.2017).
- [14] Балашевская Ю.В., Герлига В.А. Радиоактивные ионообменные смолы. Возможное решение проблемы переработки. *Ядерная и радиационная безопасность*. **2011**. №4. С.60-63.

- [15] Пат. Российская Федерация 2465665, G21F 9/04 (2006.01). Способ переработки отработавших ионообменных смол [Текст]. Хубецов С.Б., Ведерников А.А., Свитцов А.А., Королев Э.А., Мазалов Ю.А.; заявитель и патентообладатель ЗАО "РАОТЕХ". № 2011133508/07; заявл. 10.08.2011; опубл.: 27.10.2012, Бюл. №30. 6с.
- [16] Пат. Российская Федерация 2352008, G21F 9/08 (2006.01) Способ переработки радиоактивных ионообменных смол [Текст]. Андрианов А.К., Гусев Б.А., Ильин В.Г.; заявитель и патентообладатель ФГУП "Науч.-исслед. технолог. ин-т им. А.П. Александрова". № 2007142948/06; заявл. 20.11.2007; опубл.: 10.04.2009, Бюл. №10. 9с.
- [17] Об утверждении федеральных норм и правил в области использования атомной энергии "Сбор, переработка, хранение и кондиционирование твердых радиоактивных отходов. Требования безопасности". [Электронный ресурс]: приказ Ростехнадзора от 25.06.2015 № 243 (вместе с "НП-020-15. Федеральные нормы и правила...") Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_183456/. (Дата обращения: 22.03.2017).
- [18] Бабкин Д.Н., Прохоров Н.А., Сорокин В.Т., Демин А.В., Ирошников В.В. Технология переработки и хранения отработанных ионообменных смол для АЭС нового поколения. *Атомная энергия*. 2011. Т.111. №4. С.214-218.
- [19] Горбунова О.А. Опыт обращения с радиоактивными отходами в ФГУП "РАДОН". *Материалы научно-технического семинара молодых ученых и аспирантов ФГУП "РАДОН" и ИФХЭ РАН "Обращение с радиоактивными отходами". Сергиев Посад Россия*. 8 апреля. 2013. С.8-18, 53-54.
- [20] Ефременков В.М. Обращение с радиоактивными отходами на атомных электростанциях. *Бюллетень МАГАТЭ*. 1989. №4. С.41-46.
- [21] Кондиционирование радиоактивных отходов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://engineeringsystems.ru/expluataciya-aes/kondicionirovaniye.php>. (Дата обращения: 20.03.2017).
- [22] Обращение с РАО и ОЯТ. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.proatom.ru/modules.php?name=News&file=article&sid=711> (Дата обращения: 17.03.2017).
- [23] Обращение с жидкими радиоактивными отходами посредством цементирования. [Электронный ресурс]. Блазе М. Режим доступа: <http://www.atomic-energy.ru/articles/2009/01/23/1796>. (Дата обращения: 22.03.2017).
- [24] Отверждение РАО. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://profbeckman.narod.ru/RH0.files/27_3.pdf. (Дата обращения: 25.03.2016).
- [25] Стахив М.Р., Апаркин Ф.М., Хубецов С.Б., Рыжкова В.Н. Переработка и кондиционирование РАО на АЭС для подготовки к окончательной изоляции. *Международный атомный журнал "Безопасность ядерных технологий и окружающей среды"*. 2011. №1. С.150-155.
- [26] Баринов А.С., Волков А.С., Лашенов С.М. Технологии переработки и кондиционирования РАО. *Международный атомный журнал "Безопасность ядерных технологий и окружающей среды"*. 2011. №1. С.156-161.
- [27] Лебедев В.А., Пискунов В.М. Повышение эффективности иммобилизации радиоактивных отходов. *Записки Горного института*. 2013. Т.203. С.59-62.
- [28] Дезактивация жидких радиоактивных отходов с повышенным солесодержанием. [Электронный ресурс]. Локшин Э.П., Иваненко В.И., Авсарагов Х.Б., Калинин В.Т. Режим доступа: http://www.kolasc.net.ru/russian/innovation_ksc/3.6.pdf. (Дата обращения: 21.03.2017).
- [29] Пименов А.О. Общая концепция по обращению с РАО ядерного наследия в Северо-западном регионе Российской Федерации. *Вопросы утилизации АПЛ*. 2008. №1. С.24-35.
- [30] Метод ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов атомных станций. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.proatom.ru/modules.php?name=News&file=article&sid=296>. (Дата обращения: 21.03.2017).
- [31] Очистка жидких радиоактивных отходов. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://me-system.ru/oborudovanie/ochistka-stochnyh-vod/ochistka-zhro>. (Дата обращения: 25.03.2017).
- [32] Ожован М.И., Стефановский С.В., Адамович Д.В., Арустамов А.Э., Карлин Ю.В., Пантелеев В. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.atomic-energy.ru/technology/23918>. (Дата обращения: 25.03.2017).
- [33] Гатауллин Р.М., Медеяев И.А. Производство железобетонных контейнеров для решения проблем обращения с РАО. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.atomic-energy.ru/technology/23918>. (Дата обращения: 25.03.2017).

- [34] Гатауллин Р.М., Медеяев И.А., Шарафутдинов Р.Б. Использование перспективных технологий для решения проблем безопасного обращения с радиоактивными отходами. *Ядерная и радиационная безопасность*. **2008**. №4. С.68-75.
- [35] Установка прессования твердых радиоактивных отходов. Цементирование. Остекловывание [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://www.radon.ru/line_activity/rao/processing_rao. (Дата обращения: 20.03.2017).
- [36] Установки прессования твердых радиоактивных отходов. [Электронный ресурс]. Ажель М.В., Картавых А.А., Пищулин В.П., Сваровский А.Я. Режим доступа: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/38/109/38109341. Дата обращения: 24.03.2017).
- [37] Энергоэффективная экологически безопасная технология переработки отходов гидротермальным окислением. [Электронный ресурс]. Росэкофонд «Техэко», Карпов А.Е., Мазалов Ю.А. Режим доступа: <http://www.rpn.gov.ru/sites/all/files/users/root/attachedfiles/mazalov-svitcov.ppt>. (Дата обращения: 25.03.2017).
- [38] Сверхкритическое водное окисление – эффективный ответ на проблему переработки органических отходов? [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://0prom.ru/?id=90> (Дата обращения: 22.03.2017).
- [39] Савкин А.Е., Карлина О.К., Васильев А.П., Дубинин Г.В., Лебедев Н.М., Смирнов Б.А. Испытания ультразвуковой установки для дезактивации металлических РАО. *Радиоз экологический журнал Безопасность окружающей среды*. **2007**. №3. С.38-41.
- [40] Акустические технологии очистки ионитов и адсорбентов в процессах водоподготовки. [Электронный ресурс]. АО «Энерготраст». Режим доступа: <http://xn--80aajzhcnfck0a.xn--p1ai/PublicDocuments/0317056>. (Дата обращения: 24.03.2016).
- [41] Костин Д.Г. Комплекс плазменной переработки радиоактивных отходов на Нововоронежской АЭС [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.slideshare.net/energyland/ss-55290751>. (Дата обращения: 22.03.2017).
- [42] Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А., Попков В.Н., Полканов М.А., Горбунов В.А., Спирин Н.А., Швецов С.Ю., Витик Н.В. Совершенствование технологии термической переработки твердых РАО с использованием плазменных устройств нагрева. *Охрана окружающей среды и обращение с РАО научно-промышленных центров. Итоги научной деятельности ГУП МосНПО "Радон" за 2001 год*. Радон-Пресс. **2002**. №9. Т.1. С.5-9.
- [43] S. Yasui, K. Adachi, T. Amakawa. Vaporisation behavior of Cs in plasma melting of simulated low level miscellaneous solid waste. *J. Appl. Phys.* **1997**. Vol.36. P.5741-5746.
- [44] Пиролиз. [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://dic.academic.ru/dic.nsf/natural_science/9704/. (Дата обращения: 21.03.2017).
- [45] Пат. США 4737315, 1986 г. кл. G 21 F 9/08. Method of heating radioactive organic wastes / Kazunori Suzuki, Akihiro Yamanaka, Hiroshi Kuribayashi. Оpubл. 12.04.1988.
- [46] Пат. SU 1587851 A1 СССР, C02F 1/42. Способ разрушения ионитных смол спецводоочисток [Текст]/ Высоцкий С.П., Ружинский В.Н., Заблуда Г.А.; заявитель и патентообладатель Предприятие "Лонтехэнерго", ПО "Союзтехэнерго". - № 4471964/24-26; заявл. 01.08.1988.
- [47] Пат. Российская Федерация 2062517, G21F 9/08. способ уменьшения массы отработанных ионообменных смол [Текст]/ Багерман М.Р., Онуфриенко С.В., Горский А.Г., Зильберман Б.Я., Сапрыкин В.Ф., Сытник Л.В., Гостинин Г.И.; заявитель и патентообладатель НПО "Радиовый институт им. В.Г.Хлопина", Ленинградский ин-т "Атомэнергопроект"; заявл. 25.08.1992; опубл. 20.06.1996.
- [48] Пат. Российская федерация 2481659, МПКG21F 9/28. Способ комплексной переработки твердых радиоактивных отходов методом плавления в электрической печи постоянного тока. Сорокин Ю.И., Никитенко В.Г., Жукова Л.А., Гуламов А.А., Богданов А.В., Малышев В.Н., Блохин В.Н., Жабицкий М.Г., Киселев С.В. заявитель и патентообладатель Сорокин Ю.И., Никитенко В.Г., Жукова Л.А., Гуламов А.А., Богданов А.В., Малышев В.Н., Блохин В.Н., Жабицкий М.Г., Киселев С.В.; № 2011110888/07; заявл. 22.03.2011; опубл. 10.05.2013, Бюл. №13. 8с.
- [49] Пат. Российская Федерация 2452050, МПК G21F 9/00 (2006.01). Способ переработки твердых смешанных радиоактивных отходов [Текст]. Андрианов А.К., Кривобоков В.В.; заявитель и патентообладатель ФГУП "Науч.-исслед. технолог. ин-т им. А.П.Александрова". - № 2011106438/07; заявл. 21.02.2011; опубл. 27.05.2012, Бюл. № 15. 13с.
- [50] Пат. Российская Федерация 2580949, МПК G21F 9/00 (2006.01). Способ переработки отработанных радиоактивных ионообменных смол [Текст]. Лысов А.А., Быков Ю.Н., Братчук С.Д., Юдин А.Н., Томиленко А.С., Мещеряков Ю.Я., Доронков В.Л., Соколова Л.Б., Калинин

- Обзор** _____ Смольников М.И., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Бобылев А.Е. и Мокроусова О.А. А.И.; заявитель и патентообладатель РФ в лице Госкорпорации по атомной энергии "Росатом", АО "ОКБМ имени И.И. Африкантова". № 2014145705/07; заявл. 13.11.2014; опубл. 10.04.2016, Бюл. №10. 9с.
- [51] *Пат. Российская Федерация* 2381579, МПК G21F 9/00 (2006.01). Способ переработки радиоактивных ионообменных смол и промышленных токсичных жидких отходов [Текст]. Андрианов А.К., Гусев Б.А., Ильин В.Г.; заявитель и патентообладатель ФГУП "Науч.-исслед. технолог. ин-т им. А.П. Александрова". № 2008148363/06; заявл. 08.12.2008; опубл. 10.02.2010, Бюл. №4. 9с.
- [52] *Пат. Российская Федерация* 2529496, G21F 9/16 (2006.01). Состав для отверждения жидких радиоактивных отходов [Текст]/ Горбунова О.А., Камаева Т.С., Васильев Е.В., Винокуров С.Е., Самсонов М.Д.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ГЕОХИ РАН. - № 2012153915/04; заявл. 13.12.2012; опубл. 20.06.2014, Бюл. №17. 9 с.
- [53] *Пат. Российская Федерация* 2518501, МПК G21F 9/16 (2006.01). Способ иммобилизации жидких радиоактивных отходов [Текст]. Похитонов Ю.А., Келли Денис; заявитель и патентообладатель ФГУП "НПО "Радиовый институт им. В.Г. Хлопина". № 2012106929/07; заявл. 27.02.2012; опубл. 10.09.2013, Бюл. №25. 7с.
- [54] *Пат. Российская Федерация* 2412495, G21F 9/08 (2006.01). Способ переработки радиоактивных ионообменных смол [Текст]/ Андрианов А.К.; заявитель и патентообладатель ФГУП "Науч.-исслед. технолог. ин-т им. А.П. Александрова". № 2009146928/07; заявл. 16.12.2009; опубл. 20.02.2011, Бюл. №5. 10с.
- [55] *Пат. Российская Федерация* 2336584, G21F 9/04 (2006.01). Способ переработки жидких радиоактивных отходов атомных электрических станций [Текст]. Андрианов А.К., Гусев Б.А., Кривобоков В.В.; заявитель и патентообладатель ФГУП "Науч.-исслед. технолог. ин-т им. А.П. Александрова". № 2007103441/06; заявл. 29.01.2007; опубл. 20.10.2008, Бюл. №29. 7с.
- [56] *Пат. Российская Федерация* 2273066, МПК G21F9/06 (2006.01) G21F9/20 (2006.01). Способ переработки жидких радиоактивных отходов [Текст]. Дмитриев С.А., Пантелеев В.И., Демкин В.И., Адамович Д.В., Свитцов А.А.; заявитель и патентообладатель ГУП МосНПО "Радон". - № 2004127180/06; заявл. 13.09.2004; опубл. 27.03.2006, Бюл. №9. 8с.
- [57] *Пат. Российская Федерация* 2116685, МПК G21F9/30. Способ переработки радиоактивных ионообменных смол [Текст]. Курносое В.А., Шмаков Л.В., Тишков В.М., Грибаненков С.В., Панкратов В.Н., Олейник М.С., Шведов А.А.; заявитель и патентообладатель Ленинградская атомная электростанция им. В.И. Ленина; заявл. 11.03.1997; опубл. 27.07.1998.
- [58] *Пат. Российская Федерация* 2353011, МПК G21F 9/30 (2006.01). Способ подготовки радиоактивных ионообменных смол к иммобилизации в монолитные структуры [Текст]/ Орлов И.В., Чечельницкий Г.М.; заявитель и патентообладатель ЗАО "ИНТРА". № 2007142449/06; заявл. 19.11.2007; опубл.: 20.04.2009, Бюл. №11. 5с.
- [59] *Пат. Российская Федерация* 2459296, МПК G21F 9/00 (2006.01). Способ переработки радиоактивных смол [Текст]. Ремез В.П., Сычев Г.А., Кукиев Д.А.; заявитель и патентообладатель ООО "Научно-производственное предприятие "Эксорб" (RU). № 2011115445/07; заявл. 19.04.2011; опубл. 20.08.2012, Бюл. №23. 4с.
- [60] *Пат. Российская Федерация* 2408100, G21F 9/04 (2006.01), G21F 9/14 (2006.01). Способ обезвреживания радиоактивных отходов [Текст]/ Андрианов А.К.; заявитель и патентообладатель ФГУП "Науч.-исслед. технолог. ин-т им. А.П. Александрова". - № 2009146927/07; заявл. 16.12.2009; опубл. 27.12.2010, Бюл. № 36 - 11 с.
- [61] *Пат. Российская Федерация* 2156511, G21F 9/28 (2006.01), G21F 9/30 (2006.01). Способ переработки радиоактивных ионообменных смол [Текст]. Шалашов А.П., Стрелков В.П., Уминский А.А., Мартынов П.Н., Елистратов Д.Г.; заявитель и патентообладатель ЗАО "Науч.-исслед. ин-т "ВНИИДРЕВ". № 2009146927/07; заявл. 18.03.1999; опубл. 20.09.2000, Бюл. №26. 5с.
- [62] *Пат. Российская Федерация* 2301467, МПК G21F 9/32 (2006.01) Способ и установка для термической переработки радиоактивных ионообменных смол [Текст]. Дмитриев С.А., Семенов К.Н., Чемерис А.В., Лаурсон А.В., Ожован М.И.; заявитель и патентообладатель ГУП МосНПО "Радон". - № 2005134767/06; заявл. 10.11.2005; опубл. 20.06.2007, Бюл. №17. 18с.
- [63] *Пат. Российская Федерация* 2174723, G21F 9/06. Способ переработки гомогенных радиоактивных отходов [Текст]. Шмаков Л.В., Москвин Л.Н., Черемискин В.И., Черемискин С.В., Комов А.Н., Тишков В.М., Черников А.В.; заявитель и патентообладатель Госпредприятие ЛАЭС им. В.И. Ленина, ЗАО НПО "Энергоатоминвент"; заявл. 17.05.2000; опубл. 10.10.2001.

- [64] Пат. Российская Федерация 2278429, G21F 9/16 (2006.01), G21F 9/30 (2006.01). Способ локализации отработанных ионообменных смол [Текст]/ Слюнчев О.М.; заявитель и патентообладатель ФГУП "ПО "Маяк". № 2004120218/06; заявл. 01.07.2004; опубл. 10.01.2006, Бюл. №17. 7с.
- [65] Пат. Российская Федерация 2089950, МПК G21F 9/30 (2006.01) Способ переработки радиоактивных ионообменных смол [Текст]. Лебедев В.И., Шмаков Л.В., Филимонцев Ю.Н., Тишков В.М., Грибаненков С.В., Чватов В.Н., Олейник М.С., Панкратов В.Н.; заявитель и патентообладатель ЛАЭС им. В.И. Ленина; заявл. 07.12.1994; опубл. 10.09.1997.
- [66] M. Kubota. Decomposition of a cation exchange resin with hydrogen peroxide. *Journal of Radioanalytical Chemistry*. **1983**. Vol.78. No.2. P.295-305.
- [67] Григорьева В.Н., Храброва Е.А., Баштанар В.В, Соловей Т.В. Применение перекиси водорода для утилизации ионообменных смол. *Достижения высшей школы - 2013: VIII Международная научно-практическая конференция, 17-25 ноября г. София, Болгария*. **2013**. Режим доступа: http://www.rusnauka.com/33_DWS_2013/Chimia/5_149618.doc.htm (Дата обращения: 15.03.2017).
- [68] T.L. Gunale, V.V. Mahajani, P.K.Wattal, C. Srinivas Studies in liquid phase mineralization of cation exchange resin by a hybrid process of Fenton dissolution followed by wet oxidation. *Chemical Engineering Journal* V. 148. **2009**. P.371-377.
- [69] Zhong Wana, Lejin Xua, Jianlong Wanga Disintegration and dissolution of spent radioactive cationic exchange resins using Fenton-like oxidation process. *Nuclear Engineering and Design*. V.291. **2015**. P.101-108.
- [70] Tzu-Han Cheng, Chun-Ping Huang, Yao-Hui Huang, Yu-Jen Shih. Kinetic study and optimization of electro-Fenton process for dissolution and mineralization of ion exchange resins. *Chemical Engineering Journal*. V. 308. **2017**. P.954-962.
- [71] Квасников Е.И., Ключникова Т.М. Микроорганизмы – деструкторы нефти в водных бассейнах. Киев: изд-во «Наукова думка». **1981**. 132с.
- [72] Киреева Н.А., Водопьянов В.В., Мифтахова А.М. Биологическая активность нефтезагрязненных почв. Уфа: изд-во «Гилем». **2001**. 376с.
- [73] Гузев В.С., Левин С.В., Селицкий Г.И., Бабьева Е.Н., Калачникова И.Г., Колесникова Н.М., Оборин А.А., Звягинцев Д.Г. Роль почвенной микробиоты в рекультивации нефтезагрязненных почв. Микроорганизмы и охрана почв. М.: изд-во МГУ. **1989**. С.121-150.

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-01/17-49-3-119

The Digital Object Identifier – <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/17-49-3-119>

Utilization problems of spent ion-exchange resins of nuclear power plants

© Maxim I. Smolnikov,¹ Vyacheslav F. Markov,^{1,2*} Larisa N. Maskayeva,^{1,2 +}
Artem E. Bobylev² and Olga A. Mokrousova¹

¹ *Fire Safety in Construction Department. Research Department. Ural State Fire Service Institute of Emergency Ministry of Russia. Mira St., 22, Yekaterinburg. 620022. Sverdlovsk Region. Russia.*

Phone: +7 (343) 360-80-65. E-mail: smolnikovmi@mail.ru, olgamokrousova@mail.ru.

² *Physical and Colloid Chemistry Department. Chemistry and Technology Institute. Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin. Mira St., 19. Yekaterinburg, 620002. Sverdlovsk Region. Russia. Phone: +7 (343) 374-39-05. E-mail: v.f.markov@urfu.ru, mln@ural.ru, boblv@el.ru.*

*Supervising author; +Corresponding author

Keywords: radioactive waste, ecological safety, nuclear power plants, spent ion-exchange resins (IOS), disposal technology, chemical-biological reprocessing, resin destructuring, complete decomposition of ion-exchange resins.

Abstract

Significant amounts of low-level spent ion-exchange resins required for utilization have accumulated at nuclear power plants in the Russian Federation. Utilization based on their specific character is distinguished by relatively high economic costs. A comparative analysis of technologies and methods of spent radioactive ion-exchange resins reprocessing of nuclear power plants is carried out. The forecast of an increase in the number of spent ion-exchange resins, which are liquid radioactive waste from the operation of nuclear power units, is presented. The main goal of this research is to solve the problem of spent ion-exchange resins utilization by the most environmentally safe way with minimal formation of solid radioactive residue. The technologies of cementation, bitumenization, vitrification, polymer matrix fixation, deep decontamination, thermal reprocessing of spent ion-exchange resins, as well as utilization methods combining all the mentioned above technologies for spent ion exchanger reprocessing are considered. The technological features of each method are described; both their advantages and main disadvantages are defined, as well as the prospects for their practical use. The requirements providing reliability of storage are analyzed for ion-exchange resins before their delivery for storage, disposal or further reprocessing. These requirements include both spent ion exchange resin dehydration and carrying out of technological operations leading to the destructuring of the ion exchange resin polymer matrix or irreversible changes on the surface of their grains, and, consequently, to the loss of the propensity of ion exchange resins to swell when contact with water. The conclusion is made about the prospects and efficiency of spent radioactive ion-exchange resins utilization by oxidative decomposition with an aqueous solution of hydrogen peroxide (H₂O₂) in the presence of catalytic additions of transition metals salts and the subsequent microbiological destruction of the organic phase in an aqueous organic solution using special strains of bacteria-destructors. The reaction of the transfer of IOS into the liquid phase can proceed at ambient temperature, and the subsequent microbial treatment of the solution leads to a complete decomposition of the organic phase into simple chemical components.