



*Совет молодых учёных
Института физической
химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук*



*Совет молодых ученых
и специалистов
ФГУП «РАДОН»
Госкорпорации «Росатом»*

Обращение с радиоактивными отходами

**Материалы научно-технического семинара
молодых учёных и аспирантов
ФГУП «РАДОН» и ИФХЭ РАН**

**8 апреля 2013 года
г. Сергиев Посад**

УДК 621.039.7 (063)

Обращение с радиоактивными отходами: Материалы научно-технического семинара молодых ученых и аспирантов ФГУП «РАДОН» и ИФХЭ РАН, Сергиев Посад, ФГУП «РАДОН», 8 апреля 2013 г. / под общей редакцией к.х.н. Сафонова А.В., д.т.н. доцента Горбуновой О. А. - М.: Изд. группа «Граница», 2014.- 75 с.

Сборник научных статей (в авторской редакции) молодых учёных и аспирантов ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН и ФГУП «РАДОН» явился результатом научно-практического семинара молодых специалистов, ученых, аспирантов, студентов профильных кафедр, организованного Советом молодых учёных и специалистов ФГУП «РАДОН» и Советом молодых учёных Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук 8 апреля 2013 г. в учебном центре научно-производственного комплекса ФГУП «РАДОН» в Сергиевом Посаде. В ходе научно-практического семинара гости из ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, ИнМи им. С.Н.Виноградского РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева ознакомились с действующими технологиями переработки, кондиционирования и длительного хранения РАО, побывали на установках и в хранилищах РАО. Советы молодых учёных обменялись презентациями об опыте работы, обсудили общие научные интересы и возможности дипломных и аспирантских практик и стажировок.

Рецензент: канд. хим. наук К.Э. Герман

Для специалистов в области обращения с РАО и охраны окружающей среды.

ISBN 978-5-94691-660-8

© Авторы, 2014
© ИФХЭ РАН, 2014
© ФГУП «РАДОН», 2014
© Издательская группа «Граница», 2014

СОДЕРЖАНИЕ:

<i>Горбунова О.А.</i> ОПЫТ ОБРАЩЕНИЯ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ В ФГУП «РАДОН»	8
<i>Александровская А. Ю., Сафонов А. В., Ключев А.Л. Герман К.Э.</i> БИОСЕНСОР С РЕЦЕПТОРОМ НА ОСНОВЕ МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПОЛЛЮТАНТОВ В АНТРОПОГЕННЫХ ЭКОСИСТЕМАХ	19
<i>Антонова Н.Н.</i> МАСШТАБ КРИВОЙ БАКСЛИ-БУРЛАКОВОЙ НА БАЗЕ РАДИАЦИОННОГО ГОРМЕЗИСА ОДУВАНЧИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО	20
<i>Горбунова О.А.</i> ПОВЫШЕНИЕ ИММОБИЛИЗИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИРОДНЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЁМИСТЫХ ДОБАВОК	21
<i>Горбунова О.А., Диордий Е.В., Семёнова И.В.</i> ТРЕНИНГ-КУРСЫ ФГУП «РАДОН» – ПРАКТИЧЕСКОЕ ОБУЧЕНИЕ ОБРАЩЕНИЮ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ	25
<i>Горбунов В.А., Сорокина Н.А.</i> ВЫБОР ОГНЕУПОРОВ ПЛАВИТЕЛЯ ПЛАЗМЕННОЙ УСТАНОВКИ	28
<i>Диордий М.Н., Баринаева Э.А., Семенов В.Е., Качалова А.М.</i> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ ПРИ ОБСЛЕДОВАНИИ ХРАНИЛИЩ ОТРАБОТАВШИХ ИСТОЧНИКОВ	31
<i>Ильин В.А., Сафонов А.В., Герман К.Э.</i> РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ МЕТОДА БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА МИГРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ЖРО	33
<i>Коневник Ю.В., Захарова Е.В.</i> СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРНЫХ ПОРОД, ВМЕЩАЮЩИХ ХРАНИЛИЩЕ РАО	34
<i>Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Милютин В.В., Ершов Б.Г.</i> ВЫДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНОГО КОБАЛЬТА (⁶⁰ Co) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЭДТА	36
<i>Обручникова Я. А., Герман К. Э., Перетрухин В.Ф.</i> МАЛОРАСТВОРИМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ФОРМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ ИЗ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ КОНВЕРСИИ В МАТРИЦЫ ДЛЯ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ ИЛИ ТРАНСМУТАЦИИ	40
<i>Осталкевич С.С., Трегубова В.Е., Сафонов А.В., Горбунова О.А.</i> ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕНИТРИФИКАЦИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ НАО и САО	45
<i>Родин А.В.</i> ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ В УСЛОВИЯХ ЗАКРЫТОГО АППАРАТА	48
<i>Сафонов А.В., Трегубова В.Е., Константинова Л.И., Захарова Е.В., Назина Т.Н.</i> ПОИСК МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ БИОРЕМЕДИАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ ТЕРРИТОРИЙ	49
<i>Сухов А.А., Горбунова О.А.</i> ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БИОДЕГРАДАЦИИ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ХРАНИЛИЩАХ	51

<i>Трегубова В.Е., Сафонов А.В.</i> БИОДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ НИЗКОГО УРОВНЯ АКТИВНОСТИ	54
<i>Тюменцев М.С., Ананьев А.В., Ширяев А.А.</i> КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ HNO_3 В ПРИСУТСТВИИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАТИНОВО-РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	56
<i>Тюменцева О.С., Гуржий В.В., Кривовичев С.В., Тананаев И.Г.</i> СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДВУХ НОВЫХ КАЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СЕЛЕНАТОВ УРАНИЛА $\text{K}[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6](\text{H}_2\text{O})[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{NO}_3)]$ И $\text{K}[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5][(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$	58
<i>Горбунова О.А., Федотов М.Н., Коваленко Л.В., Фолманис Г.Э.</i> МАГНИТНЫЕ ФАЗЫ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ ЖРО С ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКОЙ В ВИХРЕВОМ СЛОЕ	61
<i>Хахунова М.М., Горбунова О.А.</i> СОСТОЯНИЕ «ИСТОРИЧЕСКИХ» ХРАНИЛИЩ РАО И ОРГАНИЗАЦИЯ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА	64
<i>Хахунова М.М.</i> МИКРОВОЛНОВОЙ МЕТОД ВСКРЫТИЯ ТВЕРДЫХ ПРОБ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАДИОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА	68



**Совет молодых учёных и специалистов ФГУП «РАДОН»
и Совет молодых учёных ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН,
НПК ФГУП «РАДОН», Сергиев Посад, 8 апреля 2013 г.**



СЕРТИФИКАТ

**Совет молодых учёных
Института физической химии и электрохимии
им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
и Совет молодых ученых и специалистов**

ФГУП «РАДОН»

8 апреля 2013 года

**в ФГУП «РАДОН», г. Сергиев Посад
провели научно-технический семинар**

«ОБРАЩЕНИЕ с РАО»

**Молодые учёные и аспиранты ИФХЭ РАН
ознакомились с действующими установками и
технологиями переработки, кондиционирования
и длительного хранения радиоактивных отходов**

*Председатель
Совета молодых учёных ИФХЭ
РАН*

Анна Щербина

*Заместитель председателя
Совета молодых учёных
ИФХЭ РАН,
кандидат химических наук
А.В. Сафонов*

*Председатель
Совета молодых учёных и
специалистов
ФГУП «РАДОН»*

Ольга Лебедева

*Руководитель Учебного центра
ФГУП «РАДОН», доктор
технических наук, доцент*

О.А. Горбунова



8 апреля 2013 года

Совет молодых учёных Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук и Совет молодых ученых и специалистов ФГУП «РАДОН» провели научно-технический семинар в ФГУП «РАДОН»

Во встрече приняли участие 16 молодых учёных и аспирантов ИФХЭ РАН, которые ознакомились с действующими установками и технологиями переработки, кондиционирования и длительного хранения радиоактивных отходов, участвовали в техническом туре по Научно-производственному комплексу ФГУП «РАДОН», обсудили с молодыми специалистами и аспирантами ФГУП «РАДОН» общие научные интересы и возможности дипломных и аспирантских практик и стажировок

Р Е Ш Е Н И Е

- 1. Опубликовать сборник научных статей молодых учёных, аспирантов и специалистов ИФХЭ РАН и ФГУП «РАДОН»**
- 2. Организовать ответный визит в ИФХЭ РАН молодых учёных и специалистов ФГУП «РАДОН»**

Председатель

***Совета молодых учёных
ИФХЭ РАН***

Анна Щербина

Председатель

***Совета молодых учёных
и специалистов
ФГУП «РАДОН»***

Ольга Лебедева

ОПЫТ ОБРАЩЕНИЯ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ В ФГУП «РАДОН» (вступительный доклад, в сокращении)

*Горбунова О.А., д.т.н. доцент, руководитель Учебного центра МАГАТЭ -
начальник отдела Центра разработки технологий обезвреживания РАО*

*Федеральное государственное унитарное предприятие
«Объединенный эколого-технологический и научно-исследовательский центр по
обезвреживанию РАО и охране окружающей среды» (ФГУП «РАДОН»)*



История предприятия



27 января 1961 года началась основная
производственная деятельность предприятия.
В этот день был осуществлен вывоз первых
упаковок РАО.

2



- Годовой объем поступающих для обезвреживания радиоактивных отходов составляет приблизительно 2500 м³, в том числе около 300 м³ жидких радиоактивных отходов.
- Отходы имеют низкий и средний уровень активности, обусловленный присутствием радионуклидов с периодом полураспада до 30 лет, а также выработавшими свой ресурс источниками ионизирующего излучения.

5



Основные виды деятельности:

- сбор, транспортирование, переработка и длительное хранение радиоактивных отходов, образующихся в зоне ответственности;
- радиационно-экологический мониторинг территории города Москвы и Московской области;
- радиационные обследования территорий, выявление участков радиоактивного загрязнения ;
- работы по дезактивации участков радиоактивного загрязнения и объектов, где использовались радиоактивные вещества;
- научно-исследовательские работы в указанных областях

3



Регион обслуживания

НПК ФГУП
«РАДОН»

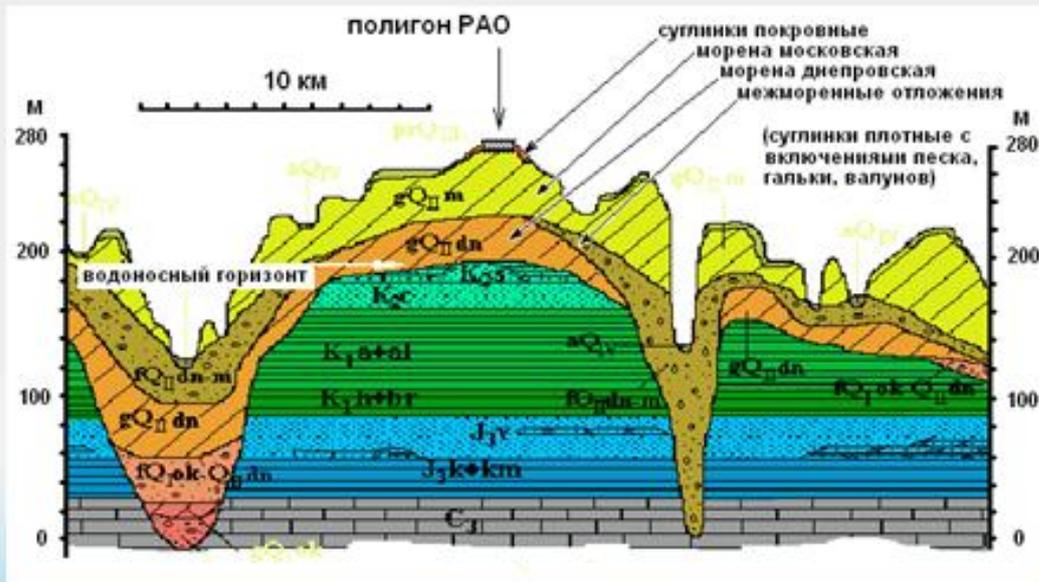


- Москва, Московская область и 10 прилегающих областей
- Население – более 40 миллионов человек
- Площадь – более 500 000 км²
- Более 2000 обслуживаемых предприятий и организаций

4



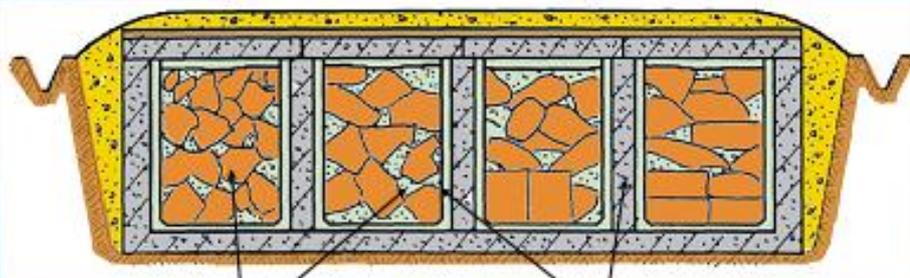
Выбор места расположения



6



История предприятия Метод послойного цементирования



Упаковки с РАО

Цементная матрица

7



Современное хранилище РАО (2010-е годы)



Тип хранилища - наземный монолитный железобетонный бункер
Включает 20 одинаковых модулей.
Вместимость одного модуля – 1512 контейнеров.

8



Схема обращения с радиоактивными отходами

предварительные процедуры	прием, входной контроль, сортировка, краткосрочное хранение
технологическая обработка	демонтаж, фрагментация, сжигание, прессование, спецводоочистка, концентрирование, остекловывание, комплектование промежуточных форм
кондиционирование	приготовление матрицы, приготовление окончательных форм
хранение	размещение в хранилищах, долгосрочное хранение геоэкологический мониторинг

11



Транспортирование РАО



Входной контроль упаковок РАО

Перечень контролируемых параметров РАО

- радионуклидный состав
- удельная активность каждого нуклида
- суммарная активность содержимого упаковки
- масса
- объём
- мощность амбиентного эквивалента дозы гамма-излучения упаковки
- вещественный состав



Проблема идентификации вещественного состава решается при помощи рентгенотелевизионного интроскопа «Надзор-3М», установки «Садовник» (Россия), мобильного гамма-спектрометра ISOCS, Canberra (США) и др.



Обращение с радиоактивными отходами. Сортировка и фрагментация



Процессы сортировки и фрагментирования ТРО предназначены для разделения радиоактивных отходов по группам, для уменьшения размеров радиоактивных отходов с целью формирования упаковок радиоактивных отходов для сжигания, прессования, цементирования.

Бокс сортировки и фрагментации ТРО

Производительность – 1,5 - 2 м³ в смену.

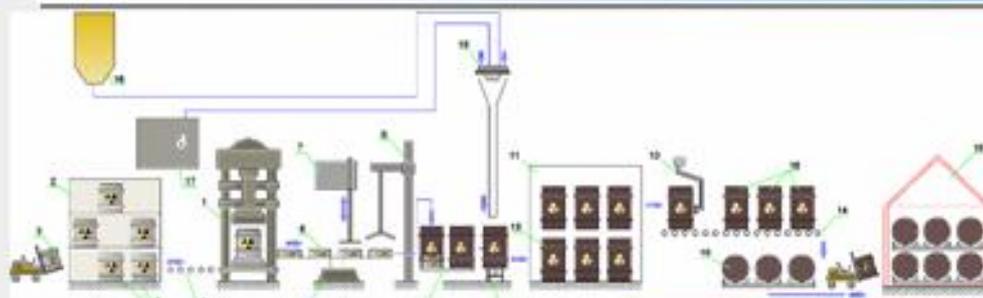
Оборудование:

- гидравлический инструмент для фрагментирования ТРО (кусачки, ножницы, листорез, арматурные кусачки);
- пресс ТМ-05 для фрагментирования ТРО.

15



Переработка РАО. Установка «Суперкомпактор»



Суперкомпактор развивает усилие в 1500 т, что позволяет уменьшить объем отходов в 4-10 раз.



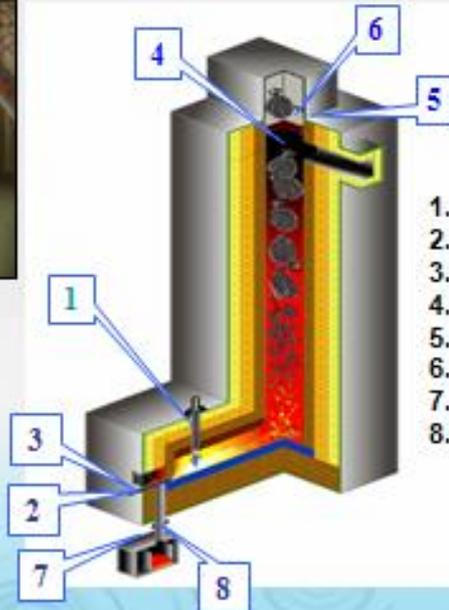
Комплекс предназначен для механического прессования твердых радиоактивных отходов в 100-литровых бочках, размещения и моноличивания полученных брикетов в 200-литровых бочках с использованием цементного раствора. Комплекс оборудован системой АСУТП, обеспечивающей продвижение радиоактивных отходов по всему технологическому циклу в автоматическом и полуавтоматическом режимах.



Переработка РАО. Установка «Плутон».



Установка предназначена для плазменно-пиролитической переработки различного типа ТРО, в том числе ионно-обменной смолы, зольного остатка и отходов смешанной морфологии, включающих до 40-50 % негорючих компонентов.



1. Плазматрон
2. Стопор слива
3. Смотровое окно
4. Шибер
5. Тепловой экран
6. Узел загрузки
7. Узел выгрузки
8. Сливной контейнер

17



Переработка РАО. Установка остекловывания

Назначение установки - переработка ЖРО методом индукционного плавления в плавителе типа "холодный тигель".

Технические характеристики

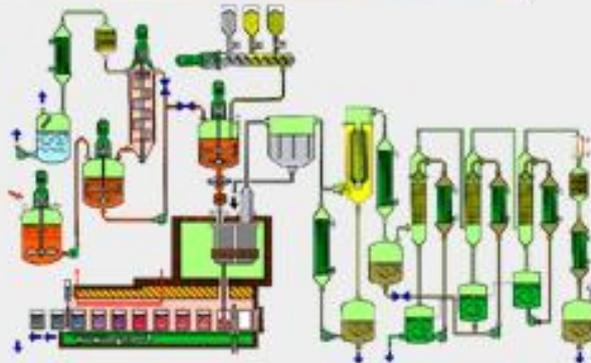
Производительность по конденсату на стадии концентрирования ЖРО - 500 л/ч

Производительность по конечному продукту (стекло)

при работе одного плавителя - до 25 кг/ч

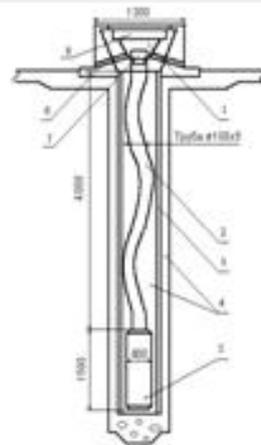
при работе трех плавителей - до 75 кг/ч

Рабочая температура процесса - 1150 °C – 1250 °C





Хранение и кондиционирование ИИИ



Типовая конструкция скважинного типа (размеры в мм):
1 - разгрузочная воронка, 2 - загрузочная труба, 3 - армированный бетон, 4 - бетон, 5 - приливный разгрузар, 6 - водоотводный канал.

Хранение РИИ в хранилищах связяинного типа имеет ряд преимуществ:
*эффективная радиационная защита;
*простота конструкции и сооружения;
*низкая стоимость;
*простота в эксплуатации;
*безопасность эксплуатации;
*положительный опыт эксплуатации;
*возможность усовершенствования;
*возможность извлечения РИИ с целью окончательного захоронения.

19



Цементирование РАО. Миниблочная установка



Назначение установки - приготовление цементного раствора на основе ЖРО и подачи его в контейнеры для цементирования ТРО.

Технические характеристики

Производительность по цементному раствору – до 4 м³/ч.
Производительность при пропитке цементным раствором ТРО в контейнерах – до 10 шт. 200 л бочек в час.
Свойства конечного цементного компаунда – соответствуют ГОСТ Р 51883-2002

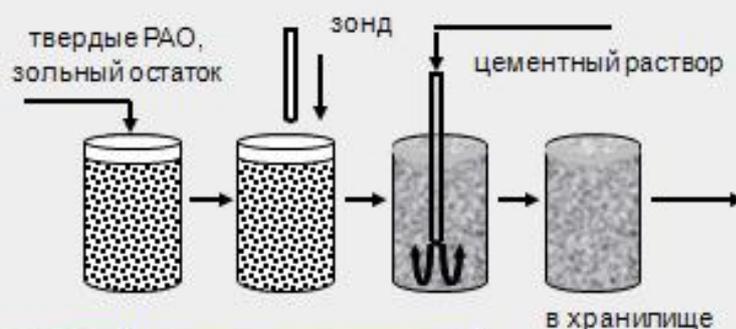


Цементирование ТРО пропиткой в контейнерах КРАД-2,7 и в 200-л бочках.





Установка цементирования зольного остатка



Внешний вид конечного
продукта цементирования
методом пропитки –
цементный компаунд в 100-
л бочка
Возраст твердения - 1 год
Степень наполнения по
золе - 70 % масс. 21



Региональный контроль за оборотом радиоактивных веществ и источников ионизирующего излучения

В ФГУП «РАДОН» разработана и с 1990 года введена в эксплуатацию система учета и контроля источников ионизирующего излучения на территории г. Москвы - составной элемент государственной системы учета и контроля радиоактивных веществ и радиоактивных ОТХОДОВ



Радиационно-экологический мониторинг

- Региональная система радиационно-экологического мониторинга охватывает всю территорию г. Москвы (более 1000 км²)
- Основными блоками системы являются:
 - стационарные посты контроля;
 - мобильные средства контроля;
 - лабораторно-аналитический комплекс;
 - информационно-аналитический центр.



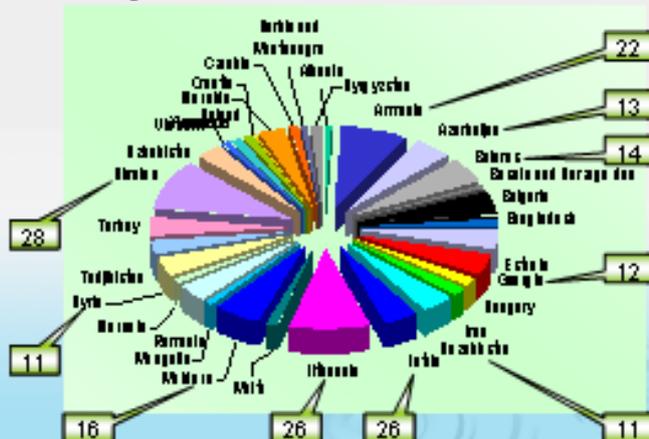
- ▲ стационарные посты контроля (вдоль берегов Москвы-реки, в парках)
- стационарные посты контроля (вдоль берегов Москвы-реки, в парках)
- стационарные посты контроля (вдоль берегов Москвы-реки, в парках)
- стационарные посты контроля (вдоль берегов Москвы-реки, в парках)
- стационарные посты контроля (вдоль берегов Москвы-реки, в парках)

23



Подготовка персонала. Международные аспекты

С 1997 года на базе ФГУП «РАДОН» действует Международный учебно-демонстрационный центр под научно-методическим руководством МАГАТЭ. Международные учебные курсы ФГУП «РАДОН» в сотрудничестве с МАГАТЭ более 20 лет нарабатывают опыт и обеспечивают обучение персонала по обращению с РАО. Более 500 специалистов из 39 Европейских и Азиатских стран повысили свою квалификацию и улучшили навыки в обращении с радиоактивными отходами.



24

БИОСЕНСОР С РЕЦЕПТОРОМ НА ОСНОВЕ МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОКСИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ПОЛЛЮТАНТОВ В АНТРОПОГЕННЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

Александровская А. Ю., Сафонов А. В., Клюев А.Л. Герман К.Э.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

С момента становления ядерной энергетики и гонки ядерного вооружения в 20 веке огромные территории, в первую очередь в России и США, подверглись воздействию радиоактивных отходов (РАО). Только в США находится более 120 участков, загрязнённых радионуклидами и занимающими территорию около 7280 км². Хранилища радиоактивных отходов, а также загрязненные радионуклидами местообитания имеются на территории ряда Европейских государств, Канады, Японии и России. Среди всех категорий РАО наибольший объем занимает группа низкого уровня активности (НАО). Среди компонентов НАО, помимо сравнительно невысоких концентраций радионуклидов присутствуют нитратные соли (в концентрации до нескольких сотен г/л), тяжелые металлы, органические растворители, экстрагенты и поверхностно-активные вещества.

Данная работа направлена на изучение токсического воздействия макрокомпонентов РАО на микроорганизмы, обитающие в загрязненных РАО экосистемах. Данные микроорганизмы могут быть основой для разрабатываемых *in situ* методов биоремедиации территорий, подвергшихся загрязнению радиоактивными отходами. Кроме того, дальнейший анализ данных позволит разработать экспресс – метод оценки техногенного воздействия отдельных соединений на компоненты экосистемы. В основе метода биосенсора лежит процесс электрохимического измерения концентрации кислорода в кювете с использованием платинового рабочего электрода и хлор-серебряного электрода сравнения. Между рабочей кюветой и поверхностью электрода находится проницаемая полимерная мембрана и носитель с клетками. В течение нескольких минут детектируется скорость потребления кислорода клетками, которая при обычных условиях стабильна и изменяется в соответствии с концентрацией вносимого токсиканта.

На данный момент в работе использованы бактериальные клетки, выделенные из водоемов ПО «Маяк» и приповерхностных вод вокруг бассейна Б-2 ОАО «СХК». Используются как чистые культуры, выделенные стандартными микробиологическими методами, так и накопительные культуры. Проведена оценка токсичности нитрат-иона, нитрит-иона, сульфат-иона, цезия, стронция, алюминия, бора, кобальта, цинка, марганца, железа, никеля, хрома, урана.

Установлено, что выбранные металлы, находящиеся в концентрациях, прописанных регламентами, не приводят к значительному снижению жизнедеятельности клеток. Нитрат-ионы до 10 г/л вызывают незначительное снижение скорости дыхания, нитрит-ионы наиболее токсичный компонент НАО. Хотя по регламентному составу концентрации нитрит-ионов невелика, они могут образовываться в микроаэрофильных условиях на первой стадии денитрификации, при этом, их концентрации могут достигать 2-3 г/л.

МАСШТАБ КРИВОЙ БАКСЛИ-БУРЛАКОВОЙ НА БАЗЕ РАДИАЦИОННОГО ГОРМЕЗИСА ОДУВАНЧИКА ЛЕКАРСТВЕННОГО

Антонова Н.Н.

ФГУП «РАДОН», г. Москва, E-mail:mosconfere@rambler.ru

Наблюдения включали санитарно-защитную зону территории научно-производственного комплекса, на которой гамма-фон практически не отличался от природного фона (0,10-0,20 мкЗв/ч), и зону возможного радиационного загрязнения предприятия, где гамма-фон достигал значений 0,90 мкЗв/ч. В качестве контрольной территории использовали Кузьминский лесопарк с природным значением гамма-фона. В качестве тест-растения использовали одуванчик лекарственный, обильно произрастающий на выше упомянутых территориях. В качестве показателей развития одуванчика использовали число семян в соцветиях – корзинках, энергию прорастания семян, которую тестировали в рулонной культуре, и цитогенетические отклонения – нарушение в стадиях деления клеток (митоз).

Результаты показали, что при повышении гамма-фона возрастает энергия прорастания семян одуванчика. Так, при повышении гамма фона с 0,1-0,2 до 0,6-0,9 мкЗв/ч число проросших семян одуванчика на 7 сутки повысилось с 22 до 29 шт., на 15 сутки с 46 до 70 шт. Подобная закономерность была отмечена и для суммарной бета-активности. Таким образом, повышенный гамма-фон вызывал явление радиационного стимулирования (радиационного гормезиса). Об этом же свидетельствуют данные корреляционного анализа. Следует отметить динамику коэффициентов корреляции между уровнем гамма-фона и количеством проросших семян одуванчика: через 4 дня получена неопределённая обратная связь, которая перетекла в положительную корреляцию и достигла максимума во взаимосвязи на 15 сутки. Такая же закономерность отмечена и для суммарной бета-активности.

Подобная картина складывалась и в отношении числа семян в корзинках. Установлена взаимосвязь между уровнем гамма-фона и общим числом семян в корзинке одуванчика. Коэффициент детерминации R^2 составил 0,83. Следует отметить, что на соотношение в корзинке крупных и мелких семян одуванчика гамма-фон не оказывал влияния.

Статистическая обработка позволила установить, что радиационный гормезис определяет максимум на кривой Баксли-Бурлаковой в области 40% в интервале мощности дозы с 0,1 до 0,9 мкЗв/ч. Область значений менее 0,1 мкЗв/ч не исследовалась. Цитогенетические отклонения – нарушение в стадиях деления клеток (митоз) при значениях мощности дозы выше 0,9 мкЗв/ч – обуславливают отрицательную область на кривой.

ПОВЫШЕНИЕ ИММОБИЛИЗИРУЮЩИХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТНОЙ МАТРИЦЫ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ПРИРОДНЫХ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЁМИСТЫХ ДОБАВОК

Горбунова О.А.^{1,2)}

¹⁾ ФГУП «РАДОН», ²⁾ ГЕОХИ им. В.И. Вернадского РАН,
E-mail: olg-gorbunova@yandex.ru

Основными свойствами матрицы, иммобилизирующей радионуклиды, является ее механическая прочность и надежность фиксации радионуклидов. Для цементной матрицы важно время достижения нормативной прочности – сроки схватывания и динамика набора прочности. Для управления структурой и свойствами цементных компаундов с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) широко применяют различные химические добавки. Включаясь в структуру цементных матриц, добавки способны нейтрализовать препятствующие схватыванию и твердению компоненты ЖРО, ускорить процессы твердения цементных компаундов, обеспечить более высокую плотность цементной матрицы, сорбировать определенные радионуклиды. При отверждении ЖРО стремятся к минимизации количества добавок, чтобы не увеличивать затраты и объем конечных цементных компаундов, подлежащих длительному контролируемому захоронению.

Известны различные композиции на основе цементов для отверждения ЖРО, в состав которых входит собственно вяжущее вещество (портландцемент, шлакопортландцемент) в количестве не менее 70 % от массы сухой смеси, сорбционные добавки (обычно это природные алюмосиликатные материалы, например бентонит, вермикулит, каолин) - до 20%, необходимые для фиксации радионуклидов, а также прочие модифицирующие добавки [1].

Для уменьшения выщелачиваемости радионуклидов используют перевод радионуклидов в нерастворимые соединения или сорбцию на специально подобранных сорбентах, например, природных глинах и цеолитах (вермикулит, бентонит, сланцы). Скорость выщелачивания цезия при использовании природных сорбентов в количестве 3-10 % от массы цементного материала составляет 10^{-4} - 10^{-5} г/(см² · сут) при сохранении высокой механической прочности цементного компаунда [2]. При цементировании ЖРО в сильнощелочной среде портландцемента эффективны композиционные сорбенты природных алюмосиликатных материалов в сочетании с активной минеральной добавкой в виде 44-75 масс. % низкокальциевой золы ТЭЦ, и 1 масс. % суперпластификатора С-3 [3].

Как правило, отверждаемые ЖРО имеют рН не менее 7. Однако ЖРО, образующиеся на АЭС с реакторами ВВЭР (в России 5 из 10 АЭС – с реакторами ВВЭР) из-за содержащихся неорганических соединений борной кислоты часто имеют величину рН менее 7 и требуют для получения качественного конечного цементного компаунда дополнительных нейтрализующих щелочных добавок, что увеличивает объем подлежащих отверждению ЖРО в 1,5-3 раза. В отсутствие нейтрализующих добавок схватывание и набор прочности цементного компаунда с борсодержащими ЖРО происходит медленно (до 14-56 суток).

Для повышения прочности и надежности фиксации радионуклидов в цементной матрице, сокращения сроков схватывания цементной матрицы при отверждении борсодержащих ЖРО, исследован состав для отверждения ЖРО, включающий портландцемент и природную минеральную добавку высокремнезёмистых природных материалов (диатомит, кварцевая мука, биокремнезем) с содержанием SiO₂ от 80 масс. %.

В эксперименте ЖРО смешивали до получения однородного по консистенции цементного раствора с портландцементом марки не ниже М400 и природной высокремнезёмистой добавкой в количестве 5-10 % от массы цементного материала

при раствороцементном отношении $R/C = m_{\text{ЖРО}}/m_{\text{цемента}} = 0,6-0,8$, где $m_{\text{ЖРО}}$ – масса ЖРО, г; $m_{\text{цемента}}$ – масса портландцемента с природной высококремнезёмистой добавкой, г. Сроки схватывания полученного цементного раствора определяли с помощью прибора Вика в соответствии с ГОСТ 310.3-76. Полученный цементный раствор помещали в разборные формы с ячейками размером $2 \times 2 \times 2$ см, выдерживали в воздушно-влажных условиях до отверждения. Предел прочности при сжатии затвердевших образцов измеряли в соответствии с ГОСТ 310.4-81 в возрасте твердения 7, 28, 56 суток, 0,5 года. С затвердевшими образцами-кубиками в возрасте твердения 28 суток проводили испытания на выщелачивание радионуклидов ^{137}Cs в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003. В лабораторных исследованиях использовали ЖРО: 1- без соединений бора (рН 10,1, удельная β -активность $5 \cdot 10^6$ Бк/дм³ по эталону ^{137}Cs), представляющие собой водные растворы нитратов, хлоридов, сульфатов, оксалатов натрия, кальция, железа, аммония с общим солесодержанием 500 г/дм³; 2- содержащие соединения бора (рН 5,7, удельная β -активность $8,0 \cdot 10^6$ Бк/дм³ по эталону ^{137}Cs), с общим солесодержанием 573 г/дм³, в том числе боратов 87 г/дм³.

В качестве природной минеральной добавки использовали высококремнезёмистые порошкообразные материалы: диатомит Вязовского месторождения (ТУ 1-59266087-2005), кварцевую муку, представляющую собой мелкомолотый кварцевый песок с содержанием SiO_2 не менее 98,0 % (ТУ 5717-001-16767071-99), биокремнезём – продукт обжига диатомита (ТУ 5716-013-25310144-2008), а также, для сравнения, широко применяемые бентонит (ГОСТ 28177-89) и вермикулит – измельченный и кратковременно обжженный (вспученный) природный материал из группы гидрослюд (ГОСТ 12865-67).

Полученные результаты свидетельствуют о положительном влиянии высококремнезёмистых природных материалов на свойства цементных компаундов на основе как традиционных ЖРО без соединений бора, так и борсодержащих ЖРО (табл. 1).

Таблица 1. - Свойства цементных компаундов на основе ЖРО с добавками высококремнезёмистых природных материалов

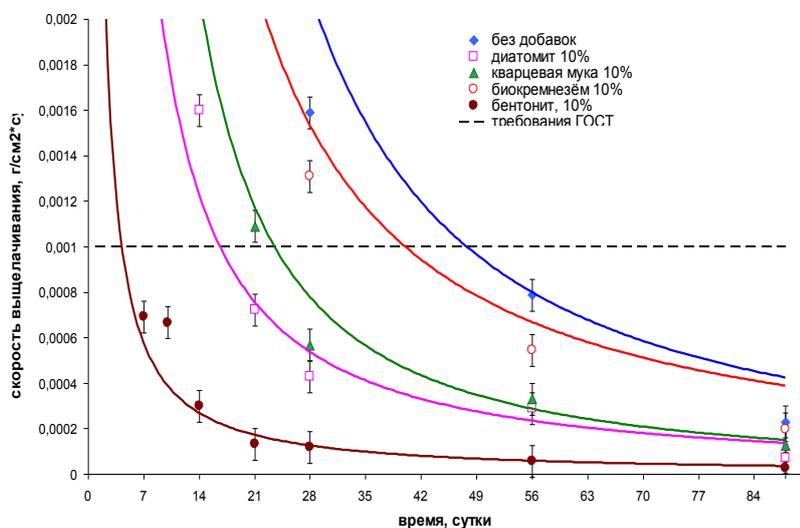
Вид добавки (10 % от массы цемента)	Сроки схватывания час	Прочность при сжатии, МПа/сут				Скорость выщелачивания ^{137}Cs на 14 -28 сут, $\times 10^{-3}$, г/(см ² ·сут)
		7	28	56	0,5 года	
с традиционными ЖРО без соединений бора						
Без добавок	1-1,3 сут	10,7	13,5	11,8	13,3	8,6-3,6
Бентонит (для сравнения)	1-1,3 сут	9,7	13,0	14,2	16,3	0,3-0,1
Биокремнезём	1,1	15,1	25,6	30,8	32,7	5,3-0,3
Кварцевая мука	1,3	10,1	12,8	18,0	20,5	2,3-0,6
Диатомит	0,9	14,0	17,9	24,7	26,1	1,6-0,4
с борсодержащими ЖРО						
Без добавок	14-20 сут	-	11,2	40,8	17,5	3,1-2,5
Вермикулит (для сравнения)	14-20 сут	-	10,5	15,4	16,0	2,0-1,8
Биокремнезём	3-5	17,8	19,2	31,0	17,3	1,7-1,0
Кварцевая мука	6-10	6,1	10,1	29,6	18,4	1,8-0,6
Диатомит	3-5	13,5	15,0	28,4	18,8	0,6-0,2

Из данных табл. 1 следует, что при использовании диатомита, биокремнезёма и кварцевой муки, в отличие от известной сорбирующей добавки бентонита, наблюдается значительное увеличение прочности при сжатии и значительное с 1-1,5 сут до 51 мин сокращение сроков схватывания цементного раствора на основе традиционных ЖРО без

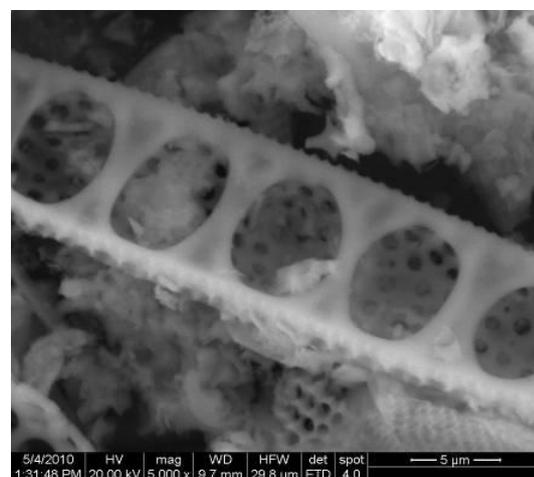
соединений бора. Диатомит повышает прочность при сжатии цементной матрицы в 1,2-2,0 раза, 3% биокремнезёма – в 1,3-1,8 раза, 10% биокремнезёма – 1,9-2,5 раза. Также установлено, что при введении в состав цементного компаунда с ЖРО 10% биокремнезёма повышается в 1,8 раза морозостойкость, в 1,4 раза – водостойкость. Добавки высокремнезёмистых природных материалов более чем в 70 раз по сравнению с компаундами без добавок снижают скорость выщелачивания ^{137}Cs .

Обнаруженное свойство диатомита и биокремнезема одновременно выступать сорбирующей ^{137}Cs и ускоряющей твердение добавкой позволило использовать их для цементирования проблемных борсодержащих ЖРО. Из табл. 1 видно, что при использовании диатомита, биокремнезема и кварцевой муки для отверждения борсодержащих ЖРО, в отличие от бентонита и вермикулита, наблюдается значительное сокращение сроков схватывания цементного раствора – с 14-20 сут до нескольких часов, что чрезвычайно важно при отверждении борсодержащих ЖРО низкими $\text{pH} < 7$.

По скорости выщелачивания добавки высокремнезёмистых природных материалов несколько уступают известному сорбенту бентониту при раннем «смыве» с поверхности на 7-14 сутки контакта с водой (рис. 1а), однако удовлетворяют нормативным требованиям ГОСТ Р 51883-2002 (не более $1 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут) на 28 сут выщелачивания), и при этом значительно улучшают важные технологические свойства (сроки схватывания) и качество конечного продукта (прочность), повышая надежность и безопасность контролируемого длительного захоронения. Улучшение фиксации ^{137}Cs в цементной матрице происходит в присутствии диатомита, представляющего собой рыхлую осадочную породу, состоящую в основном из микроскопических кремнистых панцирей одноклеточных диатомитовых водорослей, иногда небольшого количества радиолярий и спикул губок (рис.1б).



а)



б)

Рисунок 1. Влияние высокремнезёмистых природных материалов на надежность фиксации радионуклидов ^{137}Cs : а- зависимость скорости выщелачивания ^{137}Cs из цементной матрицы с различными сорбирующими добавками; б- сорбирующая микроструктура диатомита

Таким образом, использование высокремнезёмистых природных материалов [4] положительно влияет на свойства цементных компаундов с ЖРО и позволяет цементировать проблемные борсодержащие ЖРО с низкими величинами pH без использования увеличивающих объем нейтрализующих добавок, а также значительно повысить качество цементных компаундов при одновременном достижении требуемых свойств: схватывания цементного раствора не позднее 1-5 суток, прочности при сжатии более 5 МПа на 28 сутки твердения, надежной фиксации радионуклидов в цементной матрице, характеризующейся скоростью выщелачивания радионуклидов не более $1 \cdot 10^{-3}$ г/(см²·сут).

Работа поддержана ФЦП «Кадры» (Соглашение № 14.132.21.1737 от 01.10.2012)

Литература:

1. Козлов П.В., Горбунова О.А. Цементирование как метод иммобилизации радиоактивных отходов.- Озёрск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2011.- 144 с.
2. Кононенко О.А., Милютин В.В., Козлитин Е.А., Гелис В.М. Утилизация пульпы ферроцианидных сорбентов методом цементирования // Вопросы радиационной безопасности, 2011, № 3. – С.13-19.
3. Пат. РФ № 2360313, G21F9/16. Композиция для цементирования ЖРО /ФГУП «ПО «Маяк», Козлов П.В., Слюнчев О.М., Ровный С.И.– Заявл.18.01.08 № 2008102090/06, опубл. 27.06.09. – 3 с.
4. Состав для отверждения жидких радиоактивных отходов: заявка №2012153915 на выдачу Патента РФ, приоритет от 13.12.2012 /ГЕОХИ РАН, Горбунова О.А., Камаева Т.С., Васильев Е.В., Винокуров С.Е., Самсонов М.Д.- 6 с.

ТРЕНИНГ-КУРСЫ ФГУП «РАДОН» – ПРАКТИЧЕСКОЕ ОБУЧЕНИЕ ОБРАЩЕНИЮ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ

Горбунова О.А., Диордий Е.В., Семёнова И.В.

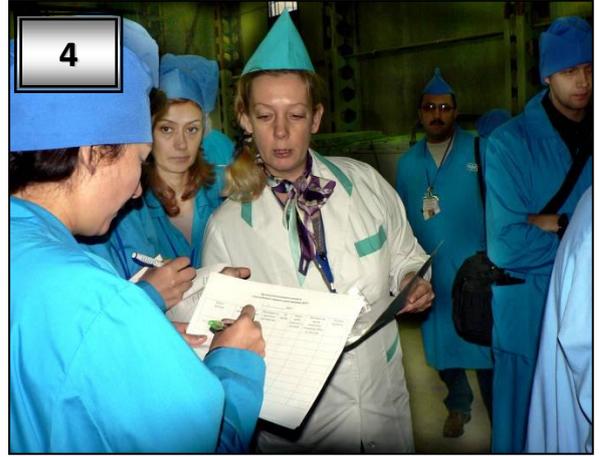
ФГУП «РАДОН», г. Сергиев Посад, E-mail: olg-gorbunova@yandex.ru

Долговременная ответственность за безопасность в области обращения с РАО требует сохранения и передачи знаний не только в виде технической и регулирующей документации. Не менее важны людские ресурсы для эффективного функционирования и регулирования объекта с РАО. В ФГУП «РАДОН» разрабатываются и используются на практике программы дополнительного послевузовского профессионального образования, способствующие поддержанию преемственности накопленных ядерных знаний, мастерства и компетентности персонала. Все разрабатываемые образовательные программы сбалансированы для различных категорий слушателей и базируются на 50-летнем практическом накопленном опыте ведущего российского предприятия по обращению с РАО. При проведении теоретических и практических занятий ФГУП «РАДОН» использует уникальные возможности не только компетентно и доходчиво представить лекционный материал ведущими специалистами предприятия («играющими тренерами»), но и предоставить возможность практических занятий на действующих опытно-промышленных установках.

В 2012-2013 годах, в ходе подготовки к лицензированию образовательной деятельности предприятия, значительно расширен и обновлен программный ряд практических занятий. Новые программы дополнительного послевузовского профессионального образования включают в объеме не менее трети от общего курса:

- отбор и анализ реальных технологических проб и проб окружающей среды,
- самостоятельные операции в ходе технологических процессов переработки РАО,
- демонстрацию действующего оборудования, хранилищ РАО и документальных фильмов (Телестудия «Радон»[©]) по основным технологическим процессам,
- расчетные работы,
- разнообразные выездные занятия,
- ведение документации (протоколы, паспорта, сопроводительные, рабочие журналы),
- деловые игры с моделированием радиационно опасных ситуаций,
- компьютерные обучающие и тестирующие программы.

Тематика практических занятий охватывает реализованные на предприятии технологии переработки, кондиционирования и хранения РАО, радиационно-экологический мониторинг полигона захоронения РАО и санитарно-защитной зоны, радиационный и дозиметрический контроль оборудования и персонала, аналитический контроль технологических проб и объектов окружающей среды в условиях аккредитованной лаборатории. Продолжительность тренинг-курсов, научно-практических стажировок – от 3 дней до 1 месяца. Преподавательский корпус состоит из 43 сотрудников - начальников подразделений и ведущих специалистов предприятия с опытом работы в ФГУП «РАДОН» 10-25 лет, среди которых 4 доктора и 13 кандидатов наук. На фото представлены некоторые рабочие моменты практических занятий: фрагментирование и сортировка ТРО (1); входной контроль и характеристика РАО (2); цементирование ЖРО (3,4) и контроль прочности цементных компаундов с РАО (5); прессование твердых радиоактивных отходов на установке «Суперкомпактор» (6); плазменно-пиролитическая переработка РАО (7,8) и отбор газовых и аэрозольных проб отходящих газов (9) на установке «Плутон»; расчет мощности дозы от источника (10); расчет внутрилабораторной прецизионности измерений концентрации компонентов ЖРО в условиях аккредитованной аналитической лаборатории (11); обращение с отработавшими источниками ионизирующих излучений (12); отбор проб при геоэкологическом мониторинге приконтурной зоны приповерхностных хранилищ РАО (13); спецводоочистка ЖРО (14).





Лицензирование в ближайшее время разработанных и опробованных образовательных программ позволит успешно и легитимно продолжать на предприятии образовательную деятельность, являясь самостоятельным, конкурентоспособным и коммерчески востребованным участником на рынке дополнительного профессионального образования.

Авторы выражают искреннюю признательность за содействие в разработке программ практических занятий Карлиной О.К., Богачёву А.А., Лащёнову С.М., Шевченко С.М., Катаниковой И.П., Горбунову В.А., Полканову М.А., Лебедевой О.М., Веселову Е.И., Белой Л.И., Иванову О.В., Флиту И.В., Тихомирову В.А., Костровой А.А., Диордию М.Н., Пустоварову В.В., Краевой Е.В.

Литература:

1. Горбунова О.А. Стимулирование научной и производственной деятельности молодежи // Безопасность окружающей среды, №2, 2010.- с. 94-99.
2. Семенова И.В., Диордий Е.В., Горбунова О.А. Опыт внутрифирменного образовательного процесса по обращению с радиоактивными отходами в условиях «разрыва поколений» // Тезисы докладов 5 Российской молодежной школы по радиохимии и ядерным технологиям, г. Озёрск, 10-15 сентября 2012 г. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2012.- с. 62-63.

ВЫБОР ОГНЕУПОРОВ ПЛАВИТЕЛЯ ПЛАЗМЕННОЙ УСТАНОВКИ

Горбунов В.А., Сорокина Н.А.

ФГУП «РАДОН», E-mail: val_gorbunov@rambler.ru

В ФГУП "РАДОН" разработана и внедрена шахтная плазменно-пиролитическая технология высокотемпературной переработки радиоактивных отходов смешанной морфологии, позволяющая получать в одну стадию конечный продукт в виде плавленного шлакового компаунда, обладающего высокой химической стойкостью к агрессивным воздействиям окружающей среды и пригодного для долговременного хранения или захоронения без дополнительных переделов. Одностадийный процесс переработки твердых радиоактивных отходов с получением продукта, в максимальной степени отвечающего требованиям радиационно-экологической безопасности, выгодно отличает плазменно-пиролитическую технологию от различных методов сжигания сепарированных горючих отходов с получением в качестве конечного продукта радиоактивной золы, требующей дополнительных операций по ее переводу в устойчивую твердую матрицу [1].

Основным аппаратом установки является шахтная печь, выполненная из огнеупорных материалов и обшитая снаружи герметичным металлическим кожухом. Шахтная печь состоит из вертикальной шахты и горизонтальной камеры плавителя. В своде плавильной камеры размещены два плазмотрона мощностью 100 - 150 кВт каждый, которые обеспечивают температуру в плавителе 1500-1700 °С, достаточную для получения гомогенного расплава неорганического остатка (шлака) и слива расплава шлака через горизонтальный канал сливного блока в приемные контейнеры [2-3].

Наиболее ответственным узлом шахтной печи, который определяет работоспособность всего аппарата, является плавитель. Огнеупоры плавителя должны обеспечивать прочность свода, на который опирается часть огнеупорной кладки шахты, и надежно изолировать во внутреннем объеме расплавленный шлак.

Огнеупоры подвергаются эрозии под действием высокотемпературных потоков плазменного газа и коррозионному воздействию расплава шлака с температурой до 1700 °С. Шлак состоит в основном из оксидов кремния (до 55%), алюминия (до 30 %), натрия, кальция и железа (до 10 %), его состав зависит от морфологии перерабатываемых отходов. По своей структуре получаемые плавленные шлаки близки к вулканическому стеклу, доля кристаллических включений в аморфной матрице не превышает 10 - 15 %.

В качестве материала для плавителя шахтной печи в лабораторных, а затем и в промышленных условиях были испытаны огнеупоры различных типов как отечественного, так и зарубежного производства: корундомуллитокорундиевые, хромалюмоциркониевые, хромкорундовые, хромоксидные, бадделеитокорундовые плавленные и карбидкремниевые.

В ходе лабораторных испытаний экспериментально изучена термическая и коррозионная стойкость образцов различных огнеупоров в условиях воздействия расплава шлака. По результатам лабораторных испытаний для испытаний непосредственно в составе плавителя в реальных условиях выбраны огнеупоры из плавленного бадделеитокорунда «бакор-33», из карбида кремния, хромсодержащие ХКТ-30, ХКТ-60 и ХС-МВУ.

Огнеупоры плавителя выполнялись в виде крупногабаритных блоков для повышения термомеханической прочности и облегчения сборки плавителя (рис. 1).

Температура внутри плавителя оценивалась по показаниям термопар, установленных в каналах боковых блоков таким образом, чтобы между внутренним объемом плавителя и термопарой находился слой огнеупора толщиной 50 мм. После

каждого цикла работы проводилось изучение состояния огнеупоров плавителя с использованием устройств фото и видеофиксации.



Рисунок 1 – Общий вид плавителя из крупногабаритных блоков

Общее время эксплуатации плавителя печи, выполненного из **электроплавленного бадделеитокорунда «бакор-33»**, составило **1085** часов. Температура изменялась в пределах 1200-1400 °С с целью обеспечения требуемой для слива вязкости шлака, максимальные разовые температуры достигали 1480-1490 °С. Исследование состояния плавителя показало:

–блоки плавителя, находившиеся в контакте с плазменным газом, подверглись значительной эрозии, отмечены потеки расплавленной массы огнеупоров, глубина эрозии блоков составила, в среднем, 40-50 %, достигая локально 60 – 80 %;

–максимальная скорость эрозии огнеупоров, испытывающих воздействие плазменного газа, составила 0,1 мм/час; огнеупоров, находящихся в контакте с расплавом шлака – 0,03 мм/час.

Общее время эксплуатации плавителя печи, выполненного из **хромсодержащих** огнеупоров, составило **885** часов. Температура в плавителе изменялась в пределах 1300 – 1450 °С с целью обеспечения требуемой для слива вязкости шлака, максимальные разовые температуры достигали 1470 °С. При сборке плавителя из хромсодержащих огнеупоров были использованы блоки из ХКТ-30 и ХС-МВУ, из материала ХКТ-60 был изготовлен сливной блок. Общим для хромсодержащих огнеупоров явилась низкая стойкость к перепадам температур, в результате чего после каждого цикла работы при охлаждении плавителя наблюдались растрескивание и отслоение материала. Исследование состояния плавителя показало:

-на внутренних поверхностях блоков, изготовленных из ХКТ-30, выделяется стеклофаза;

- отмечено сильное растрескивание внутренней поверхности блоков из материалов ХС-МВУ и ХКТ-30;

- огнеупоры, изготовленные из материала ХКТ-30, показали наибольшую стойкость к перепадам температур. Наблюдались потеки и трещины, однако значительных сколов и отслоений зафиксировано не было;

- внутренняя поверхность сливного блока, выполненного из материала ХКТ-60, оказалась подверженной значительной газовой эрозии (толщина отдельных частей сливного блока заметно уменьшилась на 30 мм) при удовлетворительной устойчивости к воздействию шлака;

- максимальная скорость эрозии для огнеупоров, находящихся в контакте с расплавом шлака, составила 0,03-0,05 мм/час.

Общее время работы плавителя, выполненного из **карбидокремниевых** огнеупоров составило **более 1800 часов** (15 крупных циклов работы), за это время было переработано около 70 тонн радиоактивных отходов и получено более 15 тонн шлака. Температура в плавителе в процессе переработки отходов изменялась в пределах 1400 – 1550 °С с целью обеспечения требуемой для слива вязкости шлака, максимальные

разовые температуры достигали 1640 °С. После 15 циклов переработки сливной блок плавителя находится в удовлетворительном состоянии (рис. 2), сколов, трещин и других дефектов не наблюдается. Отмечена эрозия поверхностей торцевых блоков и граней сводовых блоков, находящихся под воздействием плазменного газа, в стыках на глубину до 50 %. Максимальная скорость эрозии для огнеупоров из карбида кремния составила 0,01-0,02 мм/час. Плавитель в настоящее время продолжает эксплуатироваться.



после 100 часов работы

после 1000 часов работы

Рисунок 2 - Изменение состояния огнеупоров, выполненных из карбида кремния

Высокая теплопроводность и теплоемкость блоков из карбида кремния по сравнению с хромсодержащими огнеупорами и огнеупорами из бадделеитокорунда обеспечивают незначительную разницу температур на наружной и внутренней поверхностях блоков. По этой причине прогрев плавителя происходит равномерно.

Таким образом, в ходе продолжительных лабораторных исследований образцов и полномасштабных испытаний шахтной печи в процессе промышленной переработки радиоактивных отходов подобраны огнеупоры, которые в наибольшей степени соответствуют требованиям эксплуатации в составе плавителя плазменной печи. Лабораторные и натурные испытания выявили достоинства и недостатки каждого типа испытанных огнеупоров. Для обеспечения максимальной надежности, работоспособности и срока службы плавителя необходимо в максимальной степени использовать преимущества различных типов огнеупоров. Для изготовления высокоресурсного плавителя следует использовать комбинации огнеупоров. Так, блоки и плиты основания плавителя, контактирующие с расплавом шлака, целесообразно выполнить из плавящего бадделеитокорунда, показавшего хорошую стойкость к расплаву шлака, а элементы плавителя, контактирующие с плазменным газом, выполнить из карбида кремния.

Литература:

1. Dmitriev S.A., Lifanov F.A., Kobelev A.P., Polkanov M.A., Gorbunov V.A., Spirin N.A., Kadyrov I.I. Technology of plasma for treating radioactive waste: the step forward in comparison with incineration// Proc. Waste Management Conference "WM'2010", March 7-11, 2010. Phoenix, Arizona, USA. CD-ROM, ID10166.
2. Патент - RU 2320038 C2, МПК G21F 9/00 Способ и установка для переработки радиоактивных отходов/ Арустамов А.Э., Васендин Д.Р., Горбунов В.А., Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А., Кобелев А.П., Полканов М.А., Попков В.Н.; ЗАО «Альянс-Гамма», ГУП МосНПО «Радон» - № 2005135826/06; Заяв. 18.11.2005; Опубл. 20.03.2008, Бюл. № 8.
3. Патент - WO 2007/058567 A1, МПК G21F 9/00 Radiative waste reprocessing method and device/ Arustamov A.E., Vasendin D.R., Gorbunov V.A., Dmitriev S.A., Lifanov F.A., Kobelev A.P., Polkanov M.A.; JSC «Alliance-Gamma», SAE Moscow scientific & industrial association «Radon» - № 3 PCT/RU2006/00059; Заяв. 13.11.2006; Опубл. 24.05.2007.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ ПРИ ОБСЛЕДОВАНИИ ХРАНИЛИЩ ОТРАБОТАВШИХ РАДИОНУКЛИДНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Диордий М.Н.¹⁾, Семенов В.Е.¹⁾, Баринаева Э.А.¹⁾, Качалова А.М.²⁾

¹⁾ФГУП «РАДОН», ²⁾МГТУ им. Баумана, diordy@yandex.ru

Радионуклидные источники (РНИ) широко используются в различных отраслях промышленности уже более полувека. По окончании срока службы, на протяжении многих лет отработавшие источники передавались на специализированные предприятия для длительного хранения или захоронения. На настоящий момент, в соответствии с законом об обращении с РАО в Российской Федерации №190-ФЗ от 11.07.2011, все отработавшие РНИ подлежат возврату производителю для дальнейшего обращения, однако на специализированных предприятиях все равно остается проблема обращения как с «потерянными» РНИ, так и с источниками, уже находящимися в хранилищах.

Способ хранения отработавших РНИ зависит от радионуклида, на основе которого они изготовлены. Особенностью РНИ, изготовленных на основе радионуклида Ra-226, является, помимо наличия достаточно жесткого гамма-излучения, возможность выхода в окружающую среду газообразного продукта распада радия – радиоактивного газа радона-222. Данные особенности радиевых источников определяют характерные свойства хранилищ для данного вида РНИ.

Хранилище отработавших радиевых источников и препаратов, построенное во ФГУП «РАДОН» представляет собой бетонное сооружение и состоит из четырех траншей, перекрытых бетонными плитами. В хранилище организована непрерывная вентиляция для предотвращения выхода Rn-222 в воздух рабочей зоны. Внутри хранилища размещены контейнеры различных типов с находящимися в них отработавшими РНИ.

Для обеспечения длительного безопасного хранения отработавших РНИ необходимо проведение периодического обследования хранилищ и находящихся в них РНИ для своевременного обнаружения повреждений конструкций защитных элементов хранилища, а также для получения актуальной информации о расположении объектов внутри хранилища и распределении радиационных полей.

Уже много лет сотрудниками ФГУП «РАДОН» проводятся периодические обследования хранилища радиевых источников по следующим параметрам: распределение мощности дозы гамма- и нейтронного излучения, загрязненность внутренней поверхности хранилища и поверхностей объектов в нем радионуклидами, распределение объемной концентрации Rn-222 по объему хранилища, проведение фото- и видеосъемки внутреннего объема хранилища для составления карты расстановки объектов в нем. Результатом обследования обычно является отчет, включающий в себя результаты измерений в виде таблиц с описаниями, а также приложения, представляющие собой схематические двумерные планы размещения объектов внутри хранилища с возможностью нанесения цветовой маркировки, обозначающей поля распределения различных радиационных характеристик хранилища (Рис.1).

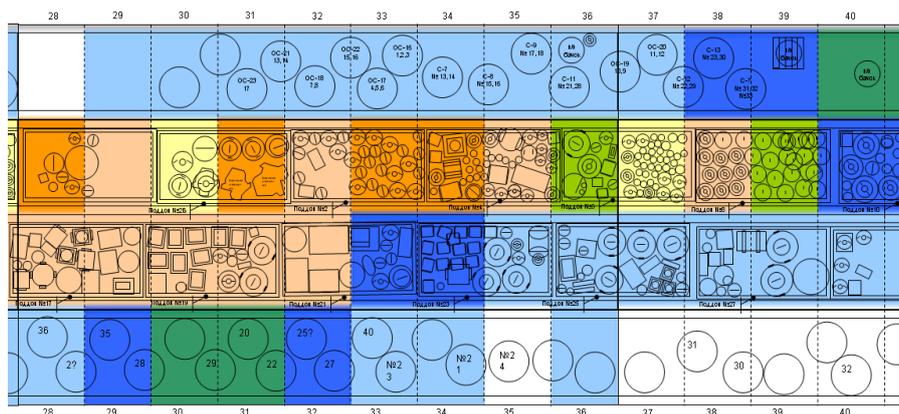


Рисунок 1 – Пример схематического плана хранилища

По результатам обследования хранилища радиевых РНИ и препаратов, проведенного в 2012 году, впервые была построена трехмерная модель хранилища с указанием всех размещенных в нем объектов. Пример изображений, полученных с данной модели, приведен на рисунке 2. Данная модель была создана с использованием компьютерной системы трехмерного проектирования Autodesk Inventor 12. Модель допускает совмещение с картой ранее измеренных радиационных полей хранилища. Также имеется возможность указать характеристики (мощность дозы, загрязненность, находящиеся в данном контейнере РНИ и т.п.) каждого объекта, находящегося в хранилище.

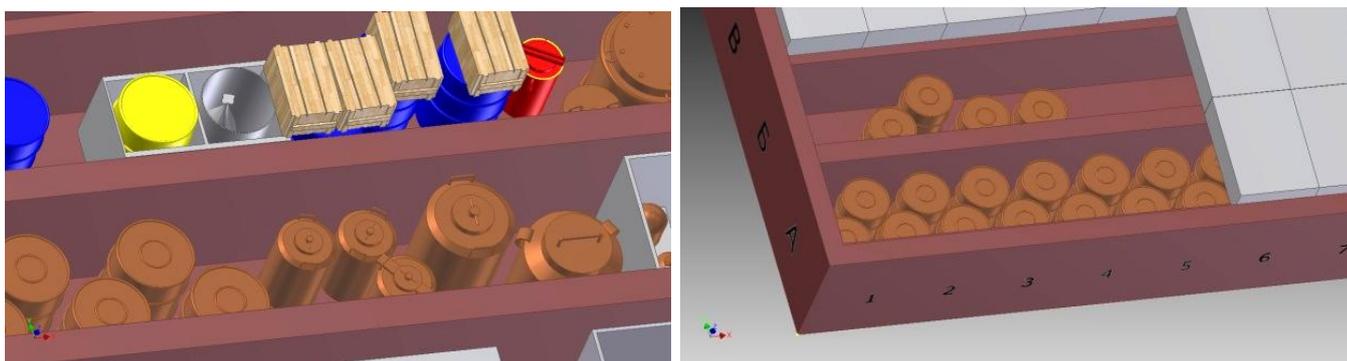


Рисунок 2 – Примеры трехмерной модели хранилища

Использование трехмерной модели позволяет осмотреть конструкции хранилища и находящиеся в нем контейнеры со всех сторон, получая реальные представления о взаимном их расположении без необходимости непосредственного приближения к хранилищу, что позволит проводить в случае необходимости различные расчеты и виртуальные эксперименты по перемещению контейнеров или последующему их извлечению для последующего обращения.

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ МЕТОДА БИОГЕОХИМИЧЕСКОГО БАРЬЕРА МИГРАЦИИ КОМПОНЕНТОВ ЖРО

Ильин В.А., Сафонов А.В., Герман К.Э.

ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

Используемые во время и после становления атомной отрасли методы захоронения радиоактивных отходов в России и США привели к образованию значительного количества хранилищ, не имеющих защитных барьерных систем, рекомендованных МАГАТЭ и представляющих риск загрязнения окружающей среды, как макрокомпонентами, так и радиоактивными изотопами. Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) составляют большую долю отходов низкой и средней активности (НАО и САОВ составе ЖРО основным макрокомпонентом являются нитрат-ионы в концентрации от 10 до 350 г/дм³, поскольку при радиохимической переработке ядерного топлива широко используются крепкие азотнокислые растворы. В мире используются методы биоремедиации территорий, загрязненных радионуклидами. Так, в работе [1] изучен и реализован метод стимуляции естественного микробного сообщества территорий загрязненных РАО добавками этанола, приводящий к восстановлению урана и технеция. Специалистами национальной лаборатории Оук Ридж разработан метод стимуляции естественного микробного сообщества, живущего в могильнике РАО добавками доноров электронов (солей уксусной кислоты, молочной кислоты, глюкозы) в нитрат-обогащенные подповерхностные слои почвы, что способствовало восстановлению бактериями технеция, урана и нитратного азота [2].

Предлагаемый в данной работе метод может быть использован для иммобилизации радионуклидов и токсичных металлов, а так же биодеструкции макрокомпонентов РАО *insitu* в зонах прилегающих к историческим хранилищам отходов или служить дополнительным барьером для современных хранилищ, спроектированных в соответствии с концепцией многобарьерной защиты.

Суть метода заключается в использовании в качестве активного компонента 1-7% растворов сахарозы или мелассы стимулирующих развитие микробной биомассы нативных штаммов и внесение биопрепаратов микроорганизмов обладающих высоким метаболическим потенциалом по восстановлению нитрат-ионов до азота, окисленных урана, плутония, технеция до менее миграционноспособных форм. Основой для биопрепаратов служат микроорганизмы, выделенные из хранилищ РАО ГХК, СХК и ПО «Маяк», обладающие повышенной радиорезистентностью и способные существовать при высоком солесодержании. Так, штаммы сульфатредуцирующих бактерий рода *Desulfovibrio* способны восстанавливать технеций из семивалентной в четырехвалентную форму, которая минерализуется в виде сульфида, производимого штаммом из сульфат-ионов. Этот же штамм, как и представители родов *Pseudomonas* и *Shewanella* в лабораторных условиях способны восстанавливать U (VI) до U (IV) в присутствии сахарозы или мелассы. Работа ведется на почвах разного типа, отобранных на территории Москвы и Сергиево-Посадского района Московской области (ФГУП «РАДОН»)

Литература:

1. M. Michalsen, B. Goodman, S. Kelly, et.al Uranium & technetium bio-immobilization in intermediate-scale physical models of an in situ bio-barrier. *Environ. Sci. Technol.* 2006, 40, 7048-7053],
2. D. Istok, J. M. Senko, L. R. Krumholz, B. et.al In situ bioreduction of technetium and uranium in a nitrat-contaminated aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 2004, 38, 468-475

СОРБЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГОРНЫХ ПОРОД, ВМЕЩАЮЩИХ ХРАНИЛИЩЕ РАО

Коневник Ю.В., Захарова Е.В.

*Лаборатория экологических проблем обращения с токсичными и радиоактивными отходами, ИФХЭ РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4;
e-mail: leonenko@gmail.com*

В странах, где имеются радиоактивные отходы (РАО), рассматривается возможность их захоронения в приповерхностных (среднеактивные отходы) и глубинных (высокоактивные отходы) хранилищах, размещенных в скальных массивах. Безопасность захоронения РАО базируется на создании системы защитных барьеров, состоящей из инженерных и природных барьеров, горных пород, вмещающих хранилище. В отличие от инженерных барьеров природные барьеры не имеют физического срока жизни. Их способность выполнять функцию барьера безопасности зависит от геолого-геохимического строения массива и сорбционных свойств по отношению к разным радионуклидам.

В данной работе эти характеристики оцениваются для образцов, отобранных на участке «Енисейский» Нижнеканского массива на глубине размещения хранилища РАО (450-550м) и из зоны размещения остановленного промышленного уран-графитового реактора (ПУГР). На данный момент участок «Енисейский» официально утвержден в качестве места расположения проектируемого объекта окончательной изоляции РАО.

Скальный массив на участке «Енисейский» малотрещиноватый, сложен архейскими биотит-плагноклазовыми гнейсами (до 80-90 об.%) разной степени измененности, содержащими первичные (плагноклаз, кварц, биотит, мусковит), вторичные (хлорит, альбит, серицит, стеллерит, эпидот, кальцит) и гипергенные (иллит, каолинит, монтмориллонит, смектит) минералы, а также диабазами (до 10 об.%). При бурении одной из скважин на глубине около 250м была обнаружена зона дробления мощностью до 7 см, образцы из которой также были исследованы в настоящей работе.

Эксперименты по сорбции проводили с дробленными образцами пород (фракция 0,1-0,25мм) из поверхностных и глубинных модельных вод состав которых аналогичен подземным водам в зоне размещения хранилищ, в аэробных и анаэробных условиях.

Для исследованных образцов определены значения коэффициентов распределения (K_d). Для Pu(IV), Am(III), Cs(I) они несколько выше, чем для Co(II) и Np(V). K_d для Sr(II) и U(VI) ниже, что объясняется высокой мобильностью этих радионуклидов в геологических средах. Оценка факторов задержки (R) свидетельствует, что скорость распространения исследованных радионуклидов на два-три порядка ниже, чем скорость миграции подземных вод, и только для стронция она меньше на порядок.

Для оценки долгосрочного поведения радионуклидов в геологической среде были проведены сорбционные эксперименты с образцами пород, контактировавшими с модельной подземной водой, содержавшей радионуклиды в течение более 2 лет. Для всех исследованных радионуклидов наблюдалось увеличение доли сорбированного радионуклида во времени. Причем, содержание Pu и Am в жидкой фазе уменьшилось до уровней ниже уровня определения, а концентрация стронция в жидкой фазе понизилась в 4 раза. Также несколько уменьшилась концентрация в жидкой фазе нептуния, который является одним из наиболее подвижных долгоживущих радионуклидов.

Для исследования обратимости сорбции и прочности связывания радионуклидов с породой методом последовательного выщелачивания согласно методике Tessier были исследованы формы нахождения сорбированных радионуклидов. Доля радионуклидов, смываемых подземной водой не превышает 5-10%, в то время как содержание радионуклидов в прочно фиксированных формах превышает 50%. С течением времени

доля последних увеличивается в первую очередь за счет повышения доли радионуклида, связанной с железно-марганцевыми оксидами и недесорбируемой при кислотной обработке остаточной фракцией. Наиболее выраженное увеличение доли сорбированного радионуклида, связанного с Fe/Mn-оксидной фракцией, наблюдалось для Nr. Было показано, что основная часть сорбированного нептуния находится в степени окисления (IV), в то время как в исходном растворе и в жидкой фазе в ходе эксперимента Nr определялся исключительно в состоянии окисления (V). Из полученных данных был сделан вывод о восстановлении нептуния железосодержащими минералами, входящими в состав пород, вмещающих проектируемое хранилище РАО.

Таким образом, скальный массив даже при наличии в нем зон повышенной проницаемости будет выполнять функцию противомиграционного защитного барьера в отношении радионуклидов, содержащихся в отвержденных РАО и облученном графите при их захоронении в подземном хранилище, размещенном в породах массива.

ВЫДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНОГО КОБАЛЬТА (^{60}Co) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЭДТА

Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Милютин В.В., Еришов Б.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31. Факс: 335 1778. E-mail: lagunovau@mail.ru*

Одной из наиболее сложных задач переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) является очистка от радионуклида ^{60}Co растворов, содержащих комплексообразующие вещества, в частности этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА). Это связано с тем, что ионы кобальта образуют с ЭДТА очень прочные комплексы: логарифм константы устойчивости комплекса $[\text{Co}(\text{II})\text{-ЭДТА}]$ равен 16,3, а комплекса $\text{Co}(\text{III})$ - 40,6. Поэтому, для очистки ЖРО от радионуклида ^{60}Co требуется практически полное разрушение комплексов кобальта с ЭДТА.

Обычно для разрушения (окисления) ЭДТА используют перманганат калия в щелочной среде. Однако это приводит к необходимости впоследствии выделять из раствора диоксид марганца. Применение других окислителей (H_2O_2 , ClO^- , BrO^- , азотной кислоты в присутствии катализаторов) оказалось малоэффективным [1-4]. Высокоэффективными окислителями ЭДТА являются гидроксильный радикал (окислительный потенциал 2,7 В), образующийся, например, в реакции разложения H_2O_2 под действием УФ – излучения, и озон (окислительный потенциал озона составляет 2,07 В [5]).

Задачей настоящей работы являлось изучение процесса разложения ЭДТА и исследование выделения радиоактивного кобальта из водных растворов, содержащих ЭДТА.

Изучена возможность окислительного (O_3) и фотоокислительного (УФ/ H_2O_2) разложения комплекса $[\text{Co}(\text{II})\text{-ЭДТА}]$ в водных растворах. Установлено, что облучение растворов в течение примерно 60 минут не сопровождается заметным снижением концентрации комплекса $[\text{Co}(\text{II})\text{-ЭДТА}]$ в растворе. В дальнейшем в течение 10 – 20 минут происходит резкое уменьшение содержания комплекса в растворе, в тем большей степени, чем выше концентрация пероксида водорода (рисунок 1). Характер изменения pH раствора в целом коррелирует с характером разложением комплекса.

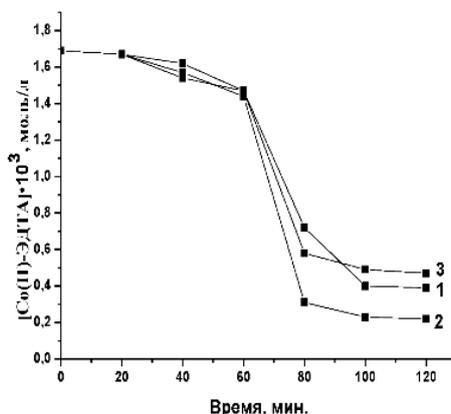


Рис. 1. Зависимость концентрации комплекса $[\text{Co}(\text{II})\text{-ЭДТА}]$ от времени импульсного УФ-излучения в присутствии H_2O_2 при различных мольных соотношениях $[\text{H}_2\text{O}_2]:[\text{Co}(\text{II})\text{-ЭДТА}]$: 1 – 12:1; 2 – 47:1; 3 – 94:1. Состав исходного раствора: $[\text{Co}(\text{II})\text{-ЭДТА}] = 1,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH = 10,3.

Снижение pH при разложении обусловлено образованием карбоновых кислот – щавелевой и муравьиной, в результате окисления ЭДТА. Слабое увеличение pH на втором участке вызвано последующим глубоким окислением указанных промежуточных продуктов разложения ЭДТА с образованием нитратов, CO₂ и H₂O[6].

Определены оптимальные количества реагентов, обеспечивающие полное разложение ЭДТА и выделение радиоактивного кобальта. Установлено, что оптимальным соотношением [H₂O₂]:[Co(II)-ЭДТА] для фотоокислительного разложения комплекса является (47±5):1. Коэффициент очистки (K_{оч}) после 90 минут обработки составил 90±5 (рисунок 2).

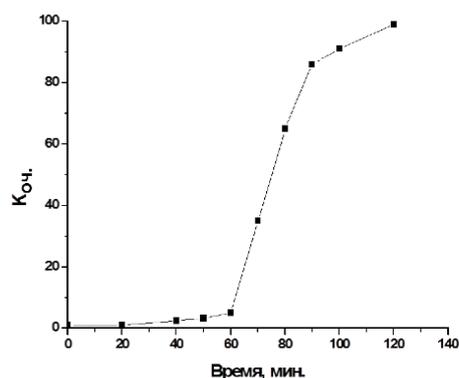


Рис. 2. Зависимость коэффициента очистки (K_{оч}) раствора ЭДТА от ⁶⁰Со от времени УФ-обработки. Исходный раствор: [ЭДТА]=2,0·10⁻³ моль/л, [Co²⁺]=1,7·10⁻⁴ моль/л, активность ⁶⁰Со 1200 Бк/л, pH=10,0, [H₂O₂]:[Co-ЭДТА]=47:1, T=20°C

Показано, что присутствие солей щелочных металлов (в частности, нитратов) существенно затрудняет разложение ЭДТА. При концентрации нитрат-ионов равной 5,6·10⁻² моль/л степень разложения свободного ЭДТА снижается примерно в 50 раз. Это вызвано участием нитрат-ионов в окислительно-восстановительных процессах, индуцированных действием УФ-излучения, а также поглощением УФ-излучения нитрат-ионами.

Установлены зависимости изменения концентрации ЭДТА, озона и pH растворов от времени озонирования раствора. Показано, что основная часть ЭДТА (примерно 95 %) разлагается в течение первых 20 мин. (рисунок 3). При этом на кривой изменения pH проявляется два кинетических участка. На первом (примерно 30 мин. проведения озонлиза) pH уменьшается от 9,9 до 6,8, а на втором (последующие примерно 90 мин.) pH увеличивается до 7,5. Первый участок, наиболее вероятно, связан с окислительным разложением ЭДТА. Снижение pH при этом обусловлено образованием карбоновых кислот – глиоксалевой и далее щавелевой и муравьиной.

Увеличение pH на втором участке вызвано последующим глубоким окислением указанных промежуточных продуктов разложения ЭДТА с образованием нитратов, CO₂ и H₂O.

Исследовано влияние концентрации озона в озono-кислородной смеси (ОКС) на эффективность окисления ЭДТА. Найдено, что с увеличением концентрации озона время, необходимое для окисления ЭДТА, пропорционально снижается. Установлено, что расход озона на окислительное разрушение 1 г ЭДТА составляет 1,5±0,2 г.

Было изучено влияние температуры на окислительное разложение ЭДТА озонem. При увеличении температуры на 20°C скорость процесса практически не увеличивается (рисунок 4). Уменьшение скорости процесса при увеличении температуры до 60°C, связано, по-видимому, как с уменьшением растворимости озона в растворе при данной

температуре, так и возможно, с ускорением саморазложения озона. Из полученных данных следует практический вывод о нецелесообразности нагрева раствора, содержащего ЭДТА, или других реакционноспособных в отношении озона соединений для ускорения скорости процесса их окислительного разложения.

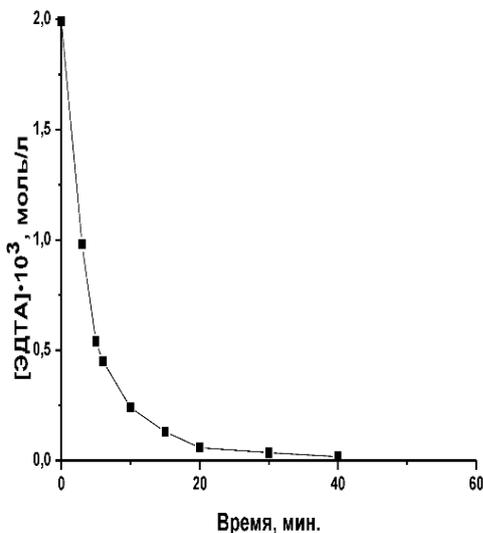


Рис. 3. Разложение ЭДТА озном ([ЭДТА]= $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH=10,0, расход ОКС 2,0 мл/с, $[O_3]=3,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л, T=20°C)

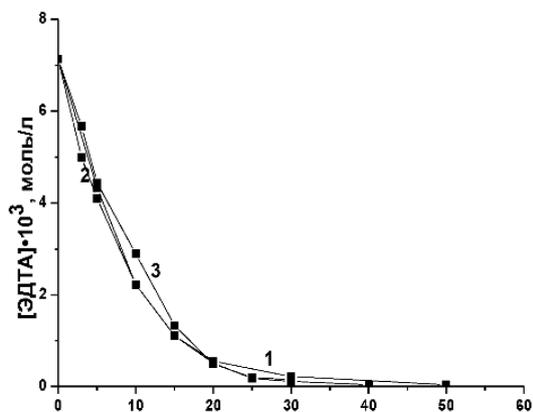


Рис. 4. Разложение ЭДТА озном ([ЭДТА]= $7,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, расход ОКС 2,0 мл/с, $[O_3]=4,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л, pH=10,0) при различных температурах (°C): 1-20; 2-40; 3-60

Изучено влияние нитрата натрия на разложения ЭДТА (pH=10,0). Показано, что увеличение концентрации нитрата натрия до 300 г/л приводит к четырехкратному увеличению времени разложения ЭДТА.

Установлена возможность использования концентрированного озона для разложения ЭДТА и его комплекса с ^{60}Co с выделением последнего в осадок. Коэффициент очистки ($K_{оч}$) раствора ЭДТА от ^{60}Co от времени озонлиза (концентрация озона $3,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) после 100 - 120 минут составляет 105 ± 5 . Для достижения такого же коэффициента очистки при использовании ОКС с более низкой концентрацией озона ($1,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) время обработки увеличивается примерно вдвое.

Были проведены исследования окислительного разложения комплекса [Co(II)-ЭДТА] в растворе, имитирующем по составу кубовый остаток Курской АЭС с реактором типа ВВЭР. Состав кубового остатка, моль/л: $NaNO_3$ -3,5; KNO_3 - 0,4; ЭДТА- $3,0 \cdot 10^{-3}$, pH=11,0, удельная активность радионуклида ^{60}Co в исходном растворе составляла $4,0 \cdot 10^5$ Бк/л. Результаты экспериментов приведены на рисунке 5. Видно, что для достижения коэффициента очистки кубового остатка от ^{60}Co 105 ± 5 требуется около 6,5 часов, что примерно в 3 раза больше, по сравнению с малосолевыми растворами. Наблюдаемое явление объясняется снижением концентрации озона в солевых растворах, вызванным снижением растворимости газа в присутствии солей [7].

Представленные на рисунке 5 результаты показывают, что практически полное разложение ЭДТА наступает после 8 часов озонирования ($K_{оч}=209 \pm 10$). Количество озона на окислительное разложение составило $30,0 \pm 2,0$ моль O_3 /моль ЭДТА.

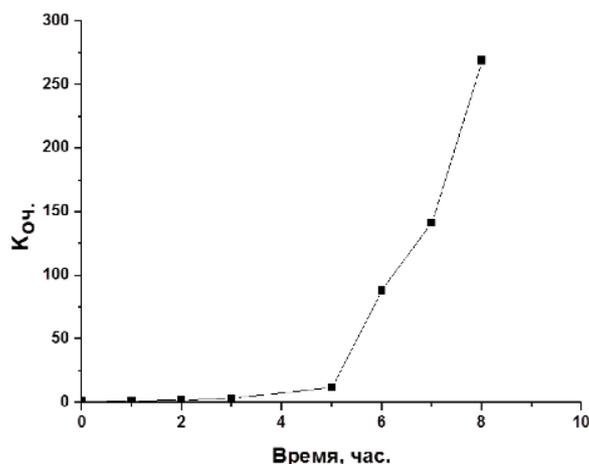


Рис. 5. Зависимость коэффициента очистки ($K_{оч}$) кубового остатка АЭС от ^{60}Co от времени озонлиза

Таким образом, полученные результаты указывают на высокую эффективность применения концентрированного озона и метода УФ/ H_2O_2 для разрушения комплексов ЭДТА с кобальтом в технологических и сточных водах радиохимических производств. Следует учитывать, что при использовании как УФ/ H_2O_2 , так и озона наблюдается заметное снижение скорости процесса в присутствии солей. Однако, при использовании озона, сохраняется высокая эффективность процесса выделения радиоактивного кобальта из растворов с высоким содержанием солей, в частности из кубовых остатков АЭС.

Литература:

1. В.П.Шилов, В.И.Дзюбенко, Л.Н.Астафурова, Н.Н.Крот // ЖПХ, Т.63, № 2, 1990, С. 348-353
2. Н.Н.Крот, В.П.Шилов, В.И.Дзюбенко и др.// Радиохимия Т. 36, № 1, 1994, С. 19-24.
3. V.P.Shilov, A.A.Bessonov, A.Y.Garnovetal. Investigation on Application of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis for Alkaline Waste Treatment: Report PNNL-11623 UC-2030. Richlend, Washington (USA): Pacific Northwest National Laboratory. 1997.
4. А.Ю.Гарнов, В.П.Шилов, А.В.Гоголев, Л.Н.Астафурова, Н.Н.Крот //Каталитическое разложение органических анионов в щелочных отходах. 1. Окисление ЭДТА. // Радиохимия Т. 44, № 5, 2002, С. 437-442.
5. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М.: Химия,1977, С. 376.
6. Sörensens M., Zurell S., Frimmel F.H. //Degradation pathway of the photochemical oxidation of ethylenediaminetetraacetate (EDTA) in the UV/ H_2O_2 -process. Actahydrochim. Hydrobiol. 1998, 26, 2, P. 109-115.
7. Коростелев Д.П. //Обработка радиоактивных вод и газов на АЭС.- М.: Энергоатомиздат. 1988, 152 С.

МАЛОРАСТВОРИМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК ФОРМА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ ИЗ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ КОНВЕРСИИ В МАТРИЦЫ ДЛЯ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ ИЛИ ТРАНСМУТАЦИИ

Обручникова Я. А., Герман К. Э., Перетрухин В.Ф.

ИФХЭ РАН, г. Москва, 119071, Москва, Ленинский просп., 31-4

E-mail: yano4ka1002@yandex.ru

Большинство соединений семивалентного технеция обладает достаточно высокой растворимостью, в связи с этим поиск малорастворимых соединений, пригодных для извлечения Тс из жидких радиоактивных отходов и последующей конверсии в матрицы для длительного хранения или трансмутации, представляет особый интерес. Перспективными, с этой точки зрения, соединениями являются группы соединений технеция с катионами тетраалкиламмонийного ряда $(C_nH_{2n+1})_4NTcO_4$ ($n = 3 \div 5$),

Изучены их растворимость в водных растворах и термические свойства. Исследованы некоторые физико-химические свойства пертехнетата и перрената тетрапропиламмония.

Произведение растворимости $(C_3H_7)_4NTcO_4$ составляет $(6,19 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$ моль²/л². Константа ассоциации K_1 образования ионного ассоциата $((C_3H_7)_4N^+) \dots (TcO_4^-)$ в воде и водных растворах составляет: $K_1 = 10,8 \pm 0,7$ л/моль. Энергия Гиббса растворения $[(C_3H_7)_4N]TcO_4$ в разбавленных водных растворах составляет $24,0 \pm 0,5$ кДж/моль.

Растворимость Pr_4NTcO_4 увеличивается с ростом кислотности азотнокислого раствора (Рис. 1. Растворимость Pr_4NTcO_4 и Bu_4TcO_4 в HNO_3 . Рис. 1). Данное увеличение необходимо учитывать для оценки выхода пертехнетата тетрапропиламмония при кристаллизации из растворов кислот.

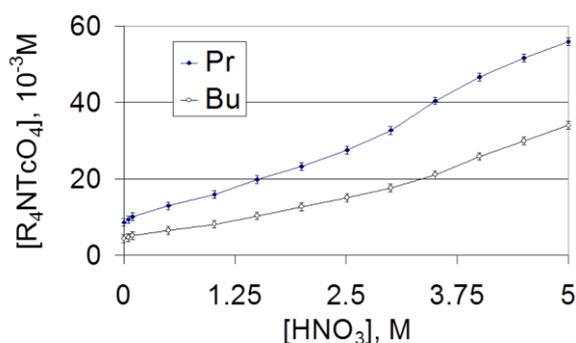


Рис. 1. Растворимость Pr_4NTcO_4 и Bu_4TcO_4 в HNO_3 .

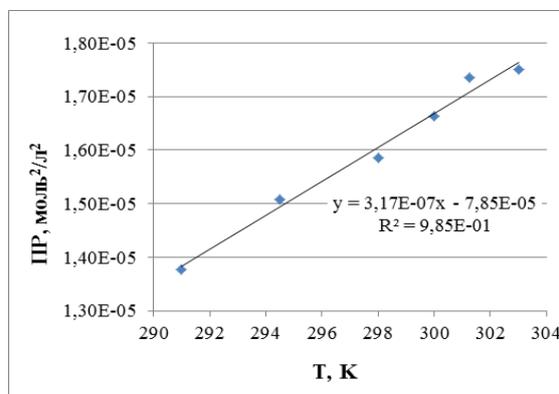


Рис.2. Зависимость произведения растворимости пертехнетата тетрабутиламмония от температуры.

Сравнение остаточных концентраций технеция в растворах после осаждения гидроокисью тетрапропиламмония с остаточными концентрациями, наблюдающимися при осаждении $KTcO_4$ показывает, что использование Pr_4NTcO_4 позволяет втрое повысить выход технеция при выделении его из хвостового раствора от переработки ОЯТ по сравнению с использованием калиевой соли. Произведение растворимости Bu_4NTcO_4 при 298 K составляет $1,59 \cdot 10^{-5}$ моль²/л². Энергия Гиббса растворения $[(C_4H_9)_4N]TcO_4$ в разбавленных водных растворах составляет $27,38 \pm 0,45$ кДж/моль, стандартная энтальпия растворения $14,88 \pm 0,35$ кДж/моль и стандартная энтропия растворения $(-41,95 \pm 0,70)$ Дж/моль*K. Константа ассоциации K_1 $(Bu_4N^+) \dots (TcO_4^-)$ в воде и водных растворах составляет: $K_{acc} = 48,3 \pm 2,5$ л/моль.

Исследована температурная зависимость растворимости $[(C_4H_9)_4N]TcO_4$. На рисунке 2 представлена зависимость произведения растворимости пертехнетата тетрабутиламмония от температуры в диапазоне от 291 до 303 К. Значения растворимости аналогично возрастают с увеличением температуры (Рис. 3).

Произведение растворимости $(C_5H_{11})_4NMeO_4$ найдено равным $6,4 \cdot 10^{-8}$ моль²/л² для Me = Tc и $6,1 \cdot 10^{-8}$ моль²/л² для Re. Константа ассоциации K_1 образования ионного ассоциата $((C_5H_{11})_4N^+) \dots (TcO_4^-)$ в воде и водных растворах составляет: $K_1 = 36 \pm 0,5$ л/моль. Растворимость $(C_nH_{2n+1})_4NMeO_4$ фактически не зависит от ионной силы раствора, но быстро возрастает с ростом кислотности раствора.

При осаждении Tc в виде $(C_5H_{11})_4NTcO_4$ из денитрифицированных (действием муравьиной кислоты с микродобавкой $NaNO_3$) до (1 – 1,2) М HNO_3 модельных растворов, содержащих $(1,5 – 8,5) \cdot 10^{-2}$ моль/л Tc в исходной 4 М HNO_3 , $7,5 \cdot 10^{-8}$ моль/л $^{239}PuO_2(NO_3)_2$ и 4,3 мКи/л $^{106}Ru(NO)(NO_3)_3$, коэффициенты очистки от ^{239}Pu и ^{106}Ru составили $(1,2 – 2,5) \cdot 10^2$ и $(6,8 – 8,5) \cdot 10^2$ соответственно.

В инертной атмосфере (аргон или гелий) $(C_3H_7)_4NTcO_4$ и $(C_5H_{11})_4NTcO_4$ разлагаются с образованием дефицитного по углероду карбида технеция. В смеси газов, содержащей 94 % аргона и 6 % водорода, $(C_3H_7)_4NTcO_4$, $(C_5H_{11})_4NTcO_4$ и $(C_5H_{11})_4NReO_4$ термически разлагаются с образованием чистых металлов.

Структурные фазовые переходы были также обнаружены для $(C_nH_{2n+1})_4NMO_4$ (M=Tc, Re ; n=3, 5 (рис.4), 6) измерениями по методу ДТА и ДСК.

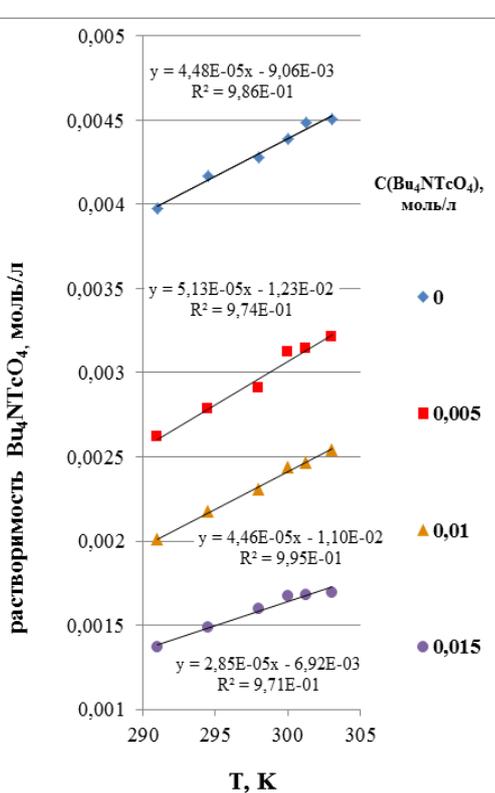
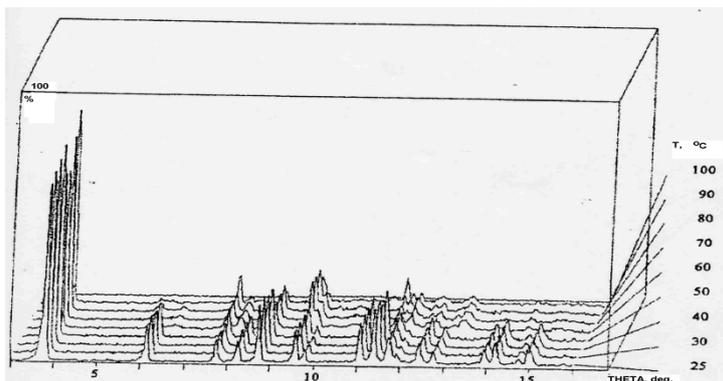


Рис.3. Растворимость пертехнетата тетрабутиламмония от температуры

Рис.4. Термические фазовые переходы в $(C_5H_{11})_4NReO_4$. Интервалы устойчивости фаз по данным методов рентгеновской дифрактометрии и ДТА, °C: α [-120 – 64.8], β [64.8 – 101.6], расплав [101.6 – 280].

Термические свойства $(C_3H_7)_4NTcO_4$ и $(C_3H_7)_4NReO_4$ были проверены методами ДТА/ДТГ. (Рис. 5). Газообразные продукты, удаляемые током газа, были проанализированы методом масс-спектрометрии, выявившим присутствие H_2O , CO_2 , Pt_3N и небольших количеств других соединений, образующихся благодаря частичной окислительной деструкции катиона.

Для масс-спектрометрического «он-лайн» анализа образующихся газообразных продуктов термолит перренатов тетрапропил- и тетрапентаммония проводили в

атмосфере инертного газа гелия в установке с детектированием по масс-спектрам продуктов. Скорость подъема температуры составляла около 20 град/мин. Характерный масс-спектр газообразных продуктов термолитза перрената тетрапропиламмония и тетрагексилламмония приведен на рис.6.

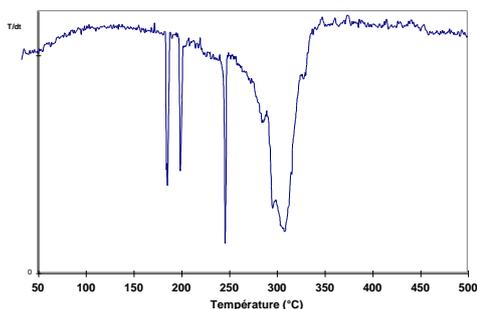


Рис.4 А Термические фазовые переходы в $(C_3H_7)_4NReO_4$ по данным метода ДТА

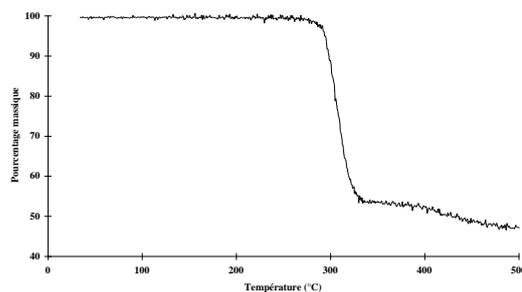
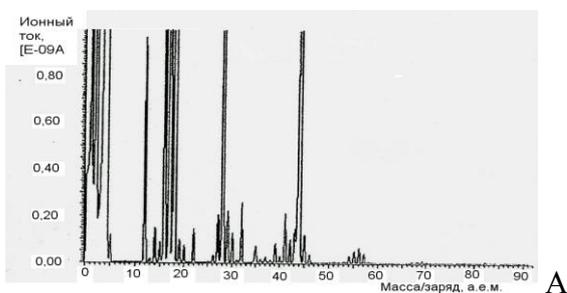
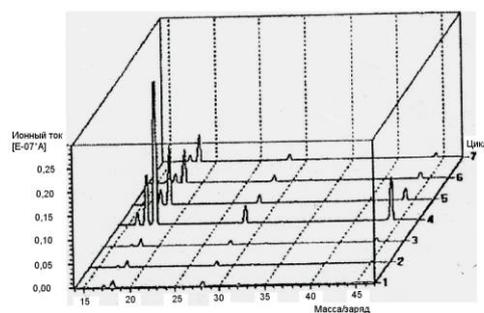


Рис.4 Б Анализ разложения $(C_3H_7)_4NReO_4$ по данным метода ДТГ



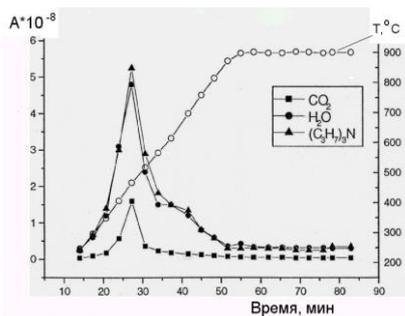
А



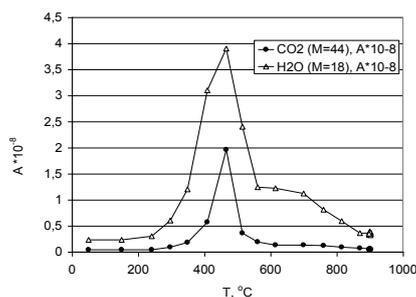
Б

Рис. 6. Характерные масс-спектры газообразных продуктов термолитза перренатов: тетрапропиламмония (А) и тетрагексилламмония во времени (Б) ($M = 44 (CO_2)$ и $M = 18 (H_2O)$)

Кинетика изменения интенсивности основных пиков при термолитзе перренатов тетрапропиламмония и тетрагексилламмония во времени представлена на рис. 7 (аи б, соотв.).



А



Б

Рис. 7. Изменение интенсивности основных пиков газообразных продуктов термолитза перрената тетрапропиламмония (а) и тетрапентиламмония (б) во времени ($M = 44 (CO_2)$ и $M = 18 (H_2O)$).

$(C_6H_{13})_4NMeO_4$ обладает высокой гидрофобностью, что делает промывку осадка невозможной. При осаждении $(C_6H_{13})_4NMeO_4$ из азотнокислых растворов в твердую фазу попадает значительное количество нитрата (в результате сокристаллизации), из-за чего данное соединение не может быть рекомендовано для осаждения Тс.

Исследованы углерод-содержащие фазы металлического технеция, получаемые при термолизе тетрагексиламмония пертехнетата, определен механизм образования карбида технеция.

Обнаружено значительное увеличение удельного объема металлического технеция при включении в металл небольших примесей (1-2 вес. %) углерода, что имеет большое значение для предсказания поведения этих материалов при облучении нейтронами в атомном реакторе.

ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕНИТРИФИКАЦИИ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ НАО И САО

Осталкевич С.С.²⁾, Трезубова В.Е.¹⁾, А.В. Сафонов¹⁾, О.А. Горбунова^{1,2)}

¹⁾ ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, E-mail: alexeysafonof@gmail.com

²⁾ ФГУП «РАДОН», г. Москва, E-mail: olg-gorbunova@yandex.ru

Большую долю отходов низкой и средней активности (НАО и САО) составляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО), более 90 % которых – технологические и дезактивационные стоки, образующиеся в производственных и исследовательских радиохимических, медицинских, биологических центрах. Поскольку при радиохимической переработке ядерного топлива широко используются крепкие азотнокислые растворы, подавляющим макрокомпонентом жидких радиоактивных отходов являются нитрат-ионы в концентрации от 10 до 350 г/дм³. Хорошо растворимый нитрат натрия – основной солевой компонент НАО и САО, образующийся при смешении кислых и щелочных регенерационных и дезактивационных растворов [1].

В практике переработки ЖРО для уменьшения их объема и концентрирования радионуклидов используются разные методы, в основном они заимствованы из различных производств (например, технологии очистки и опреснения воды) и модифицированы для переработки радиоактивных отходов. Основные применяемые методы обработки жидких НАО и САО [2]: термические (дистилляция, концентрирование), механические (фильтрация, отстаивание, центрифугирование), химические (химическое осаждение и коагуляция или электрокоагуляция с последующей фильтрацией, сорбция и ионный обмен, озонирование, электроокисление), мембранные (микро- и ультрафильтрация, обратный осмос, электродиализ). В результате очистки получают очищенную воду, которая может быть сброшена в канализацию или использована для технологических нужд, и радиоактивный концентрат (шламы, кубовый остаток), содержащий основную часть радионуклидов, с концентрацией по солям до 400 г/дм³ [3]. Нитраты практически невозможно удалить механическими и физико-химическими методами водоочистки. Хорошо изучен и активно применяется в промышленности при очистке сточных вод процесс микробиологического удаления соединений азота, однако в радиохимической промышленности он применения пока не получил.

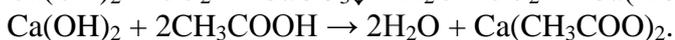
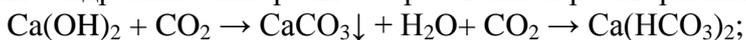
Высококонцентрированные по нитратам ЖРО подлежат последующему кондиционированию (иммобилизации в твердых матрицах), после чего направляются на захоронение. В настоящее время наиболее распространенным методом отверждения НАО и САО является цементирование [4]. Остекловывание является основным при переработке высокоактивных ЖРО и для САО пока не столь распространено, но в силу чрезвычайно высокой стойкости стекол в сочетании с высоким коэффициентом сокращения объема отходов в ряде стран рассматривается как альтернатива цементированию. Наличие нитрат-ионов создает проблемы при отверждении ЖРО в твердых матрицах.

При остекловывании ЖРО образующаяся парогазовая фаза может содержать до 40 об.% кислотообразующих оксидов азота (NO+NO₂), являющихся продуктами разложения азотной кислоты и азотнокислых солей, присутствующих в составе ЖРО. Наличие в парогазовой фазе оксидов азота приводит к повышенной коррозии конструкционных материалов плавителя и усложняет систему газоочистки, представляющую собой комплекс громоздкого, сложного в эксплуатации и дорогостоящего оборудования. Перед остекловыванием из-за значительных концентраций нитрат-ионов проводят операции денитрации [5].

При цементировании ЖРО стремятся включить в цементную матрицу максимально возможное количество солей (главным образом, нитрат-ионов) ЖРО, чтобы не значительно увеличивать объем конечного продукта, подлежащего длительному контролируемому хранению/захоронению. Однако экспериментально доказано [6], что при длительном хранении цементного компаунда в приповерхностных хранилищах

вследствие деятельности бактерий, потребляющих нитрат-ионы и выделяющих газообразные и жидкие агрессивные метаболиты, снижаются иммобилизационные свойства цементной матрицы, протекают негативные процессы микробиологической деструкции компонентов цементированных радиоактивных отходов.

В ФГУП «РАДОН» исследованы микробиоценозы нитратсодержащих цементных компаундов с РАО, изъятых из приповерхностных хранилищ после 40 лет хранения [7]. В образцах обнаружены денитрифицирующие и бродильные бактерии численностью 10^2 - 10^4 КОЕ (колониеобразующих единиц) на 1 см^3 компаунда. Выделены в чистую культуру бактерии родов *Bacillus*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, *Alcaligenes*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Arthrobacter*, *Flavobacterium*, которые в результате метаболизма выделяют углекислоту, азот, органические кислоты. Выделяемые микроорганизмами вещества негативно действуют на портландцементную матрицу, карбонизируя и нейтрализуя основные гидратные минералы с образованием растворимых и вымываемых водой солей:

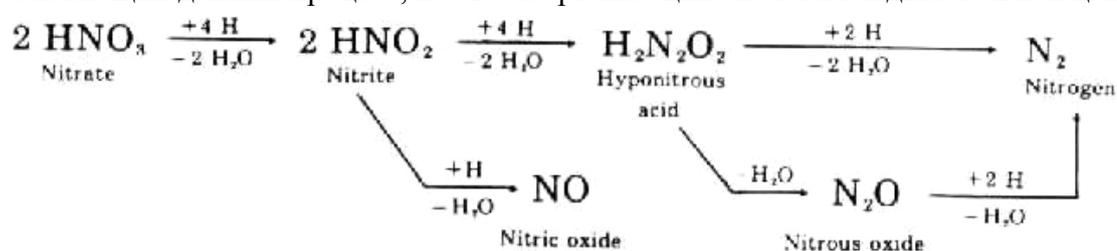


В микроструктуре цементной матрицы в значимом количестве (до 10-12%) обнаружены продукты биогенного кислотного разложения гидросиликатов кальция, что становится причиной саморазрушения структуры.

Учитывая негативное влияние высоких концентраций нитрат-ионов на реализацию технологий отверждения ЖРО и надежность матриц, представляется логичной идея применить до отверждения микробиологическую деструкцию компонентов ЖРО. Биоразложение химических компонентов ЖРО до нерадиоактивных газообразных продуктов, удаляемых из отходов (азота, углекислого газа и воды), по-видимому, позволит значительно сократить объемы ЖРО, подлежащие кондиционированию [8].

На бытовых очистных сооружениях сточных вод широко используются биологические реакторы-денитрификаторы, отличающиеся высокой производительностью и сравнительно низкой стоимостью работы [9]. Подобную очистку от соединений азота можно осуществить двумя методами: с использованием взвешенной биомассы – активного ила, или с использованием прикрепленной биомассы – биопленки. Представляется возможным использовать микробиологический метод для очистки жидких НАО и САО от нитратов при весьма невысоких затратах и без побочных продуктов, переводя нитраты в газообразный азот. Кроме того, известно, что бактериальная биомасса способна по разным механизмам взаимодействовать с радионуклидами, что может быть использовано для очистки ЖРО от радионуклидов (трансурановые элементы и, в отдельных случаях, – стронций и цезий) [10].

Денитрификация – процесс превращения нитрат-иона в азот через ряд промежуточных соединений – представляет собой один из вариантов дыхания микроорганизмов в условиях отсутствия свободного кислорода. Белковый комплекс, осуществляющий данный процесс, по своей организации аналогичен дыхательной цепи:



Цепь организована следующим образом. Убихинон восстанавливается NADH до убихинола, затем напрямую окисляется нитратредуктазой, с высвобождением протона в периплазму. Смещение мембранного потенциала активирует белки NarK (nitratereductasecotransporters), которые перемещают ион нитрата в клетку по механизму симпорта. На внутренней стороне мембраны нитрат восстанавливается до нитрита, который переносится обратно на внешнюю сторону мембраны. Там он взаимодействует с нитрит-редуктазой, восстанавливаясь до окиси азота, который является промежуточным

звеном процесса. В силу своей потенциальной токсичности, он мгновенно связывается NO-редуктазой, которая восстанавливает его до закиси азота. Последней стадией процесса является восстановление закиси азота до молекулярного азота с помощью N₂O-редуктазы. Донором электронов для всех стадий восстановления нитрита являются псевдоазурин или цитохром c₅₅₀, объединенные в один b_c₁-цитохромный комплекс, который восстанавливается убихинолом. Весь процесс восстановления нитрата требует затраты 10 протонов и 10 электронов [11].

Микроорганизмы-денитрификаторы широко распространены, являются типичными представителями большинства экосистем. Подавляющее преимущество относится к факультативно анаэробным бактериям, которые имеют широкий диапазон оптимальных температур, способны расти при нейтральных и щелочных значениях pH, характерных для неразбавленных НАО и САО. Из данных, полученных в опытах с почвами, известно, что низкие значения pH, снижая скорость денитрификации, способствуют повышению доли закиси азота в составе газообразных продуктов.

В настоящее время ведутся исследования по анализу параметров биodeградации нитратсодержащих жидких низко- и среднерadioактивных отходов.

Литература:

1. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов.- М.: Энергоатомиздат, 1985.- С.100-102.
2. Дмитриев С.А., Баринов А.С., Батюхнова О.Г. и др. Технологические основы системы управления радиоактивными отходами / ГУП МосНПО «Радон» - М: IBDG, 2007.- 376 с.
3. Василенко В.А., Ефимов А.А., Епимахов В.Н. и др. Обращение с радиоактивными отходами в России и странах с развитой атомной энергетикой / ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова».- СПб.: ООО «НИЦ «Моринтех», 2005.- С. 145-153.
4. Козлов П.В., Горбунова О.А. Цементирование как метод иммобилизации радиоактивных отходов.- Озёрск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2011.- 144 с.
5. Князев Е.М. Влияние степени денитрации на растворимость в системе, имитирующей жидкие радиоактивные отходы для остекловывания // Атомная энергия, 1997, Т. 82, N 1.- С. 68-79.
6. Горбунова О.А. Влияние микробиологической деструкции цементной матрицы на безопасность длительного хранения кондиционированных радиоактивных отходов // Физика и химия обработки материалов, 2011, № 4. - С. 98-106.
7. Горбунова О.А., Баринов А.С. Микробиологическая оценка состояния цементных компаундов с радиоактивными отходами после длительного хранения в приповерхностных хранилищах // Радиохимия, 2012, Т.54, №1.- С. 182-187.
8. Сафонов А.В., Трегубова В.Е., Герман К.Э., Ершов Б.Г. Перспективы использования микроорганизмов для обезвреживания жидких радиоактивных отходов низкого уровня активности // БИОТЕХНОЛОГИЯ: СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ: Матер. VII Моск. Межд. Конгресса, 19-22 марта 2013 г. - М.: ЗАО «Экспо-биохим-технологии», 2013 – 36 с.
9. Shahin Ghafari, Masitah Hasan and Mohamed Kheireddine Aroua. Bio-electrochemical removal of nitrate from water and wastewater // Bioresource Technology, July 2008, V. 99, Issue 10, - P. 3965-3974.
10. Хижняк Т.В. Бактериальная трансформация и иммобилизация тяжелых металлов и радионуклидов: автореферат дис. ... докт. биол. наук.- М.: ИНМИ РАН, 2013.- 47 с.
11. Тальрозе В.Л., Ларин И.К., Поройкова А.И. Химические реакции микробиогенных газов в земной атмосфере // Роль микроорганизмов в круговороте газов в природе.-М., Наука, 1979. - С.35-49.
12. Лебединский А.В. Денитрификация с использованием одноуглеродных соединений: автореферат дис. ... канд. биол. наук. - М.:ИНМИ АН СССР, 1984. - С. 23-61.

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМАХ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ В УСЛОВИЯХ ЗАКРЫТОГО АППАРАТА

Родин А.В.

ИФХЭ РАН, г. Москва, 119071, Москва, Ленинский просп., 31-4

Процесс переработки ОЯТ основывается на экстракционном разделении компонентов из растворов азотной кислоты. В системах восстановитель-окислитель возможно возникновения неконтролируемых экзотермических реакций, приводящих к значительному саморазогреву, выделению большого количества газообразных продуктов и в конечном итоге возможному разрыву аппаратов. В условиях затрудненного отвода газообразных продуктов реакций возможно изменение механизма окисления, приводящее к резкому увеличению скорости окислительных процессов, вследствие автокаталитического характера реакций и значительного уменьшения теплотерь из зоны химической реакции, путем охлаждения через испарение. Возможное наличие легко окисляемых компонентов экстракционной системы, образующихся в процессе воздействия высоких температур и ионизирующего излучения, связывают с повышенной потенциальной опасностью возникновения и развития неконтролируемых реакций окисления. Специалисты полагают, что причиной многих взрывов на предприятиях по переработке ОЯТ, является экстрагент, подвергшийся глубокой терморadiационной деструкции, в котором накопилось большое количество легкоокисляющихся компонентов и имеющий красный оттенок, так называемое «красное масло».

В данной работе изучено влияние различных производственных факторов, воздействующих на термическую стабильность экстрагента в условиях закрытого аппарата. Рассматривались такие воздействия как: высокие температуры в течение длительного времени, высокие дозы ионизирующего излучения, высокие концентрации окислителя. Для сравнительной оценки влияния различных видов предварительной обработки экстрагента были выбраны следующие характеристики: температура начала экзотермического процесса («стартовая» температура теплового взрыва); скорость роста температуры за счет экзотермической реакции; скорость газовыделения; удельный объем газообразных продуктов теплового взрыва. Исследовались системы: ТБФ и его 30%-ые растворы в разбавителе н-додекан и С-13.

На основании проведенных экспериментов можно сделать следующие выводы:

а) при контакте ТБФ и его растворов в н-додекане и С-13 с растворами азотной кислоты, а также при совместном либо раздельном нагревании и облучении данных растворов образуются продукты деструкции с повышенной реакционной способностью по отношению к азотной кислоте;

б) наибольшие величины по саморазогреву, максимальному давлению и скорости протекания процесса окисления показывают системы на основе ТБФ без разбавителя;

в) продукты деструкции экстрагента окисляются азотной кислотой с выделением тепла и газообразных продуктов при температурах меньших, чем при окислении «свежего» экстрагента;

г) для растворов ТБФ в разбавителях наблюдается двухстадийный процесс взаимодействия с окислителем, сначала медленный подъем температуры до уровня примерно 180°C, небольшое охлаждение и резкий скачок до максимальных температур.

Таким образом, некоторые условия термоллиза и радиоллиза экстрагента, в результате которых возможно образование продуктов типа «красного масла», отрицательно влияют на термическую стойкость его смесей с азотной кислотой, особенно двухфазных, а нагревание таких смесей представляет большую, в сравнении со «свежими» растворами, опасность в отношении возникновения тепловых взрывов в закрытых аппаратах.

ПОИСК МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ БИОРЕМЕДИАЦИИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ РАДИОНУКЛИДАМИ ТЕРРИТОРИЙ

Сафонов А.В.¹⁾, Трегубова В.Е.¹⁾, Константинова Л.И.¹⁾, Захарова Е.В.¹⁾, Назина Т.Н.²⁾

¹⁾ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, Россия,

²⁾ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, Москва, Россия

E-mail: alexeysafonof@gmail.com

Одна из крупных проблем загрязнения биосферы – радиоактивное загрязнение, основными источниками которого являются ядерные взрывы в военных и мирных целях, технологические и аварийные выбросы на объектах ядерного топливного цикла (ЯТЦ), ядерных установках военно-морского и гражданского флотов, радиационные аварии, добыча и переработка урана, производство и переработка отходов ядерных материалов реакторов АЭС, захоронение твердых и жидких радиоактивных отходов (РАО). Только в США находится более 120 участков, загрязнённых радионуклидами и занимающими территорию около 7280 км²[1]

В ряде зарубежных стран накоплен обширный опыт по биоремедиации водоемов, и почв, загрязненных нефтепродуктами, пестицидами, отходами различных химических производств, как *in situ*, так и в специальных устройствах – биореакторах. Отмечена относительно низкая себестоимость проводимых работ, по сравнению с традиционными методами очистки, и безопасность метода для окружающей среды, в виду отсутствия агрессивных реагентов [2].

На сегодняшний день разработано большое количество физических, химических и физико-химических способов иммобилизации радионуклидов. Биологические способы в основном сосредоточены на фиторемедиации территорий растениями и водорослями [3]. Известно, что жизнедеятельность бактерий может приводить к иммобилизации радионуклидов посредством их сорбции на клеточной стенке или в цитоплазме, изменении степени окисления или взаимодействия с различными метаболитами. Эти процессы потенциально могут быть использованы для биоремедиации загрязненных радионуклидами территорий.

Данная работа направлена на изучение фундаментальных основ физиологии микроорганизмов, способных иммобилизовать радионуклиды для создания эффективных консорциумов, способных осуществлять биоочистку подобных территорий.

На первом этапе работы был проведен скрининг микроорганизмов, способных сорбировать и восстанавливать радионуклиды из коллекции Института микробиологии им. С.Н. Виноградского РАН, содержащей более 200 штаммов, выделенных в ходе работ по микробиологическому мониторингу глубинных и поверхностных хранилищ жидких радиоактивных отходов ФГУП «ГХК» и ФГУП «СХК», а также загрязненных территорий ПО «Маяк». Выделены чистые культуры микроорганизмов из илов водоемов, находящихся в непосредственной близости от Калининской АЭС с целью поиска штаммов способных производить энзимную трансформацию металлов с переменной валентностью. В результате работ создана обширная коллекция, содержащая более 60 штаммов аэробных и анаэробных бактерий, способных эффективно сорбировать и восстанавливать трансураниевые радионуклиды и иммобилизовать продукты деления. Наиболее перспективными организмами являлись штаммы *Pseudomonasputidada*1, *Pseudomonasputidada*4, которые могли иммобилизовать из среды широкий спектр радионуклидов, в частности ThIV на 98%, UVI на 87%, PuVI на 95%, Sr на 51%, Cs на 18% (Табл.1). Данные микроорганизмы в анаэробных условиях могли переходить на нитратное дыхание, переводя нитрат-ионы в форму молекулярного азота.

Выделены 2 штамма бактерии рода *Shevanelia*, способных восстанавливать технеций до четырехвалентной формы. Получены в чистую культуру бактерии рода

Desulfovibrio, образующие из сульфатов сероводород, который образует нерастворимые соединения с восстановленным до IVТс99 и Sr90. Данный механизм можно использовать для создания противомиграционного барьера для технеция – наиболее мобильного долгоживущего радионуклида. Восстановленные формы технеция обладают меньшими значениями растворимости и легко соосаждаются с трехвалентным железом, радиоактивность растворов уменьшается на 60-70%. Кроме того, восстановление семивалентного технеция до ТсО₂ сопровождается образованием коллоидных форм, которые помимо оксида технеция (VII) содержат также железо и серу. На примере илов, отобранных вблизи Калининской АЭС, была проведена оценка их иммобилизирующих свойств на модельных растворах, имитирующих состав отходов низкого уровня активности АЭС для воссоздания возможных внештатных ситуаций, сопровождаемых выбросами радиоактивных веществ в окружающую среду. Эффективность иммобилизирующих свойств ила лесных озер была выше, чем у чистых культур. Через неделю в жидкой фазе осталось следовые значения альфа-активности, иммобилизация бета-активных элементов происходила на 85 %. В составе пробы или оказались бактерии рода Desulfovibrio и Shevanella. Проведено изучение химического строения полученных осадков и установлено, что технеций и альфа активные элементы находились в нем в восстановленной форме в виде малорастворимых сульфидов. Дополнительно в работе были исследованы иммобилизирующие способности других штаммов, относящихся к тем же самым родам, но выделенных из других мест обитания, не подвергшихся техногенному воздействию радиоактивных изотопов. Полученные данные свидетельствуют о меньшей эффективности иммобилизации в среднем на 15-25 %, в основном за счет проявляющегося токсического воздействия компонентов радиоактивных отходов. Таким образом, стратегия поиска микроорганизмов для биотехнологического процесса иммобилизации радионуклидов в окружающей среде на территориях, подвергшихся радиоактивному загрязнению оказалась наиболее перспективной. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 12-08-3127412) и ФЦП Кадры «2012-1.2.2-12-000-2007».

Литература:

1. Трансурановые элементы в окружающей среде/ Отв. ред. У. Хэнсон-М.: Энергоатомиздат, 1985.-344 с.
2. Alexander, M., Biodegradation and Bioremediation, Academic Press, New York, 1994.
3. Lloyd JR, Renshaw JC. Bioremediation of radioac-tive waste: radionuclide-microbe interactions in laboratory and field-scale studies. Curr Opin Bio-J Mann technol 2005;16: 254-260

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ БИОДЕГРАДАЦИИ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ХРАНЕНИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ В ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ ХРАНИЛИЩАХ

Сухов А.А., Горбунова О.А.

ФГУП «РАДОН», г. Москва, E-mail: olg-gorbunova@yandex.ru

В 2000-2011 годах в ФГУП «РАДОН» проведены натурные испытания цементных образцов с точным количеством определенных видов РАО (часть – с биоцидными добавками) в условиях приповерхностных хранилищ с периодическим отбором образцов, ежегодным мониторингом их внешнего состояния и сопоставлением результатов микробиологических, физико-химических и микроструктурных анализов. Цель эксперимента – исследование процессов микробиологической деструкции цементной матрицы, оценка значимости данного фактора и разработка мер по его предотвращению для повышения надежности и безопасности хранения кондиционированных форм РАО.

Прослеживая изменения микроструктуры модельных цементных образцов в течение почти 10 лет, в цементных образцах, содержащих нитраты, органические жидкости и масла без биоцидных добавок, обнаружены характерные признаки поро- и трещинообразования, коррелирующие как с количеством микроорганизмов, развивающихся в данных образцах, так и со снижением прочности на сжатие [1-4]. Значительная часть данных, полученных в ходе длительных натурных испытаний, представлена микрофотографиями структуры цементных компаундов в различные сроки хранения, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ), а также цифровыми фотографиями внешнего вида цементных образцов в ходе натурных испытаний в различные сроки хранения. Для обработки графических экспериментальных данных нами разработаны программно-математические методы [5-8], позволяющие произвести количественную оценку влияния продуктов биоценоза (кислот, газов) на надежное и безопасное длительное хранение цементных компаундов с радиоактивными отходами в приповерхностных хранилищах РАО.

Расчет величины биогенной кислотной деструкции на гранях кристаллов цементной матрицы осуществляли с помощью математической обработки графической информации микрофотографий СЭМ:

- определяли форму (шаблоны - окружность, овал) и распределение пор на поверхностях граней кристаллов, принимая на основании литературных и экспериментальных данных, что исходные гексагональные и кубические кристаллы портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и гидроалюминатов кальция $(1-3)\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (6-10)\text{H}_2\text{O}$ (C_3AH_6 , C_2AH_8 , CAH_{10}) имеют ровные гладкие боковые грани;
- определяли соотношение деформированной и недеформированной поверхности кристалла, разделяя микрофотографии на изображения кристаллов:
 - без видимых разрушений (ребра четкие, грани ровные, пор нет),
 - с малым количеством разрушений,
 - со значительным количеством разрушений, когда кристалл фактически перестает существовать как единое целое, значительная часть кристалла прореагировала с кислотой, расслоилась, «рассыпалась»;
- разрабатывали программно-математические методы, позволяющие при обработке микрофотографий СЭМ вычислить количественную оценку микробиодеструкции цементной матрицы.

Основываясь на регулярности форм пор, разработано и применено программно-математическое обеспечение метода поиска **графических шаблонов**. Метод заключается в поиске и подсчете в поле кадра микрофотографии СЭМ окружностей и(или) овалов заданной величины, вытянутых под разным углом. С помощью шаблонов удается четко различать и подсчитывать количество и площадь пор, образованных при взаимодействии

щелочными минералами цементной матрицы микроколичеств кислоты, выделяемой бактериями. В результате программно-математической обработки 38 микрофотографий СЭМ методом поиска графических шаблонов установлено, что биогенное порообразование за 260 суток может достигать 14-16 % поверхности кристаллов. Однако при значительном разрушении кристаллов цементной матрицы (расслоении и «рассыпании» кристалла в эпицентре воздействия кислотой) метод поиска графических шаблонов оказался не пригодным. Со временем или с увеличением количества кислоты, воздействующей на кристалл, поры получают значительное развитие, утрачивают регулярную форму, кристалл разрушается, при этом предложенный метод подсчета величины деструкции с помощью графических шаблонов дает неадекватные результаты.

Поэтому разработан и применен метод **построчной обработки изображений**, заключающийся в следующем. Кристаллы гидратированных минералов цемента на кадрах СЭМ представлены набором многогранников (кубов, призм), с отсутствием неровных поверхностей. Кадры СЭМ – растровое изображение, то есть матрица чисел, где каждая точка изображения характеризуется одновременно дискретными значениями на плоскости кристалла и дискретными значениями линейных функций строки. Обработка раstra в памяти компьютера построчно характеризуется простотой и скоростью, при этом затраты на поиск точки и соседнего значения сведены практически к минимуму. Математический анализ графической информации основан на представлении строк изображения кристаллов как функций с шагом дискретизации между двумя точками изображения. В местах разрушения кристалла у производной функции изображения будет наблюдаться экстремум. При этом нелинейность производной функции изображения поверхности многогранника, выраженная цветовым перепадом в шкале градации серого цвета, вызвана либо естественным изломом – гранью кристалла, либо вследствие биогенной деструкции. Определение величины биоповреждений кристалла сводится к определению количества перепадов функциональной кривой (сложности рельефа) относительно сложности рельефа недеформированного кристалла. Исходное изображение кристалла «восстанавливается» на кадре вручную, экспертно, закрашивая зоны разрушения оттенками серого из соседней не поврежденной области, сохраняя при этом линии границ кристаллов.

По массивам полученных математических данных по каждому изображению строили гистограммы распределения экстремумов, отражающие количество и величину разрушений в кадре. Количественную оценку микробиодеструкции (в % от исходной поверхности кристалла) получали с помощью программы статистической обработки информации «**R**», сравнивая производную функции, где нелинейность задана только границами кристаллов, и производную функции, отображающей повреждения кристаллов под действием биогенной кислотной деструкции. Установлено, что скорость разрушения кристаллов цементной матрицы в контакте с микроорганизмами-деструкторами составляет в сутки до 0,12–0,25%. Такие локальные очаги биоповреждений в микроструктуре редки, однако именно они могут инициировать разрушения цементной матрицы, усиливаясь сезонными перепадами температур и действием воды при длительном хранении.

Состояние модельных цементных образцов с РАО, хранящихся с 2000-2002 г.г. в условиях приповерхностных хранилищ ежегодно исследовалось и фиксировалось в виде цифровых фотографий. Для количественного определения разрушений поверхности образцов по экспериментальным данным (фотографиям) разработан и применен метод анализа **контрастных слоев изображения**, особенностью которого является отсутствие регулярности форм разрушения (шаблонов). Анализ фотоматериала, полученного при ежегодном мониторинге модельных цементных образцов с РАО с признаками деструкционных процессов, по методу анализа контрастных слоев изображения состоял в 1-выделении в отдельный слой фона, обработанного путем выравнивания света и приведения к единому цвету; 2-разделении по контрасту и выделении участков разрушения в отдельный слой, дополнительно окрашиваемый полупрозрачным цветом; 3-

суммировании слоев; 4-вычислении количества микробиодеструкций (в %) как доли цветного слоя.

По результатам математической обработки фотографий следует, что за исследованный многолетний период натуральных испытаний разрушения на поверхности цементных модельных образцов без биоцидных добавок усиливаются. Так, образец, содержащий нитраты в концентрации 300 г/л, в течение 2004-2006 г.г. характеризуется значениями деструкции 1,14 – 2,19 – 2,64 % от исходной поверхности; образец, содержащий 10 % масс радиоактивного масла, соответственно 3,54 – 4,57 – 7,74% от исходной поверхности. Минимальные разрушения зафиксированы у цементных образцов с различными видами биоцидных добавок. Усредненное число пор на поверхностях серии цементных образцов за 4,5 года натуральных испытаний, принятое нами равным распределению локальных участков биоповреждений, с помощью разработанных программно-математических методов установлено в количестве 2,5 – 4 % от общей поверхности.

Разработанные оригинальные программно-математические методы позволили количественно определить величину микробиодеструкции за исследованный период и прогнозировать объемы приповерхностных хранилищ, потенциально подверженные данному негативному фактору.

По результатам можно сделать вывод, что локальные очаги биоповреждений в микроструктуре редки, однако при длительном хранении, усиливаясь сезонными перепадами температур и действием воды, могут способствовать ухудшению иммобилизационных свойств цементной матрицы, снижая радиационную безопасность вокруг хранилищ РАО.

Литература:

1. Горбунова О.А. Состояние гидратированных цементных минералов под действием биокоррозии // Вестник МГСУ, 2010, № 3.- С.29-34.

2. Сафонов А.В., Горбунова О.А., Косарева И.М., Ершов Б.Г., Винокуров С.Е. Влияние денитрифицирующих микроорганизмов на безопасность длительного хранения радиоактивных отходов // Вопросы радиационной безопасности, 2011, № 3.- С. 3-12.

3. Горбунова О.А. Защита зацементированных РАО от микробиологической коррозии // Безопасность окружающей среды, 2010, № 3.- С.126-130.

4. Сафонов А.В., Ершов Б.Г., Горбунова О.А. Регулирование микробиологических процессов при длительном хранении радиоактивных отходов // Атомная энергия, 2012, Т.112, № 4.- С. 210-214.

5. А.с. № 2012612639 РФ. Проблемно-ориентированная система обработки информации о состоянии приповерхностных хранилищ радиоактивных отходов (микробиологический фактор деструкции): программа для ЭВМ / Горбунова О.А., Сухов А.А., заявл. № 2012610309 от 19.01.2012, опубл. 14.03.2012.- 6 с.

6. А.с. № 2012620285 РФ. Защита цементных компаундов с РАО от микробиологической деструкции: база данных для ЭВМ / Горбунова О.А., Сухов А.А., заявл. № 2012620034 от 19.01.12, опубл. 14.03.2012.- 8 с.

7. Горбунова О.А., Сухов А.А. Программно-математическая обработка графических экспериментальных данных микробиодеструкции цементной матрицы в приповерхностных хранилищах радиоактивных отходов // Экологические системы и приборы, 2011, № 12.- С.30-40.

8. Горбунова О.А., Сухов А.А. Разработка программно-математических методов обработки графической информации микроструктуры цементной матрицы с радиоактивными отходами // Охрана окружающей среды и обращение с РАО научно-промышленных центров: Труды ГУП МосНПО «Радон»: Итоги научной деятельности за 2010-2011 г., Вып. 18.- М.:«ИВДГ»,2012.- с. 80-88.

БИОДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ НИЗКОГО УРОВНЯ РАДИОАКТИВНОСТИ

Трегубова В.Е., Сафонов А.В.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, Россия
E-mail: alexeysafonof@gmail.com*

Кондиционирование жидких органических радиоактивных отходов, является одной из важных проблем обращения с РАО. К органическим РАО относятся в первую очередь вакуумные и трансформаторные масла, экстрагенты, разбавители и ЭДТА. Значительное количество вакуумных и трансформаторных масел, и ЭДТА накоплено на АЭС, атомном флоте и предприятиях ядерно-топливного цикла. Проблема обращения с органическими радиоактивными отходами является актуальной по ряду причин: их хранение небезопасно в пожарном отношении; экстракционная очистка осложнена наличием отдельной органической фазы непостоянного состава (более 50 различных углеводородных, ароматических и гетероатомных компонентов), термическая переработка сопряжена с проблемами газоочистки не только от радионуклидов, но и газообразных органических соединений, зачастую токсичных (диоксины). Распространенным в настоящее время является включение данной группы ЖРО в цементную матрицу, Технологические трудности, связанные с перемешиванием и расслаиванием гидрофобного масла и цементного водного раствора, позволяют включать в цементный блок до 15 масс. % Многолетними натурными испытаниями доказано, что при длительном хранении цементных компаундов с радиоактивным маслом в условиях приповерхностных хранилищ протекает биогенная деструкция неорганической матрицы за счет деятельности бактерий, окисляющих внутри компаунда легкодоступные компоненты масла – предельные и непредельные углеводороды, ароматические и низкомолекулярные гетероатомные соединения.

Задачей данной работы является экспериментальная оценка возможности микробиологического метода деструкции органической фазы органических радиоактивных отходов для уменьшения объема ЖРО перед отверждением.

Биоразложение органической фазы ЖРО до нерадиоактивных газообразных продуктов (углекислого газа, метана), возможно, позволит значительно сократить объемы ЖРО, подлежащие кондиционированию, и избавиться от гидрофобной составляющей, антагонистичной цементному раствору. Возможным положительным эффектом предварительной биодеградации маслосодержащих ЖРО может быть также образование биогенных полимеров с поверхностно-активными (эмульгирующими) свойствами в составе остаточной клеточной биомассы (биошлака). Обезвоженная клеточная биомасса, которая сорбирует в себе подавляющее количество радионуклидов, возможно, будет обладать некоторыми вяжущими свойствами, что облегчит включение в неорганическую матрицу.

Для данной работы были использованы бактерии-нефтедеструкторы, относящиеся к родам *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Acinetobacter*, *Aeromonas*, *Arthrobacter*, *Rhodococcus*. Микроорганизмы были выделены из низкотемпературных нефтяных пластов Татарстана (месторождение Ромашкинское) и Китая (залежь Кондиан), а также из глубинных хранилищ жидких радиоактивных отходов ФГУП ГХК. Все бактерии были способны продуцировать биоПАВ и имели высокую радиорезистентность. Большинство выделенных аэробных бактерий способны сорбировать и аккумулировать актиниды и другие трансурановые элементы, входящие в состав отходов [$^{238}\text{Pu(IV)}$, $^{237}\text{Np(V)}$, $^{233}\text{U(VI)}$, $^{241}\text{Am(III)}$ и $^{90}\text{Sr(II)}$], но не сорбируют ^{137}Cs и ^{99}Tc . Микроорганизмы, обитающие на полигоне «Северный» ФГУП ГХК, были способны сорбировать изотопы тория, урана, ^{137}Cs , ^{90}Sr и в незначительной степени ^{99}Tc .

На основе выделенных культур были созданы 3 консорциума (OD 2, 3, 4), включающих наиболее активных бактерий-нефтеокислителей и отличающихся индивидуальными особенностями спектра потребляемых углеводов.

В работе были использованы вакуумное масло марки ВМ-4 и трансформаторное масло марки ГК. Аналитические методы были представлены сравнительной гравиметрией, хромато-масс-спектрометрией, ИК- и УФ-спектрометрией. Бактерий культивировали в течение 14 суток на минеральной среде состава г/дм³: NaNO₃ -2, Na₂SO₄ -0,5, NaCl -1, дрожжевой экстракт- 0,01, рН 7-7,2 с добавлением масла в отношении 1:10.

После биодеградациии было установлено (табл. 1) уменьшение массы органической фазы на 40-67 % и объема в 2-10 раз.

Таблица 1 – Деструкция масла различными консорциумами микроорганизмов

Культура	Масса 1 см ³ масла, г		Биодеструкция масла, масс. %
	до опыта	после опыта	
OD2	0,98	0,30	67,0
OD3		0,52	42,9
OD4		0,54	40,7
К		0,95	-

Таким образом, в ходе проведенных экспериментальных исследований установлена возможность разработки технологии предварительной биодеградациии маслосодержащих ЖРО перед кондиционированием со значительным сокращением объема и преобразованием маслосодержащих ЖРО в бишлак, пригодный для включения в цементную матрицу. Микробиологические методы переработки маслосодержащих ЖРО могут служить достойной альтернативой физико-химическим, поскольку способны приводить к практически полному разложению органического материала и обладают невысокой себестоимостью.

В рамках данной работы, совместно с институтом биохимии и физиологии микроорганизмов им. Скрябина РАН (Пушино) ведутся исследования по биодеструкции комплексов Со-ЭДТА и Sr-ЭДТА. Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), хелатирующий агент группы аминокислот, которая широко используется при дезактивации ядерных реакторов, оборудования предприятий ядерно-топливного цикла и атомного флота. При этом образуются радиоактивные отходы, содержащие комплексы ЭДТА с радиоактивными элементами устойчивые к деградации физико-химическими методами. Наличие даже миллиграммовых концентраций ЭДТА в окружающей среде способствует увеличению миграционной подвижности радионуклидов, в первую очередь ⁶⁰Со, поскольку препятствует его сорбции грунтами.

Из активных илов очистных сооружений были выделены два деструктора - облигатный деструктор (*Chelativorans oligotrophicus* LPM-4 VKM В-2395) выделен Чистяковой Т.И. в ИБФМ РАН и факультативный деструктор ЭДТА (*Chelativorans multitrophicus* DSM9103VKM В-2394), выделен в группе доктора Эгли (EAWAG, Швейцария). Разрушение ЭДТА деструкторами осуществляется за счет функционирования ферментных систем, состоящих из монооксигеназ и оксидорезуктаз. Монооксигеназы внедряют молекулу кислорода в ЭДТА с разрушением до этилендиаминтриацетата, глиоксилата и аммония. В модельных экспериментах с использованием иммобилизованных на биосенсоре клеток впервые показано, что комплексы Со-ЭДТА, Cd-ЭДТА и Ni-ЭДТА также подвергаются разложению. Оценена способность клеток иммобилизовать ⁶⁰Со из среды за счет процессов биосорбции. Установлено, что в ходе эксперимента штамм DSM 9103 способен удалять до 50% ⁶⁰Со из раствора, тогда как биосорбция иона кобальта из раствора штаммом LPM-4 не превышала 5-7 %, что, вероятно, связано с высокой для этого штамма концентрацией металла. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения данных штаммов в биотехнологическом процессе переработки радиоактивных отходов, содержащих комплексы с ЭДТА.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ В РАСТВОРАХ HNO_3 В ПРИСУТСТВИИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАТИНОВО-РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Тюменцев М.С., Ананьев А.В., Ширяев А.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Лаборатория химии трансурановых элементов, Москва, Россия
E-mail: Tumentsev@ipc.rssi.ru*

Переработка радиоактивных отходов, в том числе ядерного топливного цикла, часто затруднена без предварительного удаления ряда органических и неорганических соединений: комплексонов, щавелевой кислоты, гидразина, азотистоводородной кислоты, мочевины, избыточной азотной кислоты, нитратов и т.д. В настоящее время для решения данной проблемы на практике применяются два подхода – такие соединения разрушают с помощью сильных окислителей (озон, бихромат, перманганат [1]) либо осуществляют их гетерогенно-каталитическое разложение в азотнокислых средах [2]. Каталитическая технология выгодно отличается тем, что, как правило, не требует дополнительных реагентов.

Наиболее удобным и надежным методом удаления щавелевой кислоты из азотнокислых растворов является её разложение на твердофазных платиновых катализаторах [3]. Однако ввиду дороговизны и дефицита платины процесс каталитического разложения $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ не нашел широкого применения.

В нашей работе исследовалась возможность снижения содержания платины в катализаторах реакции разложения $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ путём создания сплавов на её основе. В качестве второго компонента сплава был выбран рутений, устойчивый в растворах азотной кислоты и более доступный, чем Pt.

Синтез платиново-рутениевых катализаторов проводился стандартным методом пропитки инертного носителя – силикагеля – растворами RuCl_3 и H_2PtCl_6 с последующим восстановлением активных компонентов до металлов в токе аргоно-водородной смеси при 400°C . Общее содержание металлов в биметаллических катализаторах составляло 5% масс.

Образование платиново-рутениевых сплавов в полученных образцах катализаторов было подтверждено методами порошкового рентгенофазового анализа и абсорбционной рентгеновской спектроскопии [4]. При этом в биметаллических катализаторах обнаружен эффект сильного электронного взаимодействия Pt и Ru, заключающийся в смещении электронной плотности с атомов платины на атомы рутения.

Предварительные испытания двух рутениевых катализаторов 5% масс. Ru/SiO₂, различающихся средним размером кристаллитов Ru, продемонстрировали их относительно низкую эффективность в реакции каталитического разложения $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в азотнокислых средах (Рис. 1).

Однако каталитическое разложение щавелевой кислоты в растворах HNO_3 в присутствии 5% масс. платиново-рутениевых катализаторов с определенным отношением Pt:Ru в металлической фазе протекает быстрее, чем на 5% масс. Pt/SiO₂ (Рис. 2).

Эффект увеличения активности биметаллических катализаторов в исследованной реакции, обусловленный формированием сплава платины и рутения определенного состава, позволяет снизить содержание ценного компонента (Pt) в Pt-Ru катализаторах при сохранении (или увеличении) их активности.

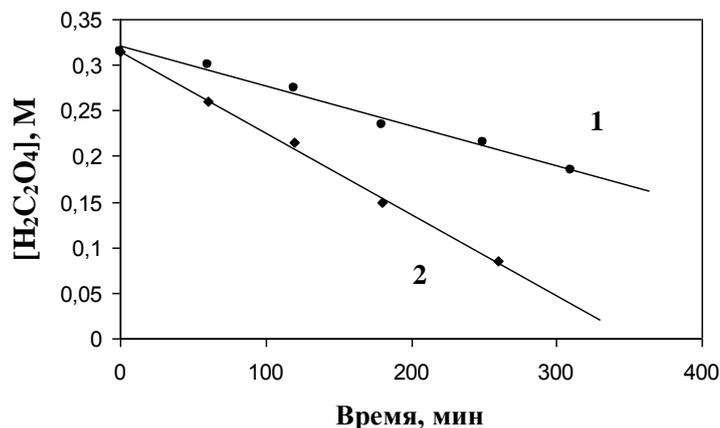


Рис. 1. Кинетические кривые каталитического разложения щавелевой кислоты в азотнокислом растворе в присутствии рутениевых катализаторов. $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0.32$ моль/л; $[\text{HNO}_3] = 2.5$ моль/л; $t = 80^\circ\text{C}$; 0.1 г/мл 5% масс. Ru/SiO₂ со средним размером частиц Ru: 1 – 10.5 нм, 2 – 4.4 нм

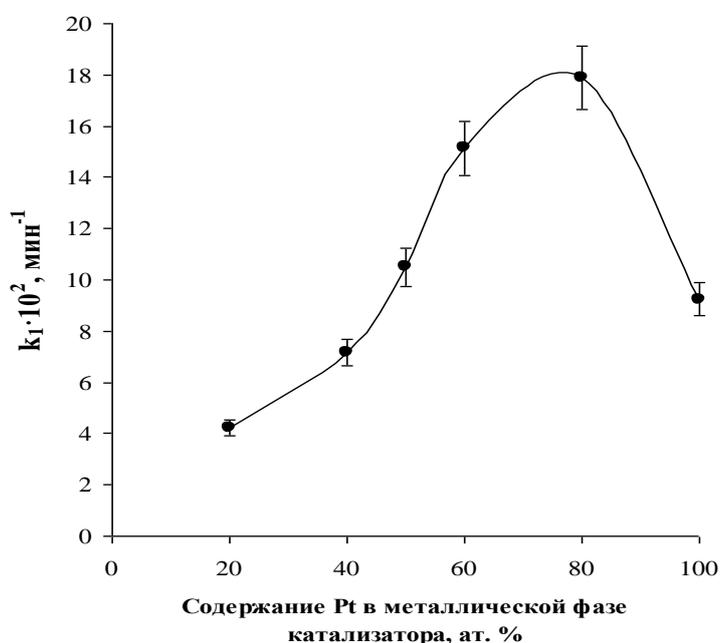


Рис. 2. Влияние соотношения Pt:Ru в платиново-рутениевых катализаторах на скорость каталитического разложения щавелевой кислоты в азотнокислом растворе. $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4] = 0.32$ моль/л; $[\text{HNO}_3] = 2.5$ моль/л; $t = 60^\circ\text{C}$; 0.05 г/мл 5% масс. (Pt-Ru)/SiO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 10-03-00369)

Литература:

1. J.L. Jenkins, N.J. Keen, A.G. Wain. Extractive and Physical Metallurgy of Plutonium and its Alloys. Interscience Publ., New York, 1960, p. 25.
2. А.В. Ананьев, И.Г. Тананаев, В.П. Шилов // Усп. химии, 2005, т. 74, № 11, с. 1132-1155.
3. Н.Н. Крот, В.П. Шилов, В.И. Дзюбенко и др. // Радиохимия, 1994, т. 36, №1, с. 19-24.
4. S. Alayoglu, P. Zavalij, B. Eichhorn et al. // ACS Nano, 2009, Vol. 3, No. 10, p. 3127–3137.

**СИНТЕЗ И СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДВУХ НОВЫХ
КАЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СЕЛЕНАТОВ УРАНИЛА
 $K[C_{12}H_{24}O_6](H_2O)[(UO_2)(SeO_4)(NO_3)]$ И $K[C_{10}H_{20}O_5][(UO_2)(SeO_4)(HSeO_4)(H_2O)]$**

Тюменцева О.С.¹, Гуржий В.В.², Кривовичев С.В.², Тананаев И.Г.¹

¹ - Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт Физической химии и Электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской Академии Наук, Москва, Россия

² - Санкт-Петербургский Государственный Университет, геологический факультет, Санкт-Петербург, Россия, E-mail: circumstance-01@mail.ru

Проблема безопасного захоронения отходов радиохимических производств ядерного топливного цикла является одной из наиболее актуальных задач радиохимии.

Основопологающим этапом безопасного с экологической точки зрения обращения с радиоактивными отходами (РАО) является их кондиционирование и перевод в нерастворимую матричную форму с целью последующего захоронения.

Включение РАО в нерастворимые кристаллические матрицы – многообещающий подход для изолирования радиоактивных отходов из биосферы [1-5,6].

Радиоактивные отходы мультикомпонентны, поэтому кристаллические структуры, в состав которых входят различные катионы и анионы, считаются наиболее подходящими для такой цели. Для создания кристаллических матриц необходимо расширять фундаментальные знания о кристаллохимии координационных соединений актинидов.

В 2005 г. появились первые данные о способности слоев актинидных соединений искривляться, образуя наноструктурные соединения, такие как нанотубулены и наносферы [3-4,6-9].

В настоящее время получены структуры трех уранилселенатных нанотубуленов [10,11], но механизм их образования пока не установлен. В кристаллическую структуру двух синтезированных уранилселенатных нанотубуленов входят катионы калия. Предполагалось, что геометрические параметры, необходимые для формирования нанотубуленов, обеспечиваются размерами K^+ , и что катионы калия, возможно, играют особую роль в формировании кристаллической структуры тубулярных уранилселенатов [12,13]. Для проверки этой гипотезы была поставлена серия экспериментов по получению калийсодержащих уранилселенатов.

В данной работе сообщается о синтезе и результатах исследования кристаллических структур двух новых селенатов уранила – $K[C_{12}H_{24}O_6](H_2O)[(UO_2)(SeO_4)(NO_3)]$ (**1**) и $K[C_{10}H_{20}O_5][(UO_2)(SeO_4)(HSeO_4)(H_2O)]$ (**2**).

Монокристаллы соединения **1** получены методом испарения при комнатной температуре из водного раствора, содержащего нитрат уранила, нитрат калия, 18-краун-6 эфир, селеновую кислоту и дистиллированную воду с соотношением исходных реагентов, взятых в пропорциях $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : KNO_3 : 18-Crown-6 : H_2SeO_4 : H_2O = 0.05 \text{ г} : 0.005 \text{ г} : 0.008 \text{ г} : 0.06 \text{ мл} : 5 \text{ мл}$.

Монокристаллы соединения **2** получены методом испарения при комнатной температуре из водного раствора, содержащего нитрат уранила, оксалат калия, 15-краун-5 эфир, селеновую кислоту и дистиллированную воду с соотношением исходных реагентов $UO_2(NO_3)_2 : K_2C_2O_4 : C_{10}H_{20}O_5 : H_2SeO_4 : H_2O = 0.2 \text{ г} : 0.096 \text{ г} : 0.1 \text{ мл} : 0.6 \text{ мл} : 2 \text{ мл}$.

Тщательно перемешанные до полной гомогенизации растворы оставляли при комнатной температуре до образования кристаллов. Пригодные для рентгеноструктурного анализа желто-зеленые кристаллы соединений **1** и **2** сформировались через 3 и 5 суток, соответственно, после начала синтеза. Отобранные для рентгеноструктурного анализа монокристаллы помещались в дифрактометр Bruker, оснащённый детектором типа APX II CCD.

Параметры элементарной ячейки соединения **1** определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 21299 рефлексов с 2θ в пределах $3.22-60.00^\circ$. Ячейка имеет моноклинную симметрию и параметры: $a = 7.2404(2) \text{ \AA}$, $b = 21.2024(7) \text{ \AA}$, $c =$

15.7322(5) Å, $\beta = 91.5810(10)^\circ$, $V = 2414.19(13) \text{ \AA}^3$. Законы погасания и статистика распределения рефлексов определили пространственную группу $P2_1/c$. Поправка на поглощение введена с учетом экспериментально определенной и оптимизированной формы кристалла. Структура решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.0233$ ($wR_2 = 0.0416$) для 5524 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$.

Параметры элементарной ячейки соединения **2** определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 23398 рефлексов с 2θ в пределах $4.06\text{--}55.00^\circ$. Ячейка имеет ромбическую симметрию и параметры: $a = 15.386(3) \text{ \AA}$, $b = 10.771(2) \text{ \AA}$, $c = 13.239(3) \text{ \AA}$, $V = 2194.0(7) \text{ \AA}^3$. Законы погасания и статистика распределения рефлексов определили пространственную группу $Pnma$. Поправка на поглощение введена с учётом формы кристалла. Структура решена прямыми методами и уточнена до $R_1 = 0.0419$ ($wR_2 = 0.1128$) для 2047 рефлексов с $|F_o| \geq 4\sigma_F$.

Основу кристаллической структуры соединения **1** составляют уранилселенатные цепочечные комплексы анионов $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{NO}_3)]^-$, образованные объединением гексагональных бипирамид уранила вида $[\text{UO}_2\text{NO}_5]$ и селенатных тетраэдров вида $[\text{SeO}_4]$ через общие вершины. Уранилселенатные цепочки $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{NO}_3)]^-$ вытянуты в структуре соединения вдоль направления $[100]$ и уложены по принципу плотнейшей упаковки стержней. В каналах между слоями из уранилселенатных цепочек располагаются катионы калия, молекулы 18-краун-6 эфира $[\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_6]$ и воды.

Особенностью кристаллической структуры соединения **1** является координация ионов калия с неорганическими цепочками. Катион калия K^+ координирован восемью атомами кислорода длиной связи $\text{K}\text{--}\text{O} \sim 3 \text{ \AA}$. Шесть связей образованы с молекулой краун-эфира $[2.730(3)\text{--}2.820(3) \text{ \AA}]$, одна с молекулой воды из межслоевого пространства $[\text{K}(1)\text{--}\text{O}(10)=2.790(3) \text{ \AA}]$ и одна связь с концевым атомом кислорода нитратной группы, входящей в состав уранильной бипирамиды $[\text{K}(1)\text{--}\text{O}(9)=2.940(3) \text{ \AA}]$. Каждый катион калия координируется атомами кислорода одной соседней уранилселенатной цепочки и одной молекулы краун-эфира.

Основу кристаллической структуры соединения **2** составляют уранилселенатные цепочечные комплексы анионов $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{O})]^-$, образованные объединением пентагональных бипирамид уранила состава $[\text{UO}_6(\text{H}_2\text{O})]$ и селенатных тетраэдров вида $[\text{SeO}_4]$ через общие вершины. Уранилселенатные цепочки $[(\text{UO}_2)(\text{SeO}_4)(\text{HSeO}_4)(\text{H}_2\text{O})]^-$ вытянуты в структуре соединения вдоль направления $[010]$ и уложены по принципу плотнейшей упаковки стержней. В каналах между уранилселенатными цепочками располагаются молекулы 15-краун-5 эфира $[\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_5]$ и катионы калия.

Особенностью кристаллической структуры соединения **2** является координация ионов калия в межслоевом пространстве. Катион калия K^+ координирован одним апикальным атомом кислорода уранил-катиона $[\text{K}(1)\text{--}\text{O}(2)=2.817(9) \text{ \AA}]$, двумя концевыми атомами кислорода селенатных групп $[2.830(9) \text{ \AA}$ для $\text{O}(4)]$ и пятью атомами кислорода молекул краун-эфира $[2.731\text{--}3.018 \text{ \AA}]$. Каждый катион калия координируется с атомами кислорода одной соседней уранилселенатной цепочки и одной молекулы краун-эфира. В уранилселенатной цепочке каждая уранильная бипирамида связана с одним атомом калия.

В соединениях **1** и **2** соседние цепочки соединяются водородными связями молекул воды, расположенных в экваториальной плоскости уранил-ионов, с концевыми атомами кислорода селенатных групп соседних цепочек, образуя трехмерный комплекс.

В настоящее время продолжают исследования в области получения нанотрубуленов на основе урана и трансураниевых элементов. Полученные результаты показывают, что изолированные актинидсодержащие нанотрубки могут быть использованы в качестве матриц для иммобилизации урана, трансураниевых элементов и продуктов деления ядерного топлива [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 12-05-31344 мол_а.

Литература:

1. Burns P. C., Deely K. M., Skanthakumar S. Neptunium incorporation into uranyl compounds that form alteration products of spent nuclear fuel: Implications for geologic repository performance // *Radiochim. Acta*. 2004. V. 92. P. 151-159.
2. Burns P. C., Olson R. A., Finch R. J., Hancher J. M., Thibault Y. $\text{KNa}_3(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})_2(\text{H}_2\text{O})_4$, a new compound formed during vapor hydration of an actinide-bearing borosilicate waste glass // *Journal of Nuclear Materials*. 2000. V. 278. P. 290-300.
3. Krivovichev S. V., Kahlenberg V., Tananaev I. G., Kaindl R., Mersdorf E., Myasoedov B. F. Highly porous uranyl selenate nanotubules // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 1072-1073.
4. Krivovichev S. V., Kahlenberg V., Kaindl R., Mersdorf E., Tananaev I. G., Myasoedov B. F. Nanoscale tubules in uranyl selenates // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 1134-1136.
5. Locock A. J. and Burns P. C. Crystal structures of three framework alkali metal uranyl phosphate hydrates // *J. Solid St. Chem.* 2002. V. 167. P. 226-236.
6. Кривовичев С. В., Тананаев И. Г. Уран-оксидные нанотрубулены как возможные матрицы для иммобилизации радионуклидов // *Рос.хим. ж.* 2005. Т. 49. № 2. С. 115-118.
7. Burns P. C., Kubatko K.-A., Sigmon G., Fryer B. J., Gagnon J. E., Antonio M. R., Soderholm L. Actinyl peroxide nanospheres // *Ange. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 2135-2139.
8. Albrecht-Schmitt T. E. Actinide materials adopt curvature: nanotubules and nanospheres // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 4836-4838.
9. Burns P. C. From extended solids to nano-scale actinide clusters // *C. R. Chimie*. 2010. V. 13. P. 737-746.
10. Krivovichev S. V., Tananaev I. G., Kahlenberg V., Kaindl R., Myasoedov B. F. Synthesis, structure, and properties of inorganic nanotubes based on uranyl selenates // *Radiochemistry*. 2005. V. 47. No. 6. P. 525-536.
11. Alekseev E. V., Krivovichev S. V., Depmeier W. A crown ether as template for microporous and nanostructured uranium compounds // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 549-551.
12. Кривовичев С. В. Уран в нанотрубке // *Природа*. 2010. № 5. С. 11-17.
13. Kalmykov S. N., Denecke M. A. *Actinide Nanoparticle Research*. Germany :Springer : Heidelberg, 2011. 440 p.

МАГНИТНЫЕ ФАЗЫ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА ДЛЯ ЦЕМЕНТИРОВАНИЯ ЖРО С ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ОБРАБОТКОЙ В ВИХРЕВОМ СЛОЕ

Горбунова О.А.¹⁾, Федотов М.Н.²⁾, Коваленко Л.В.²⁾, Фолманис Г.Э.²⁾

¹⁾ ФГУП «РАДОН», г. Москва, E-mail: olg-gorbunova@yandex.ru

²⁾ ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, г. Москва, E-mail: mikle_fed@mail.ru

В ИМЕТ РАН разработаны способы получения наноразмерных материалов, одним из которых является экспериментально опробованный двухстадийный метод получения нанодисперсных магнитных фаз оксидов железа. Фазами оксида железа, обладающими магнитными свойствами, являются γ - Fe_2O_3 (маггемит) и Fe_3O_4 (магнетит). Для синтеза данных фаз необходимо восстановление гидроксида железа при температуре свыше 400°C . На первом этапе получают исходное сырье – гидроксид железа путем осаждения из раствора хлорида железа FeCl_3 при смешении с избытком водного раствора аммиака. В результате получается коллоидный раствор гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$, который в присутствии воды переходит в гидроокисел FeOOH . Приготовленный таким образом раствор фильтруется и промывается дистиллированной водой, чтобы избавиться от ионов хлора. Промытая суспензия сушится при температуре свыше 100°C . На втором этапе полученный исходный гидроокисел FeOOH восстанавливают активированным углем. Для этого высушенный порошок исходного гидроксида железа смешивают с измельченным активированным углем в определенной пропорции и нагревают до температуры около 550°C . В результате получается нанодисперсный порошок оксида железа со средним размером частиц порядка 50 нм. В составе нанопорошка присутствует смесь фаз оксидов железа: α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 и Fe_3O_4 . По результатам рентгеноструктурного анализа (рис. 1) отчетливо видны пики магнетита и гематита, причем пики магнетита (рис. 1 б) выражены наиболее ярко, что говорит о преобладании в смеси магнитной фазы Fe_3O_4 . Содержание гематита (рис. 1 в) в полученной смеси оксидов железа составляет не более 2%. Фаза маггемита (γ - Fe_2O_3) была выявлена при мессбауэровской спектроскопии, поскольку при рентгеноструктурном анализе фазы маггемита и магнетита имеют схожие пики. Из этого следует, что магнетит, представленный на рис. 1 а, представляет собой смесь магнитных фаз Fe_3O_4 и γ - Fe_2O_3 .

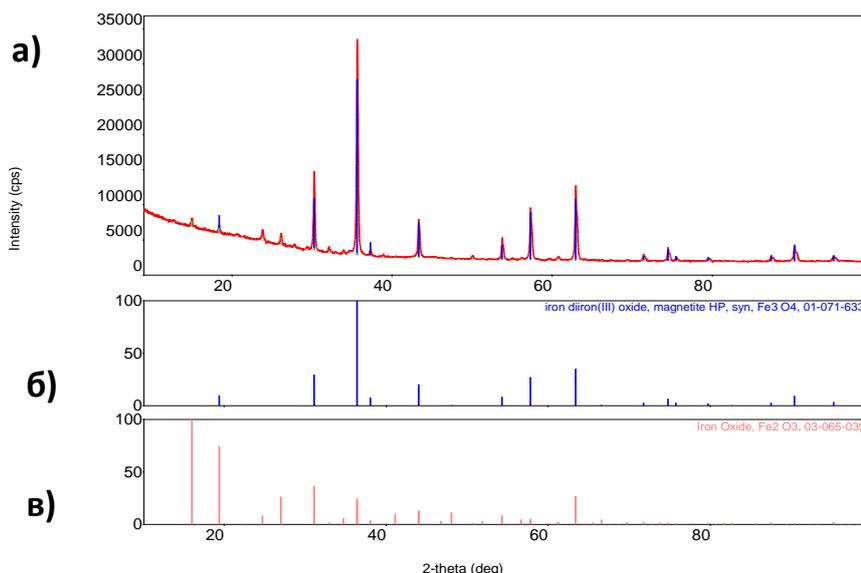


Рис. 1. Рентгенограммы нанопорошков оксидов железа: а- смесь фаз α - Fe_2O_3 , γ - Fe_2O_3 и Fe_3O_4 ; б- магнитная фаза магнетита Fe_3O_4 ; в- фаза гематита α - Fe_2O_3

Полученные ферромагнитные наночастицы оксидов железа используют для иммобилизации жидких радиоактивных отходов низкой и средней активности (ЖРО) посредством цементирования.

Борсодержащие ЖРО с низкими значениями pH не поддаются цементированию без щелочных добавок, нейтрализующих кислые формы боратных соединений. Введение щелочных добавок увеличивает объем конечного цементного компаунда, отправляемого на окончательное захоронение, в 3-5 раз, что повышает финансовые и эксплуатационные затраты. В ФГУП «РАДОН» установлено, что возможно ускорение твердения и получение цементного компаунда с регламентированной прочностью и надежной фиксацией радионуклидов не только благодаря химическому регулированию pH ЖРО щелочными добавками, но и с помощью электромагнитного регулирования ионных форм боратов [1-3], в значительной степени зависящих в водном растворе от pH [4-6].

Обнаружено, что при использовании полученных магнитных фаз нанопорошков $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 в качестве ферромагнитных частиц, создающих вихревой слой при электромагнитной обработке борсодержащих ЖРО, ИК-спектры борсодержащих ЖРО до и после обработки различаются (рис. 2), что свидетельствует об изменении форм соединений бора, то есть о возможности регулировать свойства цементных компаундов на основе борсодержащих ЖРО.

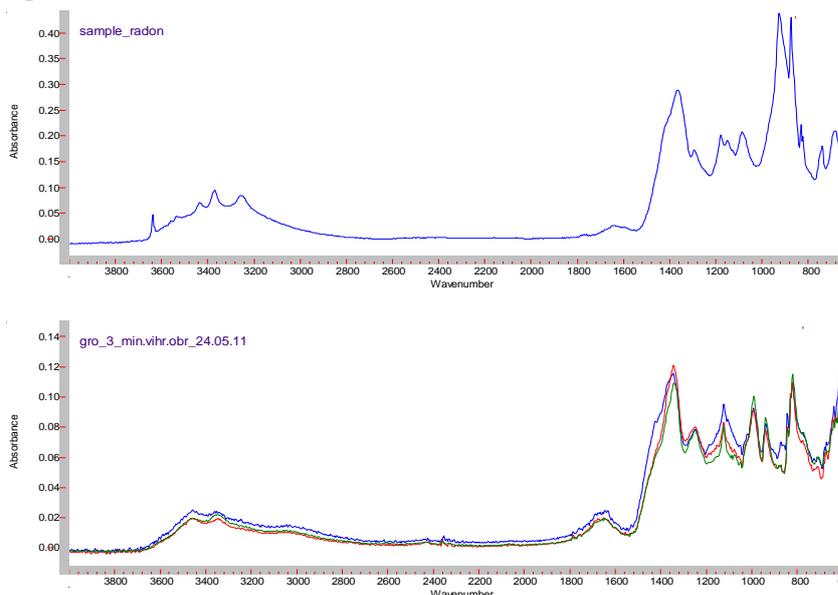


Рис. 2. Инфракрасные спектры проб борсодержащих ЖРО: а- до обработки; б- наложение ИК-спектров после 30,60,180-секундной электромагнитной обработки с ферромагнитными нанопорошками $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4

Электромагнитное воздействие в вихревом поле ферромагнитных частиц направлено на жидкую фазу цементного раствора на основе борсодержащих ЖРО. За счет электромагнитного воздействия при диссоциации водородных связей кристаллогидратов и характерных для бора связей (В-О-В), магнитной и электрохимической активации воды [7-9] возможно изменение кристаллических фаз (плоская циклическая структура, каркасная структура, полибораты) и значений pH растворов.

Из данных, приведенных на рис. 2, следует, что после электромагнитной обработки в вихревом слое исчезли пики 3640 см^{-1} и 920 см^{-1} . Колебание 3640 см^{-1} соответствует валентному колебанию свободной одиночной (концевой) связи -О-Н, а колебания 920 см^{-1} соответствуют деформационному колебанию -А-О-Н (где А – атом бора). Кроме того, изменились пики в диапазоне от 1450 см^{-1} до 750 см^{-1} , отражающие состояние связей атомов бора. Таким образом, в ходе электромагнитной обработки ЖРО исчезла свободная (концевая) -О-Н связь, произошло, по крайней мере, частичное разрушение кристаллогидратов. Возможно, диссоциация связи обуславливала кислую среду борсодержащих ЖРО и, как следствие, медленное твердение цементных растворов на основе ЖРО такого состава.

Изменение химических связей, влияющее на рН среды, под действием электромагнитной обработки в вихревом слое магнитных фаз нанопорошков оксидов железа подтверждается достоверным изменением у раствора ортобората натрия значений рН и удельной электропроводности, а также получением цементных компаундов на основе борсодержащих ЖРО (табл. 1).

Таблица 1 - Влияние электромагнитной обработки на рН и удельную электропроводность растворов имитаторов борсодержащих ЖРО

Состав имитатора ЖРО	Наличие электромагнитной обработки с нанопорошками оксидов железа	рН растворов боратов	Удельная электропроводность растворов боратов, мСм·м ⁻¹	Прочность на сжатие на 7 сутки цементных компаундов на основе растворов боратов, МПа
метаборат-ион	-	11,2 ^{±0,1}	5480	3,2
	+		5430	3,6
тетраборат-ион	-	9,7 ^{±0,1}	2610	2,1
	+		2595	2,8
ортоборат-ион	-	3,7 ^{±0,1}	10,6	не затвердели
	+	5,1 ^{±0,1}	120,9	2,5

Литература:

1. Варлаков А.П., Горбунова О.А., Фёдорова О.В., Баринов А.С. Исследование регламентированных свойств конечного продукта, приготовленного на основе ЖРО АЭС ВВЭР на установке с вихревым смесителем // Охрана окружающей среды и обращение с РАО научно-промышленных центров: Итоги научной деятельности ГУП МосНПО «Радон» за 2002г., вып. 10, т.1.– М.: Радон-Пресс, 2003. - С. 62-66.
2. Горбунова О.А., Камаева Т.С., Васильев Е.В. Использование наночастиц оксидов железа при цементировании жидких радиоактивных отходов с вихревой электромагнитной обработкой // Вестник Московского государственного строительного университета, №5, 2011 г. – С.208–213.
3. Горбунова О.А., Камаева Т.С. Физические и химические способы регулирования свойств цементных компаундов с борсодержащими жидкими радиоактивными отходами // Физика и химия обработки материалов, 2013, №1.- с. 69-76.
4. Валяшко М.Г., Годе Г.К. О связи формы выделения боратов из растворов с величиной их рН // Журнал структурной химии, 1960, Т. V, Вып. 6.- С. 1316-1328.
5. Валяшко М.Г., Власова Е.В. К вопросу о состоянии бора в водных растворах (по данным инфракрасной спектроскопии) // Геохимия, 1966, № 7.- С. 818-831.
6. Бораты и боратные системы: сборник статей /Латвийский государственный университет им. П.Стучки.- Рига: Зинатне, 1978.- С. 48-59, 93-146.
7. Логвиненко Д.Д., Шеляков О.П. Интенсификация технологических процессов испытания в аппаратах с вихревым слоем.- Киев: Изд. «Техніка», 1976.-144 с.
8. Ривин В.Э. Магнитная обработка жидкостных потоков: обзор /ЦНИИЭнефтехим.- М.,1997.-56 с.
9. Ерофеев В.Т., Митина Е.А., Матвиевский А.А. и др. Композиционные материалы на активированной воде затворения // Строительные материалы, 2007, № 11.- с. 2-3.

СОСТОЯНИЕ «ИСТОРИЧЕСКИХ» ХРАНИЛИЩ РАО И ОРГАНИЗАЦИЯ ГЕОЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Хахунова М.М., Горбунова О.А.

ФГУП «РАДОН», г. Москва, E-mail: olg-gorbunova@yandex.ru

На первых этапах строительства полигона хранение низко- и среднеактивных отходов (НАО и САО) проводилось в траншейных хранилищах, которые впоследствии значительно усовершенствовались. По принятой технологии хранения твердые РАО складировались и цементировались послойно, затворение портландцемента производилось жидкими радиоактивными отходами, содержащими в основном нитраты. При таком варианте долговременного хранения естественные и технические барьеры, в том числе цементная матрица и заключенные в нее РАО, под воздействием природных и техногенных факторов разрушались, проникновение атмосферных осадков внутрь хранилищ приводило к деградации материалов инженерных барьеров и выщелачиванию радионуклидов.

В конце 90-х годов прошлого столетия на полигоне хранения РАО была пробурена сеть геомониторинговых скважин, часть из которых прошла через массив цементированных радиоактивных отходов. С помощью специально разработанной конструкции, обеспечивающей безопасность и нераспространение радионуклидов, некоторые скважины бурились ниже основания хранилищ. Сеть скважин позволила впервые изучить состояние РАО в натуральных условиях. Керновый материал и сами скважины стали объектами геомониторинговых исследований: геологических, гидрогеологических, гидрохимических, геофизических, геотермических, радиохимических, физико-химических, микроструктурных, микробиологических.

Геологические исследования заключались в изучении полученного в процессе бурения в приконтурной зоне кернового материала техногенных грунтов (обваловки хранилища), заполняющих полости пазух между бортами строительного котлована и стенками емкости. На основе полученных геологических данных выделены приконтурные зоны вокруг исследуемых хранилищ РАО, на 2-6 м превышающие размеры хранилищ. Установлено, что приконтурные зоны выступают водосборниками атмосферных осадков и аккумуляторами радионуклидов, выносимых из хранилищ при водообмене. За пределами приконтурных зон вмещающие породы практически не нарушены и находятся в естественном состоянии.

При изучении гидродинамического режима в хранилищах и приконтурных зонах, проницаемости массива цементированных отходов и грунтов приконтурных зон установлено [1], что интенсивная застройка инженерно-технических поверхностных сооружений привела к нарушению сложившихся природных условий и способствовала увеличению фильтрации поверхностных вод, снижению транспирации и испарения, накоплению влаги в грунтах зоны аэрации. В результате сформировался техногенный водоносный горизонт «верховодка», который наиболее подвержен риску радиоактивного загрязнения. Уровень «верховодки» может подниматься практически до поверхности, а внизу сообщается с водами московского надморенного горизонта. В большинстве своем эти воды непосредственно контактируют со стенками хранилищ РАО и могут фильтроваться в них, что подтверждается наблюдениями в технологических скважинах. Систематические замеры уровня грунтовых вод, проводимые согласно разработанному регламенту геомониторинга один раз в месяц во всех скважинах, позволили установить сезонную закономерность. Так, уровни воды в технологических скважинах, за исключением весенних месяцев, почти всегда выше уровней воды в скважинах приконтурной зоны. Весной уровни в приконтурной зоне резко повышаются, что приводит к поступлению грунтовых вод в хранилища. В остальное время года уровни в хранилище выше, чем в наблюдательных скважинах приконтурной зоны. Таким образом, хранилище является источником питания грунтовых вод приконтурной зоны, и данный

гидродинамический режим грунтовых вод создает потенциальные условия для миграции радионуклидов из хранилищ в приконтурную зону. Определение проницаемости (коэффициента фильтрации) грунтов проводилось на всю вскрытую скважинами мощность пород. В результате опытных наливов в скважины был определен усредненный коэффициент фильтрации для радиоактивных отходов 5-10 м/сут, для техногенных грунтов приконтурных зон 0,3-0,5 м/сут, для массива пород в естественном состоянии около 0,1 м/сут.

Гидрохимические исследования, заключающиеся в замерах рН, подтвердили, что увеличение рН вод связано с повышенной интенсивностью разрушения цементного материала хранилищ растворением щелочи кальция и, следовательно, снижением фиксации радионуклидов в цементной матрице. Установлена [1] прямая корреляция между величиной рН и активностью мигрирующих в грунтовые воды из хранилищ радионуклидов, особенно трития. По разработанному регламенту геомониторинга отбор проб воды для гидрохимического и радиометрического анализов проводится не реже одного раза в квартал, в соответствии с климатическими и технологическими ситуациями. Высокий рН воды в приконтурной зоне является основанием для принятия конкретных мер по восстановлению целостности хранилища РАО.

В соответствии с регламентом геомониторинга во всех скважинах один раз в год одновременно проводится гамма-картаж с фиксацией мощности экспозиционной дозы (МЭД) радиоактивного излучения. По обобщенным графическим данным геофизических исследований в наблюдательных скважинах приконтурных зон определены интервалы с повышенной гамма-активностью. Установлено, что в технологических скважинах наблюдается значительное увеличение радиоактивности с глубиной: МЭД до глубины 1,5 м на порядок меньше, чем значения ниже этой глубины. Разница в величине МЭД объясняется значительным выносом радионуклидов из верхней зоны массива РАО.

Для приповерхностных хранилищ, расположенных в зоне значительных колебаний температур с многократным промерзанием-оттаиванием в демисезонный период исключительное значение имеют исследования температурного режима в скважинах как в теле хранилищ РАО, так и в массиве вмещающих пород. Установлено, что в летний период толща отходов находится в поле положительных температур и перепад по глубине составляет 2- 12⁰ С. В зимний период изотерма 0⁰ С опускается до глубины 1 м, ниже наблюдаются поля положительных температур с перепадом 5⁰ - 8⁰ С. Согласно полученным данным, в зимнее время происходит промерзание хранилища до глубины около 1 м, в остальное время года, начиная с марта, толща отходов находится в поле положительных температур. Таким образом, данные геотермического каротажа согласуются с данными состояния массива цементированных РАО и подтверждают образовавшееся в ходе хранения зонирование массива РАО. В грунтах приконтурной зоны распределение температурного поля в течение года аналогично распределению в толще массива РАО. Радиохимическими исследованиями в ходе геомониторинга определяется суммарная активность радионуклидов, уточняется изотопный состав.

При выявлении выхода радионуклидов в приконтурные зоны хранилищ исследованы границы их миграции, как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях. Для оценки параметров нисходящей вертикальной миграции радионуклидов из хранилищ использовались данные технологических скважин, пройденных ниже днищ хранилищ. Результаты геомониторинга показывают, что глубина вертикального проникновения радионуклидов из зоны хранения отвержденных отходов составляет 0,9-2,5 м независимо от возраста хранилищ. На основании этих данных проведено моделирование миграции радионуклидов в моренные суглинки для решения прогнозной задачи радионуклидного загрязнения сантон-альбского промышленного водоносного горизонта, залегающего на глубине 60-65 м. Параметры миграции задавались в виде диапазона наиболее вероятных значений коэффициента распределения K_d , эффективной пористости n_e , неоднородности δ_1 , коэффициента фильтрации K_f , и периода полураспада радионуклидов. Для выявления чувствительности миграционной модели к

изменению указанных параметров было проанализировано 29 вариантов задачи распространения радиоактивного загрязнения под дном хранилища за период 55 лет. Два варианта модели совпали с фактическими результатами по скважинам в пределах погрешности анализа. Прогноз изменения концентраций ^{137}Cs с периодом полураспада $t_{1/2}=30$ лет по совпавшим вариантам свидетельствует о наступлении стабилизации роста концентраций загрязнения через 50 лет на глубине 0,5 м под дном хранилища. Далее, по одному из вариантов через 150 лет концентрация загрязнений стабилизируется на глубине 3,5 - 4,0 м на уровне вмешательства по ^{137}Cs . По второму варианту концентрация загрязнений на уровне вмешательства достигает глубины 5,0 м, хотя и здесь стабилизация роста загрязнений наступает через 150-200 лет. Для несорбируемого радионуклида ^3H стабилизация роста концентраций происходит раньше: через 20 лет по первому варианту на глубине 0,5-1 м, и через 100 лет на глубине 10-12 м по второму. После стабилизации граница загрязнения по ^3H со значением, равным уровню вмешательства, не превысит расстояния 20 м от дна хранилища. Результаты выполненного моделирования показали, что загрязнение верхнемелового сантон-альбского водоносного горизонта потенциально возможной вертикальной миграцией радионуклидов из хранилищ представляется маловероятным [2].

Значительную роль в снижении безопасности хранилищ РАО после 40-летней эксплуатации играют физико-химические процессы, происходящие при наличии увлажненности, соответствующих рН и температур как в массиве кондиционированных РАО, так и в инженерных барьерах хранилищ приконтурной зоны, и во вмещающей геологической среде. В скважинах, пройденных в массиве цементированных радиоактивных отходов, керновый материал был представлен различной степени прочности цементной матрицей, включающими древесные обломки, ветошь, куски пластика, резины, битума, металлические включения. Анализ кусковатости керового материала позволил выделить зоны в массиве радиоактивных отходов: верхняя до глубины 1,5-1,7 м отличается высокой степенью нарушенности цементной матрицы; ниже 1,7 м наблюдались монолитные участки.

Сопоставление результатов физико-механических, микроструктурных и микробиологических анализов свойств керна, полученного из технологических скважин массива цементированных РАО в возрасте хранения более 40 лет, показывает [3], что исследуемый материал отличается высокой пористостью, низкой прочностью при сжатии и высокой скоростью выщелачивания радионуклидов (табл. 1).

Таблица 1. – Основные иммобилизационные свойства цементной матрицы с РАО приповерхностного хранилища 1960-х годов консервации (ёмк.3-4, 7-8, отбор 1999-2000 г)

Интервал отбора керового материала из скважин, м	Прочность на сжатие, МПа	Скорость выщелачивания ^{137}Cs на 28 сутки пребывания в воде, г/см ² ·сут
0,1-1,0	5,7 - 23,9	$(1,61 - 2,4) \cdot 10^{-3}$
1,0-2,5	3,9 - 13,0	$(1,98 - 3,2) \cdot 10^{-3}$
2,5-3,8	2,3 - 10,2	$6,6 \cdot 10^{-3} - 7,4 \cdot 10^{-4}$
3,8-6,5	1,3 - 3,5	$5,8 \cdot 10^{-4} - 7,9 \cdot 10^{-5}$
6,5-8,0	0,3 - 1,4	$(1,06 - 5,2) \cdot 10^{-2}$

Установлено, что при длительном хранении РАО создаются благоприятные условия для развития активных микробиологических процессов [4]. Воздействие экзогенных микроорганизмов, обитающих не только в подземных водах, но и в зоне аэрации, прежде всего, сказывается на состоянии материалов инженерных барьеров. Кроме того, компонентами РАО являются наиболее хорошо усваиваемые микроорганизмами нитраты, сульфаты, технические отработанные масла, фрагменты целлюлозы, битума, пластика. Доказано, что под действием кислых метаболитов и газов (сероводород, углекислый газ, низкомолекулярные органические кислоты, азот), выделяемых в процессе жизнедеятельности эндогенными микроорганизмами внутри хранилища с

цементированными отходами, цементная матрица разрушается, хотя и несколько более медленными темпами, чем под действием сезонных перепадов температур. Микробиологический и температурный фактор деструкции усиливают друг друга. Способность микроорганизмов сорбировать тяжелые металлы и радионуклиды или образовывать с ними растворимые в воде устойчивые комплексы повышает миграцию радионуклидов.

Результаты исследований послужили основанием для разработки различных упрочняющих, сорбирующих и биоцидных добавок в цементный раствор, отверждающий РАО, и проведение в 2000-2007 годах инженерно-технических мероприятий по снижению проницаемости толщи отходов и грунтов приконтурной зоны и укреплению железобетонных коробов хранилищ: повторное омоноличивание цементными растворами с добавками и создание многофункциональных покрытий [5]. В настоящее время данные геомониторинга показывают, что в хранилищах уровень грунтовых вод практически достиг его днища, в течение всего года массив РАО находится в поле положительных температур [6].

Таким образом, организация геомониторинга на полигоне длительного хранения РАО позволяет получить достоверную оценку состояния массива РАО, приконтурных зон и вмещающих пород, фактические размеры загрязнения радионуклидами почв и грунтовых вод в районе хранилищ и закономерности миграции радионуклидов в водоносных горизонтах. Полученные данные являются основой для обоснования безопасности эксплуатации хранилищ РАО и разработки инженерных мероприятий по продлению срока службы полигона долговременного хранения.

Литература:

1. Прозоров Л.Б., Хахунова М.М. Исследования гидрохимической зональности при оценке геоэкологической безопасности хранилищ РАО приповерхностного типа // Радиохимия, 2009, №4. - С. 375-378.
2. Прозоров Л.Б., Хахунова М.М. Прогнозирование вертикальной миграции радионуклидов из хранилищ РАО приповерхностного типа // Вестник МГСУ, № 1. 2010. - С. 267-269.
3. Горбунова О.А., Баринов А.С. Микробиологическая оценка состояния цементных компаундов с радиоактивными отходами после длительного хранения в приповерхностных хранилищах // Радиохимия, 2012, т. 54, № 2.- С. 182-187.
4. Горбунова О.А. Влияние микробиологической деструкции цементной матрицы на безопасность длительного хранения кондиционированных радиоактивных отходов // Физика и химия обработки материалов, 2011, № 4. – С. 98-106.
5. Баринов А.С., Веселов Е.И., Прозоров Л.Б., Флит В.Ю. Восстановление герметичности «исторических» хранилищ // Безопасность окружающей среды, № 2, 2006.- С.38-41.
6. Прозоров Л.Б., Хахунова М.М. Разработка методики проведения геомониторинга на полигоне хранения РАО // IV Росс.молод. школа по радиохимии и ядерным технологиям, г. Озерск, 6-10 сентября 2010 г. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО Маяк», 2010. – С.192.

МИКРОВОЛНОВОЙ МЕТОД ВСКРЫТИЯ ТВЕРДЫХ ПРОБ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАДИОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Хахунова М.М.

ФГУП «РАДОН», г. Москва, E-mail: mmhahunova@mail.ru

Для определения радионуклидов, особенно в технологических пробах, необходима трудоемкая многостадийная пробоподготовка. Это самая длительная часть радиохимического анализа, требующая аккуратности и постоянного внимания, в то время как процесс самого анализа занимает 5-7 % времени от продолжительности исследований. Основным недостатком «классического» метода пробоподготовки является длительность, связанная с проведением большого числа операций, что может привести к значительным ошибкам при измерениях.

В качестве наиболее прогрессивного способа разложения проб известен микроволновый метод [1-3]. Механизм взаимодействия микроволнового излучения с веществом заключается в поглощении последним энергии электромагнитного излучения и рассеянии ее в виде тепла по всей массе вещества. Выбор метода микроволнового разложения обусловлен следующими характеристиками: полнота разложения подлежащих анализу проб, минимальная навеска (0,01-0,1 г) пробы, вскрытие одновременно до девяти разнообразных образцов-проб. Микроволновый метод обладает рядом преимуществ: значительная простота и экономичность, достижение высоких температур за короткое время, нет потери летучих элементов, уменьшается расход кислот из-за отсутствия испарения.

Несмотря на более чем 10-летнюю известность, применение микроволнового метода в радиохимических технологиях носит единичный характер [4-6]. Пробоподготовка технологических проб как сажа, зола, компаунды, иммобилизирующие радионуклиды после высокотемпературных методов кондиционирования, вообще не производилась.

Внедрение микроволнового метода в практику аналитического контроля предприятий по обращению с РАО позволит упростить схему пробоподготовки, повысить воспроизводимость измерений, экономичность и производительность, снизить продолжительность радиационно опасных стадий анализа.

Проведено сравнительное исследование микроволнового и «классического» кислотного разложения при подготовке твердых проб к радиохимическому анализу. Для разработки методики микроволнового метода вскрытия твердых технологических проб, содержащих радионуклиды, решали следующие задачи:

- подбор состава растворов для полного кислотного разложения технологических проб;
- исследование температурно-временных режимов микроволнового разложения проб, обеспечивающих полное переведение в раствор всех определяемых радионуклидов.

Объектом исследования был зольный остаток от сжигания твердых радиоактивных отходов. Зольный остаток образуется при сжигании на установке «Факел» с колосниковыми решетками при 900⁰С, не является кондиционированным продуктом переработки, представляет собой гетерогенный по морфологии и гранулометрии, радиационно опасный пылящий материал, концентрирующий в себе до 98% радионуклидов сжигаемых радиоактивных отходов. Для технологий дальнейшего кондиционирования необходимо установление его радионуклидного состава.

При разработке микроволнового способа вскрытия проб применяли кислотное разложение с использованием микроволновой системы ETHOS PLUS High Performance Microwave Labstation («Milestone», Италия) с 10 автоклавами HPR – 1000/10S (тефлоновые реакционные камеры, внутренний объем 100 мл, рабочее давление 100 бар=1.450 psi =69кПа, температура до 240⁰С, мощность до 1000W). Автоклав для контроля температуры оснащен оптоволоконным датчиком АТС-400.

Интенсификация разложения проб под действием микроволнового излучения обуславливается:

- 1- быстротой и равномерностью нагрева реакционной смеси,
- 2- превышением температуры кипения при повышенном давлении в системе,
- 3- нагревом растворителя в закрытых порах образца,
- 4- селективным нагревом компонентов гетерогенных систем,
- 5- разрушением образца при высоком давлении.

Сравнивали результаты пробоподготовки зольного остатка (табл.1) по трем методикам:

1– *классическая методика* пробоподготовки: приготовление кислых вытяжек, разложение на песочной бане, фильтрование; затем экстрагирование и определение радионуклидов.

2 – *по инструкции к системе ETHOS PLUS*: к сухим навескам твердых проб добавляли указанные концентрированные кислоты. Затем собирали автоклав, устанавливали программу кислотного разложения, предложенную в инструкции к системе ETHOS PLUS; далее проводили экстрагирование и определение радионуклидов.

3 – подобранная *опытным путем* методика: к сухим навескам твердых проб добавляли концентрированные кислоты подобранные опытным путем. Затем собирали автоклав, устанавливали подобранную опытным путем программу кислотного разложения, варьируя объем кислот, количество и продолжительность этапов; далее проводили экстрагирование и определение радионуклидов.

Таблица 1. - Сравнительный анализ методов вскрытия твердых проб зольного остатка от сжигания радиоактивных отходов

Навеска, г	Этапы	Объем кислот, мл	Кислоты	Повторы, ед.	Время разложения, мин	Комментарии
1.Стандартное кислотное разложение пробы в открытых сосудах						
0,5	1	5	HF _{конц.}	5-7	2-5 дней	метод продолжительный по времени, используется большой объем кислот
		0,5	HClO ₄ конц.			
	2	5	HNO ₃ конц.	2	40	
	3	50	1:1 HNO ₃	3	2-3 часа	
2. Микроволновое разложение в соответствии с инструкцией ETHOS						
0,1	1	3	HCl _{конц.}	1	20	проба не растворяется полностью; разложение протекает в 2 этапа из-за необходимости вскрывать автоклав, находящийся под избыточным давлением паров кислот
		1	HNO ₃ конц.			
		<i>охлаждение</i>			25	
	2	HF _{конц.}	1	20		
	2	<i>охлаждение</i>			25	
3. Микроволновое разложение; методика подобрана опытным путем						
0,1	1	4	HNO ₃ конц.	1	40	разложение протекает в 1 этап, используется небольшой объем кислот
		4	HCl _{конц.}			
		1	HF _{конц.}			
		<i>охлаждение</i>			25	

Установлено, что в 1-ом и 2-ом вариантах из проб в раствор переходят только подвижные кислоторастворимые формы. Наблюдается воспроизводимость операций. Полный переход из твердой фазы в жидкую не происходит, что снижает точность анализа.

Разработанная методика (3 вариант), апробированная на десяти пробах, позволяет сократить количество реактивов в 20 раз, массу навески в 5 раз, повысить точность измерений за счет полного перехода радионуклидов из твердой фазы в жидкую, сократить процесс пробоподготовки с нескольких суток до 1 часа.

Литература:

1. Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика / Пер. с англ. под ред. Г. М. Кингстона, Л. Б. Джесси. - М.: Мир, 1991 г. – 336 с.
2. Архангельский Ю.С., Девяткин И.И. Сверхвысокочастотные нагревательные установки для интенсификации технологических процессов.- Саратов: Саратовский государственный университет, 1983 г. - С.140.
3. Бердоносков С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В. Микроволновое излучение в химической практике // Химическая технология, № 3, 2000 г. - С. 2-8.
4. Сафарова В.И., Шайдулина Г.Ф., Михеева Т.Н. Способы пробоподготовки почвы, донных отложений и твердых отходов для атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2010, № 2, Том 76. - С. 10-14.
5. Третьякова Е.И., Плотникова О.Е., Ильина Е.Г. Микроволновой метод подготовки проб для определения общего фосфора в объектах окружающей среды // Ползуновский вестник, 2008, № 1-2.- С.152-156.
6. Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Моходоева О.Б. Подготовка проб в условиях микроволнового нагрева // Методы и объекты химического анализа, 2006, №1, Т.1.- С.27–34.











УДК 621.039.7 (063)

ISBN 978-5-94691-660-8

Обращение с радиоактивными отходами

Материалы научно-технического семинара молодых ученых и аспирантов ФГУП «РАДОН» и ИФХЭ РАН, Сергиев Посад, ФГУП «РАДОН», 8 апреля 2013 г.

Технические редакторы: А. Сафонов, О. Горбунова

Подписано в печать 24.06.2014

Формат 60x84/8. Гарнитура «TimesNewRoman».

Усл.печ.л. 8,3 п.л. Тираж 500 экз. Заказ № 2-электронное издание на CD.

Отпечатано в типографии ООО «Издательская группа «ГРАНИЦА»

Хорошевское ш., 38, Москва, город Москва, 123007