

УДК 621.039.3

# **Способ кондиционирования воды, содержащей третий**

**Н. Т. Казаковский, С. Е. Леваков,  
В. А. Королев, Д. С. Орлов, А. А. Юхимчук**

*Опробована возможность отверждения тритийсодержащей воды, посредством локализации ее в матричный материал на основе гексагидрата калий-магний фосфата. Проведены исследования данного материала на радиационную стойкость и химическую устойчивость. Полученные в настоящей работе результаты показывают хорошую перспективу для применения данного способа кондиционирования воды, содержащей тритий.*

## **Введение**

В процессе работы с тритийсодержащими материалами в научно-исследовательских, лабораторных и технологических установках возможно образование жидких радиоактивных отходов (ЖРО). По принятым в настоящее время нормам и правилам (Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. НП-019-2000, утверждены Постановлением Госатомнадзора России № 7 от 27 сентября 2000.) обращение с ЖРО предусматривает их обязательное кондиционирование, т. е. перевод в отвержденную форму, обладающую химической, термической, радиационной устойчивостью. Данная форма должна быть стабильна для временного хранения, транспортировки и последующего захоронения отходов.

Выбор решения для стабилизации специфичного типа отходов зависит от их химической природы и уровня радиотоксичности. Для кондиционирования водных ЖРО в твердое состояние используют различные методы, основанные на выделении растворенных радионуклидов путем: выпаривания, химического осаждения, связывания сорбентами и т. д., с последующей локализацией в различные матричные материалы. Наибольшее практическое применение нашли отвердители на основе цементов [1] с различного рода добавками [2]. В то же время для тритийсодержащих отходов эти методы неприменимы. Тритий, содержащийся в воде, обладает высокой миграционной способностью. В ряде случаев переработка образовавшейся воды с целью извлечения трития для дальнейшего использования технически сложна, а порой экономически нецелесообразна. Поэтому возникает необходимость в разработке способов отверждения водных ЖРО,

содержащих тритий. Очевидно, что во время проведения работ по их отверждению, а также при последующем длительном хранении или захоронении необходимо использовать материалы, не допускающие выделения тритиевой воды в окружающую среду. Общими недостатками использования смесей на основе цемента, делающими такие подходы для отверждения тритийсодержащей воды неприемлемыми, являются:

- избыток воды при затворении цементной смеси (~30 %), который в процессе формирования конечного блока (до 25 сут) может выделиться в окружающую среду;
- невысокий процент химически связанной воды цементной матрицы в составе конечного блока (~5 %).

Проведенный анализ существующих способов отверждения водных ЖРО показал, что при кондиционировании тритийсодержащей воды наиболее приемлемыми могут оказаться методы, основанные на химическом связывании воды, например, в состав гидроксидов или кристаллогидратов. Задачей проведенных исследований являлась разработка подходов безопасного кондиционирования тритийсодержащей воды.

### ***Проведенные исследования и полученные результаты***

В 2006–2008 гг. в РФЯЦ-ВНИИЭФ в рамках проекта МНТЦ проводились работы с керамикритными композитами (СМК) на основе гексагидрата калий-магний фосфата (ГКМФ) в качестве материалов, ослабляющих нейтронное и гамма-излучение (технический отчет проекта МНТЦ 2807р «О требованиях к керамикритным композитам, предназначенным для использования в контейнерах для перевозки и длительного хранения ОЯТ», РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2006). Полученные результаты и имеющиеся литературные данные указывали на высокую радиационную и химическую стойкость данного материала. Тот факт, что гексагидрат содержит по массе до 33 % химически связанной воды, обратил на себя внимание, и по совокупности свойств было принято решение о проведении исследований оценки возможности использования данного гексагидрата в качестве матричного материала для кондиционирования (отверждения) воды, содержащей тритий. ГКМФ состава  $MgKPO_4 \times 6H_2O$  образуется при взаимодействии отожженной окиси магния  $MgO$ , дигидроортофосфата калия  $KH_2PO_4$  и воды по уравнению реакции



Реакция (см. уравнение) является экзотермической, при ее протекании по данным работы [3] выделяется 368,35 кДж. Для синтеза гексагидрата все исходные компоненты берутся в стехиометрическом соотношении. С учетом того что калий фосфорно-кислый в процессе реакции должен максимально полно раствориться в воде, а реакция происходит на поверхности частиц оксида магния, максимальный размер частиц порошков должен быть не более 100 мкм.

Перед добавлением воды исходные компоненты необходимо тщательно перемешать. В подготовленную смесь порошков вносят тритийсодержащую воду и перемешивают любым доступным способом до получения однородной суспензии. Затвердевание полученной суспензии с последующим связыванием в монолитный блок происходит через несколько минут, а набор максимальной прочности, по данным технического отчета МНТЦ 2807р «О требованиях к керамикритным композитам, предназначенным для использования в контейнерах для перевозки и длительного хранения ОЯТ» (РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2006), – через 24 ч.

### ***Радиационная стойкость кристаллогидрата***

По описанной выше схеме с использованием тритийсодержащей воды был изготовлен специальный образец для проведения исследований радиационной стойкости кристаллогидрата при хранении. При изготовлении образца использовали тщательно перемешанную смесь порошков прокаленного оксида магния MgO и дигидроортофосфата калия  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Смесь поместили в стеклянную кювету цилиндрической формы и при перемешивании в нее добавили тритийсодержащую воду. Соотношение компонентов соответствовало стехиометрическому составу, необходимому для получения ГКМФ. Характеристики образца на момент изготовления: масса 54 г, общее количество трития в образце ( $Q_{\Sigma\text{тр.}}$ ) составляло  $2,2 \times 10^9$  Бк, площадь открытой поверхности  $6,5 \text{ см}^2$ . Затем кювету с образцом поместили в суперконтейнер с ионизационной камерой. Измерение активности газовой среды в контейнере проводили еженедельно на протяжении 7,5 лет. За время наблюдений активность газовой среды в контейнере снизилась с  $3,9 \times 10^3$  до  $4,1 \times 10^2$  Бк/л, почти в 9,5 раз. Указанное снижение активности за период измерений происходило за счет убыли трития в газовой фазе вследствие радиоактивного распада и возможной перекристаллизации кристаллогидрата в процессе хранения [4]. Снижение активности газовой среды в контейнере с образцом указывало на то, что тритий или НТО из образца в атмосферу контейнера не поступал, т. е. надежно связан в составе кристаллогидрата.

При хранении радиоактивных материалов, содержащих воду, в результате радиолиза возможно образование водорода. Для оценки степени протекания процессов радиолиза из контейнера с образцом была отобрана проба газа и проведен масс-спектрометрический анализ. По результатам анализа, продуктов возможного радиолиза, прежде всего водорода, в газовой среде обнаружено не было, при чувствительности метода не хуже объемной доли, равной 0,01 %. По всей вероятности, высокая радиационная стойкость ГКМФ обусловлена тем, что вода равномерно распределена в материале. По этой причине значительная доля энергии, выделяющейся при распаде трития, поглощается атомами кристаллической решетки, и процесс радиолиза кристаллизационной воды практически не происходит. Высокая радиационная стойкость гексагидрата была также отмечена и в [5].

После завершения исследований радиационной стойкости, по прошествии 7,5 лет, контейнер с образцом был разобран. Визуальный осмотр образца показал, что он представлял собой плотную, однородную массу без визуально заметных трещин, отслоений, и поэтому он был использован при проведении дальнейших исследований.

### ***Исследования стойкости получаемого компаунда к выщелачиванию***

Одним из важных требований, предъявляемых к матричному материалу для кондиционирования ЖРО, является его химическая устойчивость, определяемая методом длительного выщелачивания. Под выщелачиванием понимается выделение радионуклида из образца в контактный раствор (дистиллированную воду или солевой раствор) при хранении. Количественные характеристики критериев водоустойчивости различных форм отвержденных РАО описаны ГОСТ Р 51883-2002 «Отходы радиоактивные цементированные». Основным измеряемым параметром данного критерия является скорость выщелачивания радионуклида. Применение ГКМФ для отверждения тритиевых водных ЖРО наиболее близко к методу цементации, поэтому для контроля допустимых пределов показателей качества конечного компаунда возможно применение критериев, относящихся к цементным компаундам. Скорость выщелачивания радионуклидов из цементных компаундов регламентирована только для Cs-137 как радионуклида, соединения которого

обладают наибольшей растворимостью в воде. Для оценки качества цементных компаундов, содержащих тритий, выщелачивание как показатель качества не применяется (см. ГОСТ Р 51883-2002). Несмотря на это, действующие нормы и правила (НП-019-2000) указывают, что «...при использовании в новых областях известных или вновь предлагаемых материалов, для поддержания необходимого уровня науки и техники, положительная направленность предлагаемых нововведений должна подтверждаться научными исследованиями, практическим опытом и отражена в научно-технических материалах». В связи с этим было проведено исследование процесса выщелачивания тритиевых водных ЖРО, отвержденных в составе ГКМФ.

Для проведения исследований кювету с образцом после 7,5 лет хранения и после извлечения из контейнера, снабженного ионизационной камерой, поместили в охранный емкость с крышкой. К образцу добавили дистиллированную воду в количестве 20,48 см<sup>3</sup>. При этом отношение объема контактного раствора к площади открытой поверхности образца составляло 3,15 см, что соответствовало требованиям ГОСТ Р 51883-2002. Для предотвращения испарения воды в ходе эксперимента охранный контейнер закрывался крышкой. В течение всего времени хранения проводился отбор проб воды из кюветы с образцом с заданной периодичностью. Измерение активности отобранных проб проводили на радиометре РКБ-05П. В связи с тем что верхний предел измерений радиометра составляет 10<sup>7</sup> Бк/кг, что заведомо ниже уровня активности отбираемых проб, перед проведением измерений пробы многократно разбавляли. С целью уменьшения количества контактного раствора, содержащего тритий, и минимизации образования ЖРО раствор после каждого отбора пробы воды не обновлялся, как предусмотрено ГОСТ Р 51883-2002. Необходимо заметить, что хотя определение химической устойчивости посредством выщелачивания трития из кристаллогидрата нормативными документами не регламентировано, тем не менее полученные результаты дают представление о перспективах предлагаемого способа отверждения тритийсодержащей воды. Значения удельной активности проб воды, воды в кювете с образцом (с учетом разбавления), а также количество трития, перешедшего в воду, и степень выщелачивания приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты измерений активности проб воды при выщелачивании

Номер	Время выщелачивания, сутки	Удельная активность пробы воды, $Q_{пр}$ , Бк/кг	Удельная активность воды над образцом, $Q_{обр}$ , Бк/кг	Количество трития, перешедшего в воду, $Q_{тр}$ , Бк	Степень выщелачивания трития, $Q_{тр}/Q_{\Sigma тр}$ , %
1	1	$2,6 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^9$	$3,3 \cdot 10^7$	0,4
2	13	$4,4 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^9$	$4,5 \cdot 10^7$	0,6
3	37	$1,8 \cdot 10^6$	$9,0 \cdot 10^9$	$1,9 \cdot 10^8$	2,3
4	51	$1,2 \cdot 10^6$	$6,0 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^8$	1,5
5	107	$3,0 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^9$	$3,1 \cdot 10^7$	2,1

Как следует из представленных в таблице результатов, максимальное значение степени выщелачивания составило 2,3 %. Логично предположить, что на начальном этапе хранения из поверхностных слоев образца в контактную воду перешло основное количество трития и при дальнейшем хранении его выщелачивание практически приостановилось.

В литературе имеются данные по выщелачиванию трития из отходов вакуумных масел, которыми пропитаны сорбенты (NaX, NaY, АОА-1, АГ-3) в цеолитах, инкапсулированные в цементную матрицу [6, 7]. По данным этих работ, выщелачивание трития составило за 100–120 суток от 30 до 70 %. Полученные в настоящей работе результаты показали, что

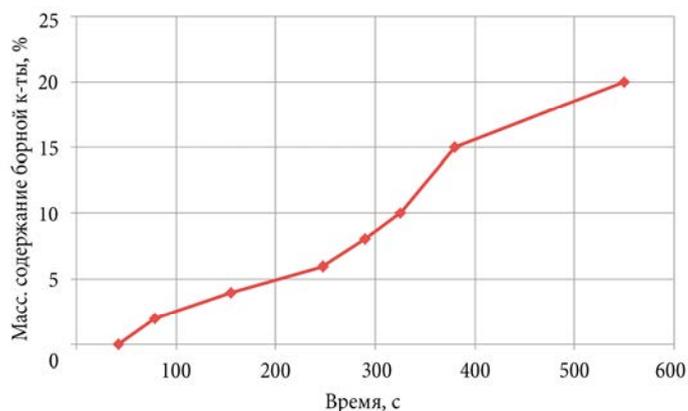
за 100–120 суток хранения выщелачивание трития из кристаллогидрата не превысит 3 %, это меньше, чем из цементной матрицы, в ~10–20 раз. Исследования химической устойчивости ГКМФ показывают хорошую перспективу для применения предлагаемого способа кондиционирования тритийсодержащей воды.

### *Влияние добавок на время отверждения кристаллогидрата*

В ходе проведения исследований было установлено, что процесс отверждения перемешанной смеси исходных компонентов в твердую матрицу происходит за сравнительно короткий промежуток времени и длится не более одной минуты. При реализации данного способа кондиционирования тритийсодержащей воды, в случае использования большого количества материала, возникает проблема с перегревом смеси и неполной кристаллизацией, которая решается увеличением времени перемешивания исходной смеси и времени выдержки до начала кристаллизации посредством введения ингибитора.

После проведенного литературного поиска выяснилось, что для регулирования скорости отверждения СМК на основе ГКМФ возможно использование добавок боратов или борной кислоты [5]. В настоящей работе проведены исследования по влиянию добавок борной кислоты на скорость формирования кристаллогидрата.

По большинству своих физико-химических свойств тритиевая вода очень близка к дейтериевой и протиевой воде. В связи с этим, для проведения модельных испытаний [2] по отработке технологии кондиционирования тритийсодержащей воды использовался нерадиоактивный материал – дистиллированная вода. В качестве образцов было подготовлено восемь навесок смеси порошков, массой по 10 г: состоящих из 7,7 г  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и 2,3 г прокаленного  $\text{MgO}$ . Далее в подготовленную смесь добавлялся порошок борной кислоты с массовым содержанием от 2 до 20 %. К полученным навескам добавлялось 3,4 мл дистиллированной воды, после чего проводилось интенсивное перемешивание до образования однородной суспензии. Затем измерялось время от момента добавления воды в исходную навеску, до момента начала кристаллизации матричного материала. Все полученные в результате проведенных экспериментов образцы визуально не отличались друг от друга – имели плотную, однородную, монолитную структуру, без



Зависимость времени отверждения от количества добавленной борной кислоты

видимых следов расслоения или трещин. Зависимость времени отверждения исходной смеси от количества добавленной борной кислоты представлена на рисунке.

В результате проведенных исследований можно сделать вывод, что добавление порошка борной кислоты в стехиометрическую смесь компонентов для получения фосфатной связки ведет к существенному (в 10 и более раз) увеличению времени начала кристаллизации монолитного материала. Борная кислота может быть использована в качестве ингибитора образования матричного материала в соответствии с требованиями применяемого технологического процесса.

**Радиационная безопасность при проведении исследований**

Перед началом экспериментальной части работы была поставлена задача: определить влияние на окружающую среду и персонал радиационно-опасных факторов при обращении с отвержденными ЖРО в ходе проводимых исследований радиационной стойкости и химической устойчивости ГКМФ. При проведении исследований измерялись:

- объемная активность трития в воздухе помещения и вентиляционном выбросе;
- уровень загрязненности поверхностей помещения и оборудования;
- дозы внутреннего облучения персонала.

В ходе исследований радиационной стойкости суперконтейнер, снабженный ионизационной камерой и содержащий образец, ежеквартально проверялся на загрязнение внешней поверхности, включая зону уплотнения на границе корпус–крышка. При измерениях использовался метод влажных мазков с последующим измерением активности на портативном радиометре РКБ-05П. Максимальное загрязнение внешней поверхности контейнера за весь период измерений не превышало 34 Бк/см<sup>2</sup> и соответствовало уровню загрязнения находящихся рядом с контейнером рабочих поверхностей. После проведения исследований и разборки контейнера получены следующие результаты: внутренняя поверхность контейнера – 114 Бк/см<sup>2</sup>; поверхность образца – 435 Бк/см<sup>2</sup>.

Дальнейшие операции с образцом проводили в вытяжном шкафу с использованием средств индивидуальной и коллективной защиты. Результаты проведенных измерений радиационного фона рабочего помещения, оборудования и вентиляционных выбросов до (этап 1) и в процессе исследований (этап 2) приведены в табл. 2–4.

Таблица 2

Объемная активность НТ, НТО в воздухе помещения

Этап	Результаты измерений		Контрольный уровень (КОАЗ), Бк/м <sup>3</sup>
	средняя объемная активность, Бк/м <sup>3</sup>	максимальная объемная активность, Бк/м <sup>3</sup>	
1	$1,0 \cdot 10^4$	$2,2 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^5$
2	$8,4 \cdot 10^3$	$6,5 \cdot 10^4$	

Таблица 3

Объемная активность НТ, НТО в вентиляционном выбросе

Этап	Результаты измерений		Контрольный уровень (КОАЗ), Бк/м <sup>3</sup>
	средняя объемная активность, Бк/м <sup>3</sup>	максимальная объемная активность, Бк/м <sup>3</sup>	
1	$1,8 \cdot 10^4$	$2,1 \cdot 10^4$	$3,7 \cdot 10^7$
2	$2,0 \cdot 10^4$	$7,4 \cdot 10^4$	

Таблица 4

## Поверхностное (усредненное) загрязнение помещения и оборудования

Этап	Результаты измерений		Контрольный уровень (КЗ), Бк/см <sup>2</sup>
	среднее значение, Бк/см <sup>3</sup>	максимальное значение активность, Бк/м <sup>3</sup>	
1	1,6	3,8	74,0
2	1,8	5,5	

Дозы внутреннего облучения персонала во время и после проведения работ ниже чувствительности прибора. Измерения проводились на низкофоновом жидкостном сцинтилляционном альфа-бета-радиометре «TRI-CARB 3110 TR/SL». Анализ радиационной обстановки при изготовлении матричного материала, исследовании его радиационной стойкости и выщелачивания трития показал, что существенного влияния радиационно-опасных факторов на окружающую среду и персонал не происходит.

Полученные результаты могут служить основанием для оценки безопасности используемого матричного материала и принятия решения о необходимости применения дополнительных физических барьеров в процессе длительного хранения РАО.

## Заключение

Полученные в настоящей работе результаты показывают хорошую перспективу для применения способа кондиционирования тритийсодержащей воды путем включения ее в состав ГКМФ. Реализация предложенного способа позволяет избежать недостатков, присущих наиболее распространенным способам кондиционирования ЖРО:

- получаемый в результате отверждения (кондиционирования) матричный материал характеризуется высоким массовым содержанием химически связанной воды (до 33 %), не растрескивается, практически не подвергается выщелачиванию и соответствует нормам (федеральным нормам и правилам в области использования атомной энергии «Критерии приемлемости радиационных отходов для захоронения» (НП-093-14), утвержденным Постановлением № 572 Ростехнадзора от 15 декабря 2014 г.):

- в процессе реализации предложенного способа не происходит образования вторичных ЖРО;

- длительность процесса химического взаимодействия предварительно подготовленных компонентов с водой, содержащей тритий, происходит в течение нескольких минут, причем время процесса можно увеличить (до 10 раз) путем использования добавок борной кислоты;

- отверждение проводится при положительной температуре, проведение процесса дополнительно не требует предварительного нагрева компонентов и последующей сушки полученного блока;

- анализ радиационной обстановки при изготовлении и обращении тритийсодержащего кристаллогидрата показал, что существенного влияния радиационно опасных факторов на окружающую среду и персонал не происходит.

Задачи, которые авторы поставили перед собой, – повышение надежности и безопасности отверждения и хранения воды, содержащей тритий, путем перевода ее в химически связанное состояние в результате проведенных работ, реализованы.

## Список литературы

1. Соболев И. А., Хомчик Л. М. Обезвреживание радиоактивных отходов на централизованных пунктах. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 40.
2. Пат. № 2055409 РФ. кл. G21F 9/16. Способ отверждения жидких радиоактивных отходов АЭС / В. В. Проскуряков, В. П. Михайлов, Н. И. Климов и др. // Бюллетень. 1996. № 6.
3. Wagh A. S. Chemically bonded phosphate ceramics: Twenty-first century materials with diverse applications. Elsevier Ltd.: London, 2004.
4. Пат. № 2572080 РФ. кл. G21F 9/00. Способ кондиционирования донных отложений, содержащих радионуклиды / В.А. Кузов, А. М. Изместьев, В.В. Мевкус // Бюллетень. 2015. № 36.
5. Пат. № 2307411 РФ. кл. G21F 9/04. Способ стабилизации уран- и плутонийсодержащих материалов в керамикрите и кристаллический радиоактивный материал / А. С. Вэг, Д. М. Мэлони, Г. Х. Томпсон // Бюллетень. 2007. № 27.
6. Сазонов А. Б. Иммобилизация масляных тритийсодержащих отходов путем включения в цементную матрицу // Радиохимия. М., 2009. Т. 51, № 4. С. 363–365.
7. Алешина А. В. Иммобилизация масляных тритийсодержащих отходов. Полярное сияние 2009. Ядерное будущее: технологии, безопасность и экология // Тез. докл. XII Межд. молод. науч. конф. 2009. С. 21–23.

## Way of Conditioning of the Water Containing Tritium

N. T. Kazakovskiy, S. E. Levakov, V. A. Korolev, D. S. Orlov, A. A. Ukhimchuk

*The possibility of hardening of water containing tritium, by means of its localization in matrix material on the basis of hexahydrate potassium-magnesium is tested. Researches of this material on radiation firmness and chemical stability are carried out. The results received in the work show good possibilities for application of this way of conditioning of the water containing tritium.*