

## Реферат

Отчет 35с.,1ч.,1 табл., 50 источников , 2 прил.

ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИЕ ОТХОДЫ, НАРАБОТКА ТРИТИЯ,  
РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА, КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ,  
ЗАХОРОНЕНИЕ ТРИТИЙСОДЕРЖАЩИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Объектом исследования являются научные статьи, доклады, патенты, посвященные проблеме утилизации тритийсодержащих отходов.

Цель работы- проведение аналитического обзора по современному состоянию технологий обращения с тритийсодержащими газовыми и жидкими отходами, методам их очистки, концентрирования и захоронения.

В процессе работы проводился литературный обзор

В результате исследования проведено сопоставление различных технологий обращения с тритийсодержащими газовыми и жидкими отходами, методам их очистки, концентрирования и захоронения.

Степень внедрения- тезисы докладов, научные статьи

# Содержание

Введение

Нормативные ссылки

Определения, обозначения и сокращения

1. Способы переработки жидких тритийсодержащих радиоактивных отходов.

2. Способы переработки газообразных тритийсодержащих радиоактивных отходов.

3. Способы утилизации тритийсодержащих отходов органической природы

4. Способы утилизации твердых тритийсодержащих отходов.

Заключение

Список использованных источников

Приложение А

Приложение Б

## Нормативные ссылки

В настоящем отчете о НИР использованы ссылки на следующие стандарты

ГОСТ 1.5—93 Государственная система стандартизации РФ. Общие требования к построению, изложению, оформлению и содержанию стандартов

ГОСТ 2.105—95 Единая система конструкторской документации. Общие требования к текстовым документам

ГОСТ 2.111—68 Единая система конструкторской документации. Нормоконтроль

ГОСТ 6.38—90 Унифицированные системы документации. Система организационно-распорядительной документации. Требования к оформлению документов

ГОСТ 7.1—84 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления

ГОСТ 7.9—95 (ИСО 214—76) Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация. Общие требования

ГОСТ 7.12—93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращение слов на русском языке. Общие требования и правила

ГОСТ 7.54—88 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Представление численных данных о свойствах веществ и материалов в научно-технических документах. Общие требования

ГОСТ 8.417—81 Государственная система обеспечения единства измерений.  
Единицы физических величин

ГОСТ 15.011—82 Система разработки и постановки продукции на  
производство. Порядок проведения патентных исследований

ГОСТ 9327—60 Бумага и изделия из бумаги. Потребительские форматы.

ГОСТ 7.32-2001 Отчет о научно-исследовательской работе.

## Определения, обозначения и сокращения

В настоящем отчете о НИР применяют следующие термины с соответствующими определениями, обозначениями и сокращениями.

НРБ - нормы радиационной безопасности.

АЭС- атомная электростанция.

ИТЭР - международный термоядерный экспериментальный реактор

ПИЯФ- Петербургский институт ядерной физики им.Б.П. Константинова

РАО - радиоактивные отходы

КИО- каталитический изотопный обмен

ЭС- эпоксидные смолы

ЭАК – эпоксиакриловые композиции

САО -среднеактивные отходы.

## Введение.

Тритий существует на земле в составе тритиевой воды ( $\text{HTO}, \text{T}_2\text{O}$ ), в виде газа ( $\text{T}_2$ ), а также в составе органических и неорганических соединений (содержащих водород), в том числе в составе соединений, образующих биологические ткани, где он замещает атомы обычного водорода. Как и для всех других радиоактивных нуклидов, НРБ-99 (а до 1999 г другие редакции норм радиационной безопасности) устанавливают для трития допустимую объемную (в атмосферном воздухе) активность для населения равную  $1,9 \cdot 10^3 \text{ Бк/м}^3$ , и определяют так называемый уровень вмешательства, т.е. значение объемной активности трития в воде, при котором необходимы защитные мероприятия, равный  $(7,7-3,3) \cdot 10^6 \text{ Бк/м}^3$  в зависимости от того, в каком химическом соединении находится тритий.

Естественный тритий образуется в верхних слоях атмосферы в реакциях на ядрах азота и кислорода [ $^{14}\text{N}(n, \text{T})^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}(n, \text{T})^{14}\text{N}$ ] и содержится в атмосферном воздухе в количестве 1 атом трития на  $10^{14}$  атомов протия, а в воде – один атом трития на  $10^{18}$  атомов водорода, т.е. его активность составляет  $8,65 \cdot 10^{-2} \text{ Бк/л}$ . Общий запас естественного трития на земном шаре по разным оценкам составляет  $(1-2,5) \cdot 10^{18} \text{ Бк}$  и давно находится в равновесном состоянии.

Развитие ядерной техники (строительство АЭС с тяжеловодными реакторами, например канадский проект CANDU, создание высокопоточных тяжеловодных исследовательских ядерных реакторов, накопление загрязненных тритием тяжеловодных и легководных отходов, в том числе образующихся при снятии с вооружений ядерных боеприпасов) привело к тому, что ежегодная скорость образования и накопления техногенного трития в глобальном масштабе (килограммы или десятки миллионов Ки в год) стала более, чем на порядок, превышать скорость образования его естественным путем ( $0,2 \text{ кг}$  или  $2 \cdot 10^5 \text{ Ки}$  в год). [1] (Приложение А)

Ситуация усложнится в случае развития термоядерной энергетики. Россия, США, Европейское сообщество и Япония в 1992 году решили

объединить свои усилия для совместной разработки технического проекта Международного термоядерного экспериментального реактора (далее проект ИТЭР), основой которого являются термоядерные установки "Токамак", разработанные в России.[2]

В глобальном масштабе тритий пока не оказывает заметного влияния на растительный и животный мир из-за малой эмиссии его в атмосферу. Однако, в местах размещения ядерных установок, особенно тяжеловодных реакторов и заводов по переработке ядерного топлива, существует потенциальная опасность загрязнения окружающей среды тритием и облучения персонала выше допустимых пределов. [3-4]

В настоящее время наиболее остро тритиевая проблема стоит для тяжеловодных реакторов, где ежегодная скорость образования трития (в замедлителе энергетических реакторов 2.5 Ки/кг D<sub>2</sub>O в год, в исследовательских ядерных реакторах 1.0 - 4.0 Ки/кг D<sub>2</sub>O в год) находится на том же уровне или превышает принятое как допустимое значение концентрации трития (2.0 Ки/кг D<sub>2</sub>O) в тяжелой воде, что вызывает необходимость либо производить ее замену и соответствующие затраты на покупку тяжелой воды (примерно по 6 млн. долларов/год в ILL и в ПИЯФ, около 50 млн. долларов/год для замены замедлителя в реакторах проекта CANDU), либо производить очистку тяжелой воды от трития и поддерживать концентрацию трития на заданном уровне с помощью установки изотопной очистки. [5]

По агрегатному состоянию тритийсодержащие РАО подразделяются на жидкие, твердые и газообразные.

К жидким тритийсодержащим РАО относятся не подлежащие дальнейшему использованию любые радиоактивные жидкости, растворы органических и неорганических веществ, пульпы и др.

К твердым тритийсодержащим РАО относятся отработавшие свой ресурс радионуклидные источники, не предназначенные для дальнейшего использования материалы, изделия, оборудование, биологические объекты, загрязненные объекты внешней среды, отвержденные жидкие отходы.

Среди существующих методов обращения с тритием, позволяющих провести его концентрирование, необходимо отметить адсорбционный способ улавливания трития в виде водорода или воды на цеолитах или гидридообразующих металлах, физико-химические методы: ректификация водорода и воды, а также химический изотопный обмен между двумя водородосодержащими веществами, находящимися в различных фазах.



## Основная часть.

### 1 Способы переработки жидких тритийсодержащих радиоактивных отходов.

Одним из основных методов, позволяющих минимизировать количество подлежащих захоронению радиоактивных отходов является метод разделения изотопов.

Первый в мире образец установки изотопной очистки был создан и в 1973 году пущен в эксплуатацию на реакторе HFR ILL. Установка была спроектирована и изготовлена совместными усилиями швейцарской фирмы SULZER и французских фирм. Много позднее (в 1987 году) аналогичная, но гораздо более мощная установка и тоже в основном фирмой SULZER была создана в Канаде для канадских АЭС.

В основу этих установок заложен комбинированный метод изотопного обмена в системе "пары воды-водород" и низкотемпературной ректификации изотопов водорода. По реакции каталитического изотопного обмена (КИО) между парами воды и дейтерием:

$\text{D}_2\text{O} + \text{D}_2 = \text{DT} + \text{D}_2\text{O}$   $\text{HDO} + \text{D}_2 = \text{HD} + \text{D}_2\text{O}$  при температуре 200 °С происходит извлечение трития и протия из тяжелой воды и перевод в газовую фазу. Степень извлечения трития из тяжелой воды ограничена константой равновесия вышеприведенной реакции и при трехступенчатой очистке составляет около 30%. Очищенная от трития и протия тяжелая вода возвращается в реактор. Смесь изотопов водорода:  $\text{D}_2$ ,  $\text{DT}$ ,  $\text{HD}$  после очистки от примесей и охлаждения до температуры 25 К подается в низкотемпературную колонну. За счет процесса массообмена между газообразной и жидкой смесью изотопов водорода происходит концентрирование трития в нижней части колонны, а протия - в верхней части колонны. Обедненный по тритию и протию поток дейтерия

возвращается в блок КИО. Из верхней части низкотемпературной колонны происходит отбор концентрата протия, а из нижней - концентрата или чистого трития.

В действующих установках изотопной очистки степень извлечения трития сравнительно невелика и для более глубокого извлечения трития необходим каскад из большого количества ступеней обмена "пары воды-водород", что делает систему нетехнологичной. Поэтому эти установки не могут быть использованы для глубокой очистки от трития тяжеловодных и легководных отходов.

Глубокая очистка от трития реакторной тяжелой воды и тяжеловодных отходов может быть реализована на основе каталитического изотопного обмена в системе "жидкая вода-водород" на гидрофобных катализаторах.

Исследованию гидрофобных катализаторов посвящено большое количество работ, в том числе и предпринятых для разделения тритийсодержащих изотопов водорода. Особенно интенсивно эти работы проводятся за рубежом (канадская фирма Ontario Hydro и ее дочерние фирмы, напр. CFFTP, и Chalk River Nat. Laboratories, японский Japan Atomic Energy Research Institute, индийский Bhabha Atomic Research Center и др.), включая попытки разработки технологии процесса на лабораторных и небольших пилотных установках.[6-12] Для обращения потоков используется электролизер и/или генератор газа. Для обозначения технологических схем организации процесса обращения потоков путем электролиза на нижнем конце колонны применяется англоязычная аббревиатура CECE(Combined Electrolysis and catalytic Exchange) или ELEX (Electrolysis and Exchange). [13-17]

Для поддержания на заданном уровне концентрации трития и протия в замедлителе и теплоносителе тяжеловодных реакторов, ХИО вода-водород

используется для перевода трития и протия из воды в поток газообразного дейтерия, циркулирующий через установку криогенной ректификации водорода. Поток дейтерия, очищенный в модуле криогенной ректификации от протия и трития, проходит через колонну изотопного обмена противотоком к потоку воды, отбираемой из реактора, обменивая атомы трития и протия в ней на дейтерий, затем поток газообразного дейтерия возвращается в модуль криогенной ректификации. Такая технологическая схема применяется на установках в Гренобле (Франция), Дарлингтоне, Чак-Ривер (Канада)

Для более рационального использования некондиционной тяжелой воды, используют схему с дополнительным питанием. Такая схема позволяет производить не только извлечение протия и дейтерия, но и пополнять общее количество дейтерия в реакторе.(изотопная очистка для источника нейтронов ANS в Oak Ridge National Laboratory).

В настоящее время в мире эксплуатируется несколько установок для переработки тяжеловодных отходов: в Канаде, для очистки тяжеловодного замедлителя реакторов CANDU, в Японии на территории атомной станции Fugen, в России в Гатчине (ПИЯФ им. Константинова).

Ожидается, что одной из основных проблем термоядерной энергетики будет проблема захоронения радиоактивных отходов. Уменьшение количества радиоактивных отходов термоядерных энергетических установок возможно целенаправленным проектированием и возвращением радиоактивных материалов в производственный цикл, когда это целесообразно. В проекте реактора ИТЭР предусматривается использование ректификации воды на стадии начального концентрирования трития и передача трития в систему криогенной ректификации водорода для дальнейшего концентрирования путем обмена паров воды и водорода в газовой фазе (VPCE процесс). Однако в настоящее время в целом ряде работ

предполагается для тех же целей использовать ХИО вода-водород(СЕСЕ технологию). В принципе, за счет высокой степени концентрирования трития в установке ХИО вода-водород, возможно даже исключить криогенную ректификацию и проводить конечное концентрирование трития методом изотопного обмена в системе водород-гидрид палладия.

Помимо системы вода-водород для решения экологической задачи улавливания трития возможно применение двухтемпературного изотопного обмена в системе "сероводород-вода", которая является привлекательной сравнительно высокими значениями коэффициентов разделения. И изотопного обмена водорода с аммиаком и метиламином.[18]

В ряде работ [19-20] предлагается метод плазменного центрифугирования - разделение изотопов водорода в скрещенных магнитном и электрическом полях. В России этот метод интенсивно развивался в ИАЭ им. И.В.Курчатова, а также метод электролиза воды .

Специалистами группы разделения изотопов водорода ПИЯФ были выполнены детальные проработки, как использовавшихся при производстве тяжелой воды методов разделения изотопов водорода (ректификация воды и жидкого водорода, комбинированный метод изотопного обмена и низкотемпературной ректификации изотопов водорода, электролиз воды, изотопный обмен в системе "вода-водород", адсорбция на палладию), так и находящихся на стадии лабораторно-теоретических проработок (плазменное центрифугирование, лазерный метод разделения изотопов водорода и др.).

Были составлены технологические схемы установок, произведены расчеты материально-технических затрат, произведена оценка габаритных размеров оборудования (напр., ректификационных колонн) и здания установки, а также были сделаны оценки влияния рабочих веществ (сероводород, аммиак, водород), побочных процессов (радиолиз воды) на

технологичность и безопасность (взрыво- и радиационная, токсичность веществ) установки. Произведена оценка капитальных и эксплуатационных расходов. В результате этой работы был сделан вывод, что с точки зрения технико-экономических аспектов и с учетом общей и радиационной техники безопасности комбинированный метод изотопного обмена в системе "вода(пары)-водород" и низкотемпературной ректификации изотопов водорода является наиболее конкурентоспособным и предпочтительным для создания установки изотопной очистки. [21-22]

## 2 Способы переработки газообразных тритийсодержащих радиоактивных отходов.

Для иммобилизации летучих форм радиоактивных и стабильных изотопов из газоаэрозольного потока используют различные сорбенты.

В случаях наличия ограниченного пространства, обедненного кислородом, химическими соединениями, наиболее часто рассматриваемыми в качестве улавливателей водорода, являются органические соединения, например соединения, описанные в патенте[23] WO-A-01/68516, гидриды металлов, или оксиды металлов. Однако в зависимости от предусматриваемого применения эти соединения обладают рядом недостатков, связанных, в частности, с потенциальной обратимостью улавливания, недостаточной стойкостью в условиях длительной эксплуатации (проблемы химического разложения, радиолиза и т.п.) и в рабочих условиях (температура, катализаторы и т.п.)

Кроме того, в последние годы возросла интенсивность исследований в области реакционной способности водорода по отношению к твердым материалам, связанных, в частности, с разработкой топливных элементов и направленных на поиск соединений, обеспечивающих возможность обратимого удерживания водорода. С этой точки зрения наиболее

перспективными материалами в настоящее время являются твердые соединения типа гидридов, например гидрид палладия, гидриды титана-железа, магния-никеля, циркония-марганца, лантана-никеля и др., адсорбционная способность которых, выражаемая как масса водорода, улавливаемого единицей массы металла, составляет большей частью 1-2%, или трубчатые углеродные структуры размера порядка нанометров (нанотрубки), например, описанные в патентах [24,25], которые могут иметь весьма высокую адсорбционную способность.

Значительными преимуществами таких способов улавливания являются безопасность и компактность. Основные недостатки связаны с их высокой стоимостью, недостаточной эффективностью, сложностью реализации и труднодоступностью.

В ПИЯФ Константинова был выполнен комплекс работ по исследованию адсорбции изотопов водорода на цеолитах различных типов. Впервые были измерены коэффициенты разделения молекул  $H_2$ -HT и  $D_2$ -DT на цеолитах NaA и CaET-4B в широком интервале температур. На цеолите NaA коэффициент разделения  $D_2$ -DT при температуре 77.6 К равен 1.29 и растет при понижении температуры, достигая при  $T=22.5$  К значения 4.3, что более, чем в 3 раза, превышает значение при ректификации жидкого дейтерия [26]. Если бы удалось найти удачные инженерные и конструкторские решения по осуществлению процесса адсорбция-десорбция в колонне, заполненной цеолитом, то вполне возможно, что этот процесс мог бы быть более конкурентоспособным по сравнению с криогенной ректификацией жидкого водорода. Были исследованы изотермы адсорбции изотопов водорода на цеолитах NaA, NaX, CaEH-4B и особенно на специально синтезированном по заданию ПИЯФ Нижегородским опытным заводом цеолите CaET-4B в широком интервале давлений. Оказалось, что адсорбционная емкость цеолита CaET-4B по изотопам водорода при низких давлениях ( $1.0 - 10^2$  Па) примерно в 10 раз превышает емкость других типов цеолитов. Это дало возможность создать цеолитовые крионасосы для

транспортировки дейтерий-тритиевых смесей. [27]. Чистый тритий или его концентрат, отбираемый из низкотемпературной колонны, предполагается переводить в форму гидрида (тритида или дейтерид- тритида) титана для длительного и безопасного хранения. В работе [ 28 ] было показано, что достижение состава, близкого к стехиометрическому для водорода и дейтерия, для предварительно подготовленных (отжиг в вакууме при 600 - 900 °С) образцов высокопористой титановой губки происходило в течение примерно 4 минут. Емкость по водороду (дейтерию) составила около 0.45 л(н.у.)/грамм титановой губки. Не было обнаружено каких-либо заметных изменений характера реакции при изменении изотопной разновидности водорода. Исследование термической стабильности образцов в диапазоне температур 250 - 950 °С показало, что рост давления диссоциации (разложение гидридов) начинается при увеличении температуры выше 300 °С. Экстраполяцией были получены очень низкие значения давления диссоциации Ti-D и Ti-H при комнатных температурах, установлена слабая зависимость этой величины от изотопной разновидности водорода. Исследован процесс окисления активированного губчатого дейтерида титана в атмосфере воздуха при комнатной температуре. Показано, что основным механизмом выделения трития из тритида титана является процесс поверхностного окисления образцов. Полученные результаты позволяют считать титан надежной с точки зрения радиационной безопасности матрицей для хранения изотопов водорода.

### 3 Способы утилизации тритийсодержащих отходов органической природы.

В ФГУП ВНИИНМ им. академика А.А. Бочвара (2004-2005 гг.) был разработан метод уничтожения мягких бытовых отходов, загрязненных тритием, сжиганием их в плазменно-дуговой центрифуге с последующим концентрированием трития на установке химического изотопного обмена. Создана установка, и проведены испытания первичного процесса деструкции мягких хозяйственных отходов методом плазменно-дуговой центрифуги. Полученные результаты позволяют в дальнейшем создать интегрированную технологию для переработки загрязненных тритием мягких отходов (пластики, отработанные масла вакуумных насосов, целлюлоза и др.).

Там же был выполнен ряд работ по изучению конструкционных материалов, использованных в экспериментальной термоядерной установке JET (Великобритания), на восприимчивость к экспозиции в тритии и разработка методов их детритизации для перевода в категорию отходов низкого уровня активности. Исследованы в лабораторном масштабе различные методы очистки загрязненных тритием твердых образцов, в том числе методы продувки воздухом при комнатной температуре, вакуум-плавления, плавления в среде водорода, изотопного обмена с водородом при различных температурах, пламени водородной горелки, изотопных промывок.

Одним из основных видов тритийсодержащих отходов органической природы являются отработанные минеральные вакуумные масла [29]. Разработке надежного и экологически чистого способа переработке масел посвящен ряд работ [30-34]. На первой стадии утилизации отработанных масел высокую эффективность показал адсорбционный метод концентрирования трития. После того, как масло пройдет адсорбционную очистку, его подвергают окислению. С этой целью может использоваться как каталитическое окисление кислородом, так и один из методов



жидкофазного окисления.[35,36]Образующиеся отходы тритийсодержащей воды с малой активностью конденсируются, связываются в составе цемента и идут на захоронение. Адсорбированные тритийсодержащие примеси переводятся в жидкую фазу путем химобменной десорбции. По окончании десорбции серная кислота нейтрализуется, образующаяся вода разлагается, и водород, содержащий значительное количество трития сорбируется гидридообразующими металлами. Отработанный адсорбент, сульфаты и прочие твердые вещества также связываются в цементные блоки. Подобная технология обращения обеспечивает существенное снижение радиационной опасности, связанной с хранением масляных отходов высокой удельной активности и обеспечивает рецикл трития.

#### 4 Способы утилизации твердых тритийсодержащих отходов.

Одним из основных способов отверждения жидких тритийсодержащих отходов перед их захоронением является остекловывание, основанный на смешении отходов с флюсами и превращении полученной смеси в твердые стеклообразные материалы. Разработки по отверждению радиоактивных отходов начались более 30 лет назад. Изучены различные материалы от простой извести до стекол, кристаллической керамики и более сложных форм. Выбор сделан в пользу стекла как наиболее оптимального материала по свойствам удобству изготовления и имеющемуся опыту работы с ним. Из нескольких видов стекла предпочтение отдано составам силикатного и боросиликатного стекла. Другие разновидности стекла и другие материалы используются реже. Выбор неорганических стекол в качестве среды для включения радионуклидов обусловлен особенностями их строения.

Среди керамических материалов наибольшую известность приобрели керамики типа «синрок»(SYNROCK). Главными компонентами различных

вариантов таких керамик являются оксиды титана и циркония, с добавлением оксидов кальция, бария и алюминия. Соединения получают подобными существующим в природе (циркониту, голландиту, пирохлору, прайдериту и др.). Как материал для фиксации радионуклидов эти керамики обладают хорошими характеристиками, что объясняется прочным вхождением радионуклидов в кристаллические и минералоподобные матрицы. Недостатками технологии «синрок» являются высокая стоимость исходного сырья и трудоемкость операций.

Для повышения надежности захоронения радионуклидных источников предложено вводить металлические добавки, способные образовывать с матричным материалом твердые растворы с температурой плавления 250-300 градусов Цельсия. При порционной подаче матричного материала добавки, способные образовывать твердые растворы, позволяют устранить возникновение микротрещин, и облегчить теплоотвод при хранении отвержденных радиоактивных отходов. Подобные металлические матрицы носят название витрометов. Металлическая фаза может быть представлена различными металлами и сплавами: Pb-Sb, Pb-Te, Zn-Al-Cu-Mg и др. Многие из предлагаемых материалов, такие как минералоподобная керамика, синрок, витромет и т. п., являются перспективными формами отверждения радиоактивных отходов, однако, технология их получения и аппаратурное оформление процессов развиты значительно слабее, чем для остекловывания.

Включения в цемент является одним из основных методов отверждения как гомогенных, так и гетерогенных отходов. Причина широкого распространения цементирования – негорючесть и отсутствие пластичности у отвержденного продукта, а так же простота осуществления процесса смешения концентрата отходов с цементом. Однако наряду с этим цементирование имеет ряд существенных недостатков: сравнительно невысокая степень включения отвержденных компонентов в цемент, что приводит к увеличению объема продукта; значительная вымываемость из

цемента включенных в него компонентов; наличие большого количества воды в отвержденном продукте. При большом количестве солей в цементе его прочность заметно снижается, что приводит к опасности раскалывания блоков при транспортировке (необходимо, чтобы прочность цементного камня была не ниже 10 МПа). В настоящее время усилия исследователей направлены на устранение или сведение к минимуму этих недостатков. Для увеличения степени наполнения стремятся цементировать практически сухие концентраты. Однако при этом так же уменьшается прочность отвержденного продукта и усложняется технология процесса. Для уменьшения вымываемости радионуклидов из цементной матрицы их обычно переводят в нерастворимые соединения или сорбируют на специальных добавках, которыми часто служат различные глинистые материалы или сланцы.

Идея использовать эпоксидные смолы для иммобилизации не нова. Этот факт обусловлен тем, что отверждаемые композиции на основе эпоксидных смол обладают рядом ценных свойств: высокой химической устойчивостью и механической прочностью, повышенной радиационной и теплостойкостью, хорошей адгезией к различным материалам (металлам, стеклу, керамике, бетону). Необходимо также отметить, что одним из основных достоинств эпоксидных смол, является их способность к радиационному отверждению. Последнее свойство натолкнуло на мысль о возможности его использования в технологии связывания радиоактивных отходов. При этом упростились операции, а энергозатраты свелись бы к минимуму. К эпоксидным соединениям относят широкий класс веществ, содержащих в своей цепи эпоксидную группу  $\text{CH—CH}$ , называемую также альфа-оксидным циклом. Наибольшее практическое применение получили эпоксидные олигомеры, известные под общим названием «эпоксидные смолы». Самым важным свойством ЭС является их способность переходить в неплавкое и нерастворимое состояние с трехмерной сетчатой структурой при

введении отверждающих агентов. В качестве таких агентов могут выступать ди- и полиамины, полиамидные смолы, ангидриды кислот и пр. Отверждение может проводиться как при нагревании, так и при комнатной температуре. Использование в качестве добавки акриловой кислоты позволило создать композицию на основе эпоксидного соединения, отверждаемую на воздухе, при комнатной температуре и поглощенными дозами не превышающими 10-20 кГр. Эпоксиакриловые композиции (ЭАК) готовят смешением эпоксидных смол с акриловой кислотой и длительным (несколько месяцев) выдерживанием. Структура и свойства наполненных композитов определяются в основном двумя факторами: свойствами наполнителя, размером и формой его частиц, содержанием в системе; изменениями в полимерной матрице за счет взаимодействия полимер-наполнитель. Отвержденные ЭАК могут включать в себя до 50 мас. % различных добавок, в том числе и радионуклидов. При этом скорость выщелачивания достаточно низка (менее  $10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>). Радиационная стойкость ЭАК оценивается в 10<sup>8</sup> Гр. Вышеперечисленные свойства отвержденных ЭАК позволяют использовать эти композиции для связывания радиоактивных отходов среднего и низкого уровня активности в количестве до 50% по массе без затрат на дополнительную гидроизоляцию при хранении. Однако предварительная оценка показывает, что при активности до  $3,7 \cdot 10^{10}$  Бк/л и дозах отверждения 10-50 кГр, радиационное структурирование ЭАК будет протекать в течении многих месяцев или даже лет. Так как это технологически неприемлемо, следовательно, необходимо дальнейшее снижение дозы отверждения. Эта необходимость повела по пути сенсibilизации (повышения эффективности) процессов радиационного структурирования. С целью снижения дозы полного отверждения в качестве сенсibilизирующей добавки в ЭАК вводят небольшое количество отвердителя. Отвердители, то есть вещества, вступающие в химические реакции с функциональными группами эпоксидных смол, соединяют молекулы мономера и олигомеров между собой, удлиняя цепь и создавая

поперечные связи между ними. Что касается влияния отвердителя на свойства отвержденных композиций, то по некоторым данным они придают композициям высокую радиационную стойкость.

Как видно из рассмотрения характеристик различных связующих, каждое из них обладает определенными достоинствами и недостатками, которые в большей или меньшей степени проявляются в зависимости от условий применения, особенностей исходных продуктов, поступающих на отверждение и многих других факторов. Можно попытаться сравнить эти методы по некоторым определяющим показателям. Ранее уже отмечалось, что радиационно отверждаемые ЭАК, могут быть использованы для связывания 50% по массе радиоактивных отходов, с удельной активностью  $3.7 \cdot 10^9$  –  $3.7 \cdot 10^{10}$  Бк/л, то есть, среднеактивных отходов. Конкурентоспособность этого метода отверждения по сравнению с другими методами обусловлена достаточно высокими показателями химической и радиационной стойкости отвержденной композиции, механической прочности, а так же простотой метода. Цементирование, заключение радиоактивные отходы в полимеры на основе полиэфирных и карбамидных смол – эти методы так же просты по технологии. Однако они проигрывают ЭАК по своим характеристикам. Продукты отверждения цемента и карбамидных смол химически не стойки и требуют дополнительной изоляции. Низка так же радиационная стойкость цемента и степень наполнения его отходами. Кроме того, при цементировании происходит увеличение объема радиоактивных отходов. Технология заключения радиоактивных отходов в полиэфирную смолу так же осложняется необходимостью обезвоживания концентратов. Стеклообразная матрица, в которую предлагается заключать САО превосходит по своим физико-химическим характеристикам, связующие на основе ЭАК. Однако технология остекловывания куда более сложна и энергоемка. Кроме того, необходимо отметить термодинамическую неустойчивость стекла, а так же

плохую совместимость его с сульфатами и хлоридами, которые содержатся в САО в значительном количестве. процесс битумирования так же более трудоемок и энергоемок чем технологии на основе ЭАК. Кроме того, при термообработке, что необходимо при битумировании, теряются летучие радионуклиды. Этот факт требует принятия особых мер по обеспечению безопасности как обслуживающего персонала, так и окружающей среды. (Это актуально и для остекловывания, при котором используют более высокие температуры, чем при битумировании.) Радиационная стойкость битумов на порядок выше, чем у ЭАК. Пластичность битума требует затаривания. Битумирование радиоактивных отходов может сопровождаться саморазогревом или возгоранием отходов. Технология включения радиоактивных отходов в ЭАК так же не лишена недостатков. Узкие границы применимости метода не позволяют использовать его для связывания отходов с удельной активностью менее  $3,7 \cdot 10^9$  Бк: в этом случае процесс радиационного отверждения длится более месяца. Кроме того, композиция не дешева. Однако простота метода и физико-химические характеристики связывающего позволяют экономить на стоимости электроэнергии и необходимости затаривания. Основные недостатки метода: возможно расстекловывание, образование пустот, возникновение термонапряжений; сложность, энергоемкость, трудоемкость операций. Сравнение с другими методами, которые широко используются или относятся к разряду перспективных, дает повод говорить о конкурентно способности метода связывания отходов путем включения их в радиационно-отверждаемые эпоксиакриловые композиции. [37-42]

## Заключение

В обзоре представлены основные современные технологии обращения с тритийсодержащими отходами, методам их концентрирования и захоронения. Обзор литературных источников охватывает период от 1973 по 2009гг.

Согласно сценариям ядерно-энергетического развития до 2020 г, мощности АЭС в России могут быть доведены к 2020 г. до уровня более 40 ГВт с энерговыработкой около 350 млрд кВт ч. Технологическую основу этой государственной программы составляют реакторы ВВЭР. Работающие, сооружаемые и проектируемые в настоящее время атомные электростанции с реакторными установками типа ВВЭР современной конструкции обладают приемлемым уровнем безопасности и обеспечивают конкурентоспособность на рынке электроэнергии. В их конструкцию, эксплуатацию и топливный цикл могут вноситься и вносятся усовершенствования, которые позволяют добиться соответствия повышающимся требованиям безопасности и экономичности. Эти тенденции предопределили развитие третьего поколения реакторов, базирующегося на проектах блоков АЭС с ВВЭР мощностью 1000–1100 МВт, которые разрабатываются для удовлетворения требований потребителей электроэнергии в России и возможных покупателей в других странах, а также для обеспечения необходимых экономических характеристик реакторных установок. В перспективе рассматриваются блоки мощностью 1500–1800 МВт.

В настоящее время в России реализуется промежуточное хранение тритийсодержащих РАО с отложенным выбором в пользу той или иной концепции окончательной утилизации. Промежуточное хранение обладает известными экономическими плюсами, такими как дешевизна технологической операции хранения, небольшой объем капиталовложений в строительство хранилищ, быстрое освоение объектов, сохранение рабочих

мест и собственных финансовых ресурсов. Более того, данный подход позволяет в будущем сделать обоснованный и оптимальный выбор в зависимости от уровня развития науки и техники.

Основные задачи, на решение которых направлены разработанные в России современные технологии (Приложение А) это глубокая очистка тритийсодержащих потоков до концентрации трития соответствующего ПДК и получение тритиевого концентрата или газообразного трития.

Промышленные технологии иммобилизации и окончательного удаления среднеактивных и низкоактивных тритийсодержащих отходов разработаны и действуют, однако проблема окончательного размещения высокоактивных отходов до сих пор находится в стадии изучения.

В настоящее время в России глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов осуществляется на 3-х крупнейших предприятиях : Сибирском химическом комбинате (г. Северск), Горно-химическом комбинате (г. Железногорск), ГНЦ «Научно-исследовательский институт атомных реакторов» (г. Дмитровград). В связи с завершением проектных сроков эксплуатации глубоких хранилищ жидких РАО было выполнено обоснование экологической безопасности продолжения эксплуатации действующих хранилищ по 2010–2015 гг. К настоящему времени обоснования продолжения захоронения и проектные материалы реконструкции хранилищ получили положительную оценку Государственных экологических и геологических экспертиз, экспертизы промышленной безопасности. Продолжение захоронения при обеспечении его безопасности позволит в ближайшие годы избежать значительных затрат, которые необходимы для реализации альтернативных технологий.[50] Для дальнейшего развития технологий захоронения отходов в настоящее время принята так называемая «многобарьерная» или «глубоко эшелонированная» концепция захоронения. Отходы сперва сдерживаются матрицей (стекло,



керамика, топливные таблетки), затем многоцелевым контейнером (используемым для транспортировки и для захоронения), затем сорбирующей (поглощающей) отсыпкой вокруг контейнеров и, наконец, геологической средой.

Технология цементирования является одним из основных методов отверждения тритийсодержащих радиоактивных отходов благодаря негорючести, отсутствию пластичности у отвержденного продукта, а так же простоте осуществления процесса смешения концентрата отходов с цементом.

Список использованных источников.

- 1.Бадяев В.В.,Егоров Ю.А..Тритий на атомных электростанциях.\\Радиационная безопасность и защита АЭС.М.,1981.Вып.5.С.64
- 2.Колбасов Б.Н. 3-е техническое совещание МАГАТЭ по первому поколению термоядерных энергетических установок: проекты и технология.\\ВАНТ.Сер. Термоядерный синтез.2009.,С.70-78
- 3.Егоров Ю.А. О радиационной безопасности трития нарабатываемого на АЭС.\\Известия ТРТУ.2009,С10-19.
- 4.Гедеонов Л.И.,Трусов А.Г. Сохранение окружающей среды в связи с развитием ядерной энергетики.\\Атомная техника за рубежом.1973.№12.С.145
5. Алексеев И.А., Коноплев К.А., Тренин В.Д. и др. Оценка возможности использования различных методов разделения изотопов для создания установок изотопной очистки тяжеловодных контуров реакторов. \\Препринт ЛИЯФ-887, Л., 1983, 55 с.
- 6.Stevens W.N.Canadian Patent №907,292, August 15,1972
- 7.Bruggeman A.E.,Meynendonckx L Parmentier C.,et.al. Development of ELEX Process for Tritium Separation at Reprocessing Plants. «Radioactive Waste and the Nuclear Fuel Cycle».1985,vol.6,iss 3-4,p.237
- 8.Bruggeman A.E.,Leysen R, Meynendonckx L, et al. Separation of Tritium from Aqueous Effluents.Mol Research Division report\\Nucl.Sci. Technol.,1984,№9107p.82

9. Geens L., Bruggeman A, Meynendonckx L, et al. Separation of Tritium from Aqueous Effluents. Mol Research Division report \\\Nucl.Sci. Technol., 1988, №1155 1p.54
10. Shimizu M, Kiyota S., Ninomiya R, Hidrogen Isotope Enrichment by Hydrophobic Pt-Catalyst in Japan and Western Countries \\\Bulletin of the research Labor. Nucl. React. (Japan), 1992, Special Issue 1, p.56-73
11. Сахаровский Ю.А. и др. Патент 2060801 (РФ) Способ извлечения трития и трития из дейтерийсодержащей воды 1996г
12. Пак Ю.С. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. М. 2005
13. А.Н.Ерыкалов, К.А.Коноплев, З.К.Красоцкий, Ю.В.Петров, Л.М.Площанский, В.А.Тренин. Генерация трития и выбор его допустимой контуре реактора ПИК. \\\Препринт ЛИЯФ-508, Л., 1979, 55 стр. Ленинград.
14. V.D.Trenin, I.A.Alekseev, I.A.Baranov, K.A.Konoplev et.al. Full-Scale Experimental Assembly for Hydrogen Isotopes Separation Studies by Cryogenic Distillation: Assembly and Results of the Studies. FUSION TECHNOLOGY, vol.28, No 3, 761, (1995).
15. V.D.Trenin, I.A.Alekseev, G.A.Sukhorukova et al. Full-scale Experimental Studies of the Various Type Mass Exchange Packings by Water Distillation. FUSION TECHNOLOGY, vol.28, No 3, 1579, (1995).
16. O.A.Fedorchenko, I.A.Alekseev, V.D.Trenin, V.V.Uborski. Computer Simulation of the Water and Hydrogen Distillation and CECE Process and Its Experimental Verification. FUSION TECHNOLOGY, vol.28, No 3, 1485
17. V.D.Trenin, I.A.Alekseev, K.A.Konoplev et al. Full-Scale Experimental Facility for the Development Technologies for the Reprocessing of Tritium

Contaminated Light and Heavy Water Wastes by CECE Process and Cryogenic Distillation. FUSION TECHNOLOGY, vol.28, No 3, 767, (1995).

18. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б., Сахаровский Ю.А. Гетерогенные реакции изотопного обмена трития. \\М.: Эдиториал УРСС, 1999. - 208 с.

19. Алексеев И.А., Коноплев К.А., Тренин В.Д. Установка изотопной очистки. \\М. 2009 г.

20. Taylor N, Baker D, Key Issues in The Safety and Licensing of ITER- Ibid. Thursday-2009-07-16

21. Алексеев И.А., Васянина Т.В., Тренин В.Д.. Исследование процесса изотопного обмена между водородом и водой на гидрофобном Pd катализаторе. \\ Препринт ПИЯФ, № 1955, 23 стр. Гатчина, 1994 г.

22. Алексеев И.А., Коноплев К.А., Тренин В.Д. Установка изотопной очистки. \\М. 2009 г.

23. Патент WO-A-01/68516

24. Патент .WO-A-97/26082

25. Соснихин В.А. и др. Патент №2290993

26. Алексеев И.А., Тренин В.Д.. Температурная зависимость коэффициентов разделения изотопов водорода при адсорбции на цеолите NaA. \\ Журн. прикладной химии, т.66, вып.1, стр.132 (1993).

27. I.A.Alekseev, S.P.Karpov, V.D.Trenin. Zeolite Cryopumps for Hydrogen Isotopes Transportation. FUSION TECHNOLOGY, vol.28, No 3, 499, (1995).

- 28.Алексеев И.А., Новожилов В.А., Тренин В.Д.и др. Изучение системы титан-изотопы водорода. Кинетика взаимодействия и термическая устойчивость.\\ Препринт ЛИЯФ, N 1015, 23 стр. (1984).
- 29.Беловодский Л.Ф., Гаевой В.К. \\Сборник докладов международного семинара «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами IHISM-01»Саров,2002.,с.294-303
- 30.Klasson K.T.,Taylor P,A, \\ Removal of Mercury and Tritium from DOE waster Oil.-Report of Oak Ridge National Laboratory ORNL\TM-13751,1999
- 31.Nochar PetroBond\\Absorbent polymer Tritiated Oil Solidification-Summary Report of Nochar Inc.fot U.S.Department of Energy.OST Reference№2313,2001
32. И.И. Рубцова, Г.В. Веретенникова, С.А. Самойлов, А.Б. Сазонов, Э.П. Магомедбеков. Адсорбционный метод концентрирования трития в процессе утилизации отходов минеральных масел. — В сб.: Доклады VIII Всероссийской (Международной) научной конференции “Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул”. Звенигород, ЦНИИАтоминформ, 6—10 октября 2003, с. 283—287.
33. Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П., Веретенникова, Самойлов С.А., Жарков А.В. Способ извлечения трития из отходов тритийсодержащих вакуумных масел. // Атомная энергия, 2005, т. 98, вып. 2, с. 134-143.
34. Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П.,Алешина А.В.\\Применение пенографита при отверждении отходов тритийсодержащих масел. Первое научно-практическое совещание «Наноиндустрия и наноматериалы в радиохимической технологии»: Тезисы докладов. г. Озерск, 1—4 июня 2009 г. — Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2009. — 52 с.
- 35.Direct Chemical Oxidation-Summary report of Lawrence Livermore National Laboratory for U.S.Department of Energy.OST Reference №109,1988

36. Acid Digestion of Organic Waste.-Summary Report of Savannah River Technology Center for U.S. Department of Energy. OST Reference №1827, 1999
37. Землянухин В.И., Ильенко Е.И., Кондратьев А.Н. и др. «Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС» \\2-е изд. перераб. и доп. М.: Энергоатомиздат 1992г.
38. Соболев В.А. Стефановский С.В., Лифанов Ф.А. «Синтез керамики типа SYNROCK из расплава» \\ Радиохимия 1993.
39. Крылова Н.В., Полуэктов П.П. \\ «Свойства отвержденных форм высокоактивных отходов.» Атомная энергия 1995
40. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. «Обезвреживание жидких радиоактивных отходов» М.: \\ Энергоатомиздат 1985
41. Соболев И.А., Ожован М.И. Баринов А.С. и др. «Полимеркомпозиционные матрицы для захоронения радионуклидных источников ионизирующего излучения» \\ Атомная энергия 1994
42. Персинен А.А. «Радиационно- химические превращения в эпоксидных композициях» \\ Автореферат дис. на соискание уч. степ. д.х.н. ЛТИ им Ленсовета – Л.:1990
43. Авторское свидетельство №1447173 \\ Компаунд для иммобилизации жидких тритийсодержащих отходов
44. Патент №2328336 \\ Способ очистки и разделения концентрата тяжелых целевых компонентов с получением целевых компонентов концентрата и изотопов легких элементов и устройство для его осуществления
45. Патент №2066493 \\ Способ обработки жидких радиоактивных отходов АЭС

46. Патент №2164716 \\Способ отверждения жидких радиоактивных отходов и устройство для его осуществления.

47.Патент №2355056\\Сорбент для улавливания летучих форм радиоактивных и стабильных изотопов из газовой фазы

48. Свидетельство на полезную модель№59311\\Система очистки от трития газовой смеси

49.Патент №2338290\\Соединение-улавливатель водорода, способ его получения и применения

50. Лопатин ВВ, Камнев В.Н. Подземное захоронение РАО\\Журнал «Атомная стратегия» № 13, сентябрь 2004 г.

## Приложение А

Таблица А.1 Способы и технологии обращения с тритийсодержащими отходами

№	Наименование изобретения, его номер	патентообладатель	Область применения
1	Авторское свидетельство №1447173 Компаунд для иммобилизации жидких тритийсодержащих отходов.	-	Переработка тритийсодержащих радиоактивных отходов находящихся в форме тритиевой воды
2	Патент №2060801(РФ) Способ извлечения протия и трития из дейтерийсодержащей воды	РХТУ им.Д.И.Менделеева	Ядерная промышленность, переработка жидких радиоактивных отходов
3	Патент №2328336 Способ очистки и разделения концентрата тяжелых целевых компонентов с получением целевых компонентов концентрата и изотопов легких элементов и устройство для его осуществления	Частное лицо Савинов М.Ю.	Ядерная промышленность, получение дейтерия, трития методом ректификации
4	Патент №2066493 Способ обработки жидких радиоактивных отходов АЭС	ТОО «Лаборатория технологий водоочистки-наука-LTD»	Ядерная промышленность, технология обращения с жидкими радиоактивными отходами, их концентрирование в минимальном объеме
5	Патент №2164716 Способ отверждения жидких радиоактивных отходов и устройство для его осуществления.	ГНЦ РФ ВНИИНМ им.акад.А.А.Бочвара	Технология отверждения жидких радиоактивных отходов.



Продолжение таблицы 1А

6	Патент №2355056 Сорбент для улавливания летучих форм радиоактивных и стабильных изотопов из газовой фазы	ФГУП «Маяк»	Иммобилизация летучих форм радиоактивных и стабильных изотопов на высокопористом адсорбенте
7	Свидетельство на полезную модель №59311 Система очистки от трития газовой смеси	ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»	Ядерная промышленность, системы очистки газовых выбросов от трития.
8	Патент №2338290 Соединение-улавливатель водорода, способ его получения и применения	Компани Женераль де Матьер Нюклер(Фрранция)	Ядерная промышленность, улавливание трития

