DOI: 10.25283/2587-9707-2025-4-29-43 УДК 621.039.73

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНОЙ МЕМБРАННО-СОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ АЭС С РЕАКТОРНЫМИ УСТАНОВКАМИ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ ВВЭР-1200/ТОИ

В. В. Милютин[1], В. О. Каптаков[1], Р. А. Пензин[2], С. С. Петров[3], Л. В. Ходалев[3], О. В. Корнюшкина[4], А. В. Матвеенко[4]

[1]Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

[2]ФГБУ НИЦ «Курчатовский институт», Москва

[3]АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по эксплуатации атомных электростанций», Москва

[4]АО «Концерн Росэнергоатом», Москва

Статья поступила в редакцию 10 октября 2025 г.

В статье представлены результаты экспериментов по созданию малоотходной технологии переработки жидких радиоактивных сред (ЖРС), образующихся при эксплуатации АЭС нового поколения ВВЭР-1200/ТОИ. Определен химический, радионуклидный и фазово-дисперсный составы нескольких партий ЖРС – трапных вод и вод спецпрачечных Нововоронежской АЭС-2 и Ленинградской АЭС-2. Получены результаты по очистке ЖРС АЭС от основных дозообразующих радионуклидов ^{125}Sb, ^{137,134}Cs и ^{60}Co сорбционными, мембранными и осадительными методами. На их основании предложена комплексная мембранно-сорбционная технология переработки ЖРС АЭС, состоящая из стадий отделения взвешенных частиц, нанофильтрационной очистки, доочистки на сорбенте Термоксид-35; и обратноосмотической доочистки с получением солевого плава категории очень низкоактивных отходов (ОНАО). При использовании предлагаемой схемы, по сравнению с базовой, количество кондиционированных ТРО уменьшается в 3,6 раза, что позволит значительно снизить как капитальные, так и эксплуатационные затраты.

Ключевые слова: *АЭС, жидкие радиоактивные среды, радионуклиды, очистка, сорбция, осаждение, мембранные процессы, радиоактивные отходы.*

Введение

При эксплуатации АЭС образуются значительные количества жидких радиоактивных отходов (ЖРО), источником основной части которых являются потоки трапных вод (ТВ) и вод спецпрачечных (ВСП) [1]. Так как в составе радиоактивно загрязненных растворов, образующихся на АЭС, кроме растворимых компонентов присутствуют взвешенные вещества, для их обозначения часто используют термин «жидкие радиоактивные среды» (ЖРС).

Поступающие на переработку ЖРС АЭС характеризуются сложным и непостоянным химическим составом, солесодержание и водородный показатель ТВ АЭС типа ВВЭР могут колебаться в широком диапазоне. Состав солей в них определяется в основном присутствием

нерадиоактивных неорганических соединений, образованных катионами Na^+, K^+, NH_4^+ и анионами NO_3^-, $B_4O_7^{2-}$, BO_2^-, CO_3^{2-}. Количество органических веществ (комплексонов, ПАВ, нефтепродуктов и др.) в ТВ, как правило, невелико и не превышает единиц-десятков мг/дм^3. Воды спецпрачечных имеют широкий диапазон изменения солесодержания, водородный показатель обычно находится в интервале от 8 до 9. Отличительной особенностью ВСП является присутствие в них значительных количеств фосфатов и карбонатов щелочных металлов, органических комплексообразующих веществ и ПАВ.

Для ЖРС АЭС характерен сложный радионуклидный состав. В большинстве случаев основной вклад в их общую активность вносят следующие радионуклиды: ^{7}Be, ^{51}Cr, ^{54}Mn, ^{58}Co, ^{59}Fe, ^{60}Co, ^{65}Zn, ^{95}Zr, ^{95}Nb,^{110m}Ag, ^{125}Sb, ^{134}Cs, ^{137}Cs.

В настоящее время штатными схемами, принятыми на отечественных АЭС, все ЖРС станций типа ВВЭР перерабатывают на установках спецводоочистки (СВО): ТВ — на установке СВО-3, ВСП — на СВО-7 [2]. По этим схемам ЖРС после отделения взвешенных частиц в отстойниках или гидроциклонах поступают на упаривание с получением высокосолевого кубового остатка (КО), который направляют в хранилище жидких отходов (ХЖО). На финишной стадии КО должны кондиционироваться методом цементирования, битумирования или глубокого упаривания. В связи с тем, что установки цементирования значительно увеличивают объем кондиционированных РАО, установки битумирования являются пожароопасными, а приведение к критериям приемлемости солевого плава остается трудной задачей, данная проблема является весьма актуальной.

В 2006 г. на Кольской АЭС запущена первая в РФ установка ионоселективной очистки кубовых остатков (УИСО) с проектной производительностью по КО 0,5 м^3/ч, включающая стадии озонирования, микрофильтрации на керамических мембранах и сорбции на ферроцианидном сорбенте Термоксид-35 [3]. В результате работы УИСО получают среднеактивные шламы, отработанный сорбент и солевой плав категории ОНАО. Всего в период с 2006 по 2018 гг. получено более 2 500 тонн (1 320 м^3) очищенного солевого плава категории ОНАО. Коэффициент уменьшения объема (КУО) радиоактивных отходов (РАО) составил ~ 80 [4].

Несмотря на очевидные достоинства, данная технология не лишена ряда недостатков: многостадийность, возможность очистки только от радионуклидов коррозионного происхождения и цезия, которые являются дозообразующими для выдержанных КО. Эти недостатки ограничивают ее распространение на АЭС большой мощности, поэтому в настоящее время УИСО эксплуатируются в России на трех станциях — Кольской, Курской и Смоленской, четвертая находится в стадии сооружения комплекса переработки ЖРО на Белоярской АЭС.

Одним из перспективных направлений создания более эффективного и простого метода переработки ЖРС АЭС может являться очистка от радионуклидов первичных технологических потоков — ТВ и ВСП.

Однако первая попытка внедрения ионоселективной технологии очистки ТВ АЭС нового поколения, для которых основными дозоопределяющими радионуклидами являются не радионуклиды ^{134,137}Cs и ^{60}Co, а ^{124,125}Sb и ^{7}Be, закончилась неудачей [5].

Эта технология и смонтированная на ее основе на НВАЭС-2 промышленная установка ионоселективной очистки трапных вод (УИСОТВ) предусматривала два этапа, каждый из которых содержал пять различных операций: окисление присутствующих в трапных водах органических соединений для перевода радионуклидов коррозионного происхождения (Co, Fe, Mn) в нерастворимую форму с помощью перекиси водорода при одновременном воздействии УЗ- и УФ-облучения; сорбция радионуклидов ^{134,137}Cs на мелкодисперсном ферроцианидном сорбенте марки СФНМ; отделение образовавшегося радиоактивного шлама на мембранных фильтрах с последующим концентрированием на фильтре-сгустителе по твердому осадку до 80—100 г/дм^3; цементирование суспензии сорбента с получением вторичных ТРО категории среднеактивных отходов (САО).

Производительность установки составляла 2 м^3/ч, что позволяло перерабатывать годовой объем поступления ТВ с одного блока. По проектным показателям в конечном итоге при переработке всех типов образующихся на одном блоке АЭС с РУ ВВЭР-1200 ЖРО должно было получаться около 8 контейнеров НЗК или около 30 м^3 вторичных ТРО категории САО. Сухие соли, полученные при концентрировании очищенных от радионуклидов ЖРО, должны были относиться к категории ОНАО. Таким образом, проектное значение КУО данной технологии должно было составить около 120—140, что примерно в два раза больше, чем при традиционной выпарной технологии с последующим цементированием КО.

Однако уже на стадии проведения пуско-наладочных испытаний УИСОТВ обнаружилось, что она не может обеспечить очистку ТВ от

радионуклидов бериллия и сурьмы, что привело к получению конечного продукта переработки — сухих солей категории очень низкоактивных радиоактивных отходов (ОНРАО), а не ОНАО. Вследствие этого было принято решение перейти к традиционному способу переработки ТВ, включающему их выпарку и цементирование КО, при этом реальный КУО при работе на энергоблоке № 1 НВАЭС-2 составляет 30—40. Основными причинами неудачной попытки внедрения мембранно-сорбционной технологии очистки явилось то, что проектом АЭС не было учтено наличие в ЖРС радионуклидов сурьмы и бериллия.

В связи с этим задача по созданию научно обоснованной, надежной и малоотходной технологической схемы переработки ЖРС, образующихся при эксплуатации АЭС нового поколения ВВЭР-1200/ТОИ, является по-прежнему важной и актуальной. Разработке такой схемы переработки ЖРС АЭС посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов были получены партии различных реальных ЖРС НВАЭС-2 и ЛАЭС-2, исследованы их химический, радионуклидный и фазово-дисперсный составы.

Концентрации аммиака, железа, нитрат-, хлорид-, сульфат- и карбонат-ионов, химического потребления кислорода (ХПК), щелочности и общего солесодержания определяли по методикам [6]; концентрацию борат-ионов — объемным методом [7]. Концентрацию ионов натрия и калия определяли атомно-абсорбционным методом на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500ce. Водородный показатель (pH) определяли потенциометрическим методом на анализаторе жидкости универсальном «Экотест-2000».

Удельную активность гамма-излучающих радионуклидов и суммарную бета-активность определяли прямым радиометрическим методом на спектрометрическом комплексе «СКС-50М» в соответствии с методиками проведения измерений. Погрешность определения активности — не более 30 %.

Определение фазово-дисперсного состояния радиоактивных примесей в зависимости от размера частиц проводили согласно рекомендациям, описанным в работах [8]—[10]. При этом исходные ЖРС последовательно пропускали через бумажный фильтр (БФ) «белая лента» с размером пор 8—12 мкм, дисковый микрофильтрационный (МФ) фильтр — 200 нм, керамическую ультрафильтрационную (УФ) мембрану — 50 нм и через полимерную нанофильтрационную (НФ) мембрану — около 1 нм. По результатам измерений активности радионуклидов до и после фильтра рассчитывали долю соответствующего радионуклида, ассоциированного с частицами определенного размера.

В работе изучали сорбционные, мембранные, осадительные методы очистки ЖРС, а также их различные комбинации. Эксперименты по сорбции радионуклидов проводили в статических и динамических условиях. В статических условиях, в соответствии с разработанной в ИФХЭ РАН стандартизованной методикой, определяли сорбционно-селективные характеристики различных материалов [11]. По полученным результатам рассчитывали значения коэффициентов распределения (K_d) и очистки ($K_{оч}$) и степени извлечения (S) по известным формулам [12].

Эксперименты в динамических условиях проводили путем пропускания очищаемого раствора через слой (высотой 53 мм) гранулированного сорбента (объемом 3 см^3), помещенного в пластиковую сорбционную колонку с внутренним диаметром 8,5 мм. Скорость фильтрации ЖРО через него составляла 13,5 ± 0,5 см^3/ч, что соответствует 4,5 ± 0,2 колоночных объемов (к.о.)/ч. Фильтраты после колонки собирали по фракциям и определяли в них удельную активность радионуклидов. Результаты динамических экспериментов изображали в виде выходных кривых сорбции в координатах $A_ф$—$V_р$, где $V_р$ — объем пропущенного раствора, выраженного в к.о.

При проведении исследований использовали следующие сорбенты:

- **ТОКЕМ 100,** ТУ 2227-023-72285630-2011 — сильнокислотный катионит, производитель ПО «Токем», г. Кемерово;
- **ТОКЕМ 805 NR,** ТУ 2227-042-72285630-2015 — сильноосновной анионит, производитель ПО «Токем», г. Кемерово;
- **AXIONIT RCs,** ТУ 222790-001-67295660-2013 — резорцинформальдегидный катионит, производитель АО «Аксион — Редкие и Драгоценные Металлы», Московская обл.;
- **Термоксид–35,** ТУ 2641-006-12342266-2004 — неорганический сорбент — ферроцианид калия-никеля, производитель АО «Неорганические сорбенты», г. Заречный Свердловской обл.;
- **Термоксид–3А,** ТУ 2641-004-12342266-2004 — неорганический сорбент — фосфат циркония, производитель АО «Неорганические сорбенты», г. Заречный Свердловской обл.;
- **Термоксид–3К,** ТУ 2641-014-12342266-2004 — неорганический сорбент — гидроксид циркония, производитель АО «Неорганические сорбенты», г. Заречный Свердловской обл.;

- **НИКЕТ,** ТУ 2165-008-26301393-2005 — неорганический сорбент — ферроцианид никеля, производитель ООО НПП «Эксорб», г. Екатеринбург;
- **УНИКЕТ,** ТУ 2165-012-26301393-2010 — неорганический сорбент — ферроцианид железа, производитель ООО НПП «Эксорб», г. Екатеринбург;
- **МОДИКС,** ТУ 2165-015-26301393-2015 — неорганический сорбент — диоксид марганца, производитель ООО НПП «Эксорб», г. Екатеринбург;
- **Иванюкит-SIV** — неорганический сорбент — титаносиликат натрия, лабораторный образец, разработчик ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты Мурманской обл.;
- **TiP** — неорганический сорбент — фосфат титана, лабораторный образец, разработчик ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты Мурманской обл.;
- **ФСС,** ТУ 2641-012-57983206-2012 — неорганический сорбент — ферроцианид никеля, производитель ООО НПП «ЭКТОС — АТОМ», г. Москва, разработчик — ИФХЭ РАН, г. Москва;
- **ФНД,** ТУ 2641-020-57983206-2012 — неорганический сорбент — ферроцианид никеля, производитель ООО НПП «ЭКТОС — АТОМ», г. Москва, разработчик ИФХЭ РАН, г. Москва;
- **МДМ,** ТУ 2641-001-51255813-2005 — неорганический сорбент — диоксид марганца, производитель ООО НПП «ЭКТОС — АТОМ», г. Москва, разработчик ИФХЭ РАН, г. Москва.

Эксперименты по очистке ЖРС мембранными методами проводили с использованием трубчатых керамических мембран с размером пор 50 и 200 нм производства компании «MEMBRAFLOW control systems GmbH», Германия, и картриджных полимерных нанофильтрационных фильтров с размером пор около 1 нм производства компании «РН Нанотех», г. Владимир. При проведении данных исследований очищаемый раствор из емкости при помощи насоса подавали в мембранный блок картриджного или трубчатого типа. Процессы с использованием керамических мембран проводили при давлении на мембране 0,1—0,3 МПа, на полимерных нанофильтрационных фильтрах — при давлении 0,6—0,7 МПа. При прохождении раствора через мембранный блок поток разделяется на фильтрат (пермеат) и концентрат, которые выводятся через отдельные патрубки и затем поступают обратно в приемную емкость. По результатам анализов исходного раствора и фильтратов рассчитывали коэффициент очистки ($K_{оч}$) и степень задержания (R) радионуклида.

При проведении осадительных процессов изучали соосаждение радионуклидов с осадками гидроксида железа (III), ферроцианида никеля-калия и диоксида марганца.

Соосаждение с осадком гидроксида железа (ГЖ) проводили путем внесения в очищаемый раствор при перемешивании 1 М раствора нитрата железа (III) с последующей корректировкой pH раствора до 8,0—8,5.

Соосаждение с осадком ферроцианида никеля-калия (ФНК) проводили путем внесения в очищаемый раствор при перемешивании 0,5 М раствора ферроцианида калия и 1 М раствора нитрата никеля при мольном соотношении $Ni/Fe(CN)_6$ = (1,5—1,6) с последующей корректировкой pH раствора до 8,0—8,5.

Соосаждение с осадком диоксида марганца (ДМ) проводили путем внесения в очищаемый раствор при перемешивании 0,5 М раствора $KMnO_4$ с последующей корректировкой pH раствора до 8,0—8,5. Избыток $KMnO_4$ удаляли путем добавления сухого сульфита натрия.

Полученные суспензии осадков отстаивали в течение 12—16 ч, осветленную часть раствора декантировали, пропускали через бумажный фильтр «синяя лента», после чего определяли удельную активность дозообразующих радионуклидов. По результатам анализов рассчитывали значения коэффициентов распределения (K_d) и очистки ($K_{оч}$) и степени очистки (S).

При определении K_d массу осадка ГЖ рассчитывали в пересчете на оксигидрат состава FeOOH, осадка ФНК — на ферроцианид никеля-калия состава $K_{1,0}Ni_{1,5}Fe(CN)_6$, осадка диоксида марганца — на MnO_2. Корректировку pH растворов проводили 1 М растворами азотной кислоты или гидроксида натрия.

Результаты и обсуждение

Химический, радионуклидный и фазово-дисперсный состав ЖРС АЭС

Эксперименты по очистке различных типов ЖРС осуществляли в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов ИФХЭ РАН с использованием двух проб трапной воды Нововоронежской АЭС-2 (ТВ-1 НВАЭС-2 и ТВ-2 НВАЭС-2) и одной партии воды спецпрачечной Ленинградской АЭС-2 (ВСП ЛАЭС-2). Химический и радионуклидный составы использованных проб ЖРС приведены в табл. 1 и 2 соответственно.

Представленные в табл. 1 результаты показывают, что изучаемые пробы ТВ НВАЭС-2 имеют разное солесодержание: малосолевая ТВ-1 НВАЭС-2 и высокосолевая ТВ-2 НВАЭС-2. Для пробы ВСП ЛАЭС-2 характерно высокое солесодержание и наличие большого количества органических веществ (ХПК — 900 мгO_2/дм^3).

Радионуклидный состав проб ЖРС формируется за счет наличия в них (в порядке

Таблица 1. Химический состав проб ЖРС

Показатель	Значение показателя:		
	ТВ-1 НВАЭС-2	ТВ-2 НВАЭС-2	ВСП ЛАЭС-2
pH	9,05 ± 0,05	12,50 ± 0,05	9,65 ± 0,05
Общее солесодержание, г/дм^3	1,69 ± 0,12	13,70 ± 0,08	9,14 ± 0,92
Щелочность общая, ммоль/дм^3	9,6 ± 0,5	102 ± 15	55 ± 5
Щелочность свободная, ммоль/дм^3	4,1 ± 0,2	92 ± 7	29 ± 3
Na^+, мг/дм^3	188 ± 15	1900 ± 300	2100 ± 200
K^+, мг/дм^3	49 ± 5	510 ± 50	55 ± 10
NH_4^+, мг/дм^3	< 0,5	320 ± 40	42 ± 8
$Fe_{общ}$, мг/дм^3	< 0,1	< 0,1	< 0,1
SO_4^{2-}, мг/дм^3	19 ± 2	145 ± 15	65 ± 7
NO_3^-, мг/дм^3	525 ± 35	4100 ± 500	3530 ± 200
CO_3^{2-}, мг/дм^3	245 ± 15	750 ± 40	1300 ± 130
Cl^-, мг/дм^3	< 1,0	22 ± 3	186 ± 12
ХПК, мг O_2/дм^3	< 50	< 50	900 ± 200

Таблица 2. Радионуклидный состав проб ЖРС

Тип ЖРС	Удельная активность, Бк/дм^3							
	∑β	^{125}Sb	^{7}Be	^{137}Cs	^{134}Cs	^{110}Ag	^{60}Co	∑γ
ТВ-1 НВАЭС-2	255	379	< 5	534	< 5	< 5	58	972
ТВ-2 НВАЭС-2	3900	5521	358	798	91	19	49	6840
ВСП ЛАЭС-2	5900	3615	407	2069	2047	357	211	8710

уменьшения вклада в общую активность): ^{125}Sb, ^{137}Cs, ^{7}Be, ^{134}Cs, ^{110m}Ag, ^{60}Co.

Результаты определения фазово-дисперсного состава проб ТВ-1 НВАЭС-2, ТВ-2 НВАЭС-2 и ВСП-ЛАЭС-2 приведены в табл. 3, 4 и 5 соответственно. При этом принимали, что максимальный размер частиц, находящихся во взвешенном состоянии, составляет 50 мкм (50 000 нм), а минимальный (в виде ионов) — 0,1 нм.

Таблица 3. Фазово-дисперсный состав ТВ-1 НВАЭС-2

Тип частиц	Размер частиц, нм	Доля активности, %		
		^{125}Sb	^{137}Cs	^{60}Co
Нерастворимые				
Взвеси	10 000–50 000	1,0	11,1	16,4
Микровзвеси	200–10 000	10,0	1,5	12,9
Коллоиды	50–200	0,6	0,2	1,7
Микроколлоиды	1–50	72,8	48,2	68,6
Всего	1–50 000	84,4	61,1	99,6
Растворимые				
Ионы, молекулы	0,1–1,0	15,6	38,9	0,4

Таблица 4. Фазово-дисперсный состав ТВ-2 НВАЭС-2

Тип частиц	Размер частиц, нм	Доля активности, %					
		^{125}Sb	^{7}Be	^{137}Cs	^{134}Cs	^{110m}Ag	^{60}Co
Нерастворимые							
Взвеси	10 000–50 000	2,4	0,1	11,6	9,4	27,4	69,7
Микровзвеси	200–10 000	3,3	0,1	0,2	1,4	0,1	1,8
Коллоиды	50–200	0,2	0,0	0,3	1,1	0,4	0,3
Микроколлоиды	1–50	79,5	65,0	0,4	0,2	3,2	10,9
Всего	1–50 000	85,4	65,2	12,5	12,1	31,1	82,7
Растворимые							
Ионы, молекулы	0,1–1,0	14,6	34,8	87,5	87,9	68,9	17,3

Таблица 5. Фазово-дисперсный состав ВСП-ЛАЭС-2

Тип частиц	Размер частиц, нм	Доля активности, %					
		^{125}Sb	^{7}Be	^{137}Cs	^{134}Cs	^{110m}Ag	^{60}Co
Нерастворимые							
Взвеси	10 000–50 000	18,5	21,8	25,8	23,7	78,1	48,8
Микровзвеси	200–10 000	1,4	2,1	1,5	1,6	2,7	1,5
Коллоиды	50–200	1,1	0,9	0,8	2,3	0,6	0,6
Микроколлоиды	1–50	60,5	49,9	40,1	37,6	11,2	35,8
Всего	1–50 000	81,5	74,7	68,2	65,2	92,6	86,7
Растворимые							
Ионы, молекулы	0,1–1,0	18,5	25,3	31,8	39,9	7,4	13,3

Представленные результаты показывают, что значительная доля радионуклидов ^{125}Sb, ^{7}Be, ^{134,137}Cs, ^{110m}Ag и ^{60}Co находятся в составе ЖРС АЭС в нерастворимой форме.

Сорбционная очистка ЖРС

В табл. 6 приведены значения коэффициентов распределения (K_d) радионуклидов ^{125}Sb, ^{137}Cs и ^{60}Co при сорбции из малосолевой ТВ партии ТВ-1 НВАЭС-2 на изученных сорбентах. Соотношение твердой и жидкой фаз = 1 : 200 г/см^3 (5 г/дм^3), время контакта — 24 ч.

Представленные результаты показывают, что ни на одном из исследованных сорбентов значение K_d радионуклидов ^{125}Sb, ^{137}Cs и ^{60}Co не превышает 1 000 см^3/г. Наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к ^{125}Sb обладают Термоксид-3К и Термоксид-35, к ^{137}Cs — Термоксид-35, Термоксид-3К и Модикс, к ^{60}Co — Токем 805NR. Однако даже для наиболее эффективных сорбентов при их дозировке 5 г/дм^3 степень извлечения радионуклидов не превышает 75—80 %. Низкие показатели связаны с тем, что

Таблица 6. Значения коэффициентов распределения (K_d) радионуклидов ^{125}Sb, ^{137}Cs и ^{60}Co при сорбции из ТВ-1 НВАЭС-2

Сорбент	Значение K_d, см^3/г		
	^{125}Sb	^{137}Cs	^{60}Co
Термоксид-3К	650	333	40
Термоксид-35	501	774	62
Модикс	340	306	184
TiP	154	170	138
Иванюкит SIV	97	18	35
МДМ	77	162	386
ФНД	57	60	62
Токем 100	45	240	110
AXIONIT RCs	45	290	228
Уникет	44	51	145
Никет	42	40	180
ФСС	25	63	13
Токем 805NR	21	49	874
Термоксид-3А	0,5	54	335

радионуклиды сурьмы, цезия и кобальта находятся в составе трапной воды в основном в нерастворимой (коллоидной) форме.

Для проведения статической сорбции из высокосолевой трапной воды партии ТВ-2 НВАЭС-2 были использованы сорбенты с наиболее высокими сорбционными характеристиками, полученные для малосолевой ТВ, результаты приведены в табл. 7.

Таблица 7. Значения коэффициентов распределения (K_d) радионуклидов при сорбции из ТВ-2 НВАЭС-2

Сорбент	Значение K_d, см^3/г						
	^{125}Sb	^{7}Be	^{137}Cs	^{134}Cs	^{110}Ag	^{60}Co	Сумма нуклидов
Термоксид-35	1379	1118	1158	1350	<5	518	845
Термоксид-3К	1837	813	258	230	<5	699	700
Термоксид-3А	<5	17	73	55	<5	485	29
Токем 100	496	438	207	210	<5	1 013	278
Токем 805	<5	53	80	40	<5	613	62
Модикс	163	188	193	175	<5	507	91

Видно, что наилучшими сорбционными характеристиками по отношению к основным дозообразующим радионуклидам ^{125}Sb и ^{137}Cs и по сумме радионуклидов обладает сорбент Термоксид-35.

В табл. 8 приведены значения K_d радионуклидов при сорбции из ВСП ЛАЭС-2.

Таблица 8. Значения коэффициентов распределения (K_d) радионуклидов при сорбции из ВСП ЛАЭС-2

Сорбент	Значение K_d, см^3/г						
	^{125}Sb	^{7}Be	^{137}Cs	^{134}Cs	^{110}Ag	^{60}Co	Сумма нуклидов
Термоксид-35	510	683	2100	2100	559	414	829
Термоксид-3К	235	219	128	128	329	150	168
Термоксид-3А	59	91	166	166	308	131	119
МДМ	184	183	249	249	772	293	231
Модикс	337	318	228	228	332	258	264
Токем 100	185	181	99	99	844	252	169
Токем 805	39	49	55	55	357	173	88
Никет	116	226	950	950	213	225	356
Уникет	108	217	1100	1100	103	170	337
ФНД	148	325	2650	2650	570	338	517
Иванюкит SIV	186	304	1920	1920	526	323	516
TiP	188	358	710	710	475	276	419
ФСС	141	336	2210	2210	415	262	488
AXIONIT RCs	61	115	227	227	150	119	161

Представленные результаты показывают, что ни на одном из исследованных сорбентов значение K_d, кроме ^{137,134}Cs, не превышает 1 000 см^3/г, а степень извлечения составляет не более 75—80 %. Низкие сорбционные показатели связаны с тем, что все радионуклиды в составе ВСП находятся в основном в нерастворимой форме. Наилучшими сорбционными характеристиками по сумме радионуклидов обладает Термоксид-35.

Он был выбран для проведения динамических испытаний как проявивший наилучшие сорбционные показатели в статических экспериментах.

Результаты динамической сорбции при очистке ТВ-1 НВАЭС-2 на сорбенте Термоксид-35 показали, что процесс сорбции ^{125}Sb, ^{137}Cs и ^{60}Co протекает неустойчиво, с большими колебаниями активности на выходе из колонки. Это связано с трудно управляемым характером сорбции коллоидных форм радионуклидов на поверхности гранул сорбента. Коэффициенты очистки ($K_{оч}$) от радионуклидов ^{125}Sb, ^{137}Cs и ^{60}Co колеблются в диапазоне 10—55, 12—85 и 2,6—37 соответственно. После пропускания 350 к.о. происходит резкое снижение $K_{оч}$ от всех радионуклидов. Низкая эффективность очистки в динамических условиях даже малосолевых ТВ позволила сделать вывод о нецелесообразности

проведения подобных экспериментов для высокосолевых ТВ и ВСП.

Очистка ЖРС осадительными методами

Как было показано в предыдущем разделе, применение сорбционных методов оказалось малоэффективно для очистки ТВ и ВСП ввиду присутствия дозообразующих радионуклидов в нерастворимой форме.

Эффективным способом удаления взвешенных и коллоидных форм радионуклидов является осадительный метод, основанный на соосаждении микроколичеств радионуклидов с коллектором — осадком малорастворимого соединения. Наиболее универсальным и эффективным коллектором является осадок гидроксида железа (III), обладающий высокой удельной поверхностью и адсорбционной способностью к целому ряду радионуклидов [13]. Для очистки растворов от радиоцезия методом соосаждения особенно эффективными являются осадки ферроцианидов переходных металлов, в частности ферроцианид никеля [14].

Результаты очистки ТВ-2 НВАЭС-2 и ВСП ЛАЭС-2 путем соосаждения с осадками гидроксида железа (ГЖ), ферроцианида никеля-калия (ФНК), смеси ГЖ+ФНК и диоксида марганца (ДМ) приведены в табл. 9 и 10 соответственно.

Представленные результаты показывают, что данный метод является эффективным для удаления радионуклидов из трапных вод с высоким солесодержанием и удельной активностью. Наиболее эффективным коллектором радионуклидов является смесь ГЖ+ФНК. При дозировке ГЖ 1,0 г/дм^3 и ФНК 0,5 г/дм^3 степень очистки от ^{125}Sb, ^{7}Be и ^{137,134}Cs составляет 92—96 %, степень соосаждения ^{110m}Ag и ^{60}Co значительно ниже — 8,5 % и 45 % соответственно.

Таблица 9. Значения удельной активности радионуклидов в очищенном растворе ($A_{оч}$), коэффициента распределения (K_d) и степени осаждения (S) при соосаждении с осадками гидроксида железа (ГЖ), ферроцианида никеля-калия (ФНК), смеси ГЖ+ФНК и диоксида марганца (ДМ), партия ТВ-2 НВАЭС-2

Тип и концентрация осадка	Показатель очистки	Радионуклид					
		^{125}Sb	^{7}Be	^{137}Cs	^{134}Cs	^{110m}Ag	^{60}Co
1 г/дм^3 ГЖ	$A_{оч}$, Бк/дм^3	424	50	347	41	19	33
	S, %	92,3	86,1	56,5	54,9	0,1	32,3
	K_d, см^3/г	$1{,}20\cdot10^4$	$6{,}19\cdot10^3$	$1{,}30\cdot10^3$	$1{,}22\cdot10^3$	1	477
0,5 г/дм^3 ФНК	$A_{оч}$, Бк/дм^3	5411	297	430	46	18	35
	S, %	2,0	17,1	46,1	49,3	3,5	27,8
	K_d, см^3/г	40	414	$1{,}71\cdot10^3$	$1{,}94\cdot10^3$	73	769
1,0 г/дм^3 ГЖ+0,5 г/дм^3 ФНК	$A_{оч}$, Бк/дм^3	226	25	55	7,1	17,5	27
	S, %	95,9	93,0	93,1	92,2	8,50	45,0
	K_d, см^3/г	$1{,}56\cdot10^4$	$8{,}93\cdot10^3$	$8{,}94\cdot10^3$	$7{,}87\cdot10^3$	62	546
1,0 г/дм^3 ДМ	$A_{оч}$, Бк/дм^3	1646	123	638,0	76,0	18,0	35
	S, %	70,2	65,6	20,0	16,4	6,1	28,8
	K_d, см^3/г	$2{,}35\cdot10^3$	$1{,}91\cdot10^3$	$2{,}51\cdot10^2$	$1{,}96\cdot10^2$	65	404

Таблица 10. Значения удельной активности радионуклидов в очищенном растворе (Аоч), коэффициента распределения (K_d) и степени осаждения (S) при соосаждении со смесью осадков гидроксида железа (ГЖ) и ферроцианида никеля-калия (ФНК) и осадка диоксида марганца (ДМ), партия ВСП ЛАЭС-2

Тип и концентрация осадка	Показатель очистки	Радионуклид						
		^{125}Sb	^{7}Be	^{137}Cs	^{134}Cs	^{110m}Ag	^{60}Co	Сумма РН
0,66 г/дм^3 ГЖ+0,33 г/дм^3 ФНК	$A_{оч}$, Бк/дм^3	861	69	47	42	26	45	1090
	S, %	76,2	82,9	97,7	97,9	92,8	78,8	87,5
	K_d, см^3/г	$3{,}2\cdot10^3$	$4{,}9\cdot10^3$	$4{,}3\cdot10^4$	$4{,}8\cdot10^4$	$1{,}3\cdot10^4$	$3{,}7\cdot10^3$	$7{,}0\cdot10^3$
1,0 г/дм^3 MnO_2	$A_{оч}$, Бк/дм^3	1671	222	1279	1293	187	119	4774
	S, %	53,8	45,4	38,2	36,8	47,5	43,3	45,2
	K_d, см^3/г	$1{,}1\cdot10^3$	830	620	582	906	766	824

При очистке ВСП использование смеси осадков ГЖ+ФНК позволяет удалить 98% ^{137,134}Cs, 93% ^{110m}Ag, 76% ^{125}Sb, 83% ^{7}Be и 79% ^{60}Co. Во всех случаях эффективность соосаждения радионуклидов с осадком MnO_2 существенно ниже.

Очистка ЖРС мембранными методами

Эффективным способом удаления нерастворимых (коллоидных) форм радионуклидов являются мембранные методы, основанные на процессах микро-, ультра- и нанофильтрации [1], [15], [16]. Согласно общепринятой классификации мембранных процессов микрофильтрация (МФ) позволяет задерживать частицы с размером 100—1000 нм, ультрафильтрация (УФ) — 10—100 нм, нанофильтрация (НФ) — 1—10 нм.

В табл. 11 приведены значения коэффициентов очистки ($K_{оч}$) от радионуклидов методами МФ, УФ и НФ партии ТВ-2 НВАЭС-2.

Полученные результаты показывают, что методы МФ и УФ мало эффективны для удаления радионуклидов ^{125}Sb, ^{134,137}Cs и ^{110m}Ag. Значения $K_{оч}$ для них находится в пределах 1,1—1,7. Несколько выше показатели очистки для ^{60}Co ($K_{оч}$ = 3,8—4,1). Наблюдаемые величины связаны с невысоким содержанием в составе ТВ частиц с размером 50—200 нм.

Таблица 11. Значения коэффициентов очистки ($K_{оч}$) и степени извлечения (S) радионуклидов при очистке ТВ-2 НВАЭС-2 методами микрофильтрации (МФ), ультрафильтрации (УФ) и нанофильтрации (НФ)

Показатель очистки	Радионуклид					
	^{125}Sb	^{7}Be	^{137}Cs	^{134}Cs	^{110m}Ag	^{60}Co
Микрофильтрация (200 нм)						
$A_{оч}$, Бк/дм^3	5 288	358	810	121	23	45
$K_{оч}$	1,06	1,01	1,13	1,09	1,30	3,78
S, %	5,7	1,0	11,5	8,3	23,1	73,5
Ультрафильтрация (50 нм)						
$A_{оч}$, Бк/дм^3	5 275	355	805	119	21	41
$K_{оч}$	1,06	1,02	1,14	1,11	1,43	4,15
S, %	5,7	2,0	12,3	9,9	30,1	75,9
Нанофильтрация (1 нм)						
$A_{оч}$, Бк/дм^3	818	122	799	117	21	28
$K_{оч}$	6,85	2,96	1,15	1,12	1,43	6,07
S, %	85,4	66,2	13,0	10,7	30,1	83,5

Наиболее эффективным является метод НФ. Степень очистки от ^{125}Sb и ^{60}Co составляет около 85%, ^{7}Be удаляется примерно на 66%. Наименьшая эффективность наблюдается для ^{134,137}Cs ~ 13—15%.

В табл. 12 приведены значения коэффициентов очистки ($K_{оч}$) от радионуклидов методами МФ, УФ и НФ партии ВСП ЛАЭС-2.

Таблица 12. Значения коэффициентов очистки ($K_{оч}$) и степени извлечения (S) радионуклидов при очистке партии ВСП ЛАЭС-2 методами микрофильтрации (МФ), ультрафильтрации (УФ) и нанофильтрации (НФ)

Показатель очистки	Радионуклид						
	^{125}Sb	^{7}Be	^{137}Cs	^{134}Cs	^{110m}Ag	^{60}Co	∑γ
Микрофильтрация (200 нм)							
$A_{оч}$, Бк/дм^3	2 890	310	1 508	1 532	68	105	6 412
$K_{оч}$	1,25	1,31	1,38	1,34	5,22	2,01	1,37
S, %	19,9	23,9	27,3	25,3	80,8	50,3	26,9
Ультрафильтрация (50 нм)							
$A_{оч}$, Бк/дм^3	2 856	306	1 488	1 482	66	104	6 302
$K_{оч}$	1,27	1,33	1,39	1,38	5,38	2,04	1,39
S, %	21,0	24,8	28,1	27,6	81,4	50,9	27,8
Нанофильтрация (1 нм)							
$A_{оч}$, Бк/дм^3	668	103	658	712	26	28	2 196
$K_{оч}$	5,41	3,95	3,14	2,87	13,58	7,54	3,60
S, %	81,5	74,7	68,2	65,2	92,6	86,7	72,2

Результаты, приведенные в табл. 12, показывают, что методы МФ и УФ позволяют удалять не более 21—28% ^{125}Sb, ^{7}Be и ^{137,134}Cs. Степень задержания ^{60}Co — 51%, ^{110m}Ag — 81%. При использовании НФ данный показатель для всех радионуклидов, кроме цезия, возрастает до 73—93%, извлечение радионуклидов ^{137,134}Cs не превышает 65—68%. Полученные результаты по очистке мембранными методами находятся в полном соответствии с фазово-дисперсным составом ЖРС (табл. 3—5).

Комплексные методы очистки ЖРС

Как было показано в предыдущих разделах, ни один из исследованных отдельных физико-химических методов очистки — сорбционный, осадительный и мембранный — не позволяет достичь требуемой очистки ЖРС от всех радионуклидов, что связано с их присутствием в различных формах: нерастворимой (взвешенной и коллоидной) и растворимой (ионной). Для удаления первых могут быть использованы осадительные и мембранные методы, а для очистки от растворимых форм — сорбционные. Исходя из полученных результатов, наиболее перспективной является комплексная схема очистки с использованием на первой стадии метода нанофильтрации (НФ) с последующей сорбционной

доочисткой его пермеата на ферроцианидном сорбенте Термоксид-35.

В табл. 13 и 14, соответственно, приведены результаты комплексной очистки ТВ-2 НВАЭС-2 и ВСП ЛАЭС-2, включающей стадии НФ и сорбции на сорбенте Термоксид-35.

Таблица 13. Значения удельной активности радионуклидов в исходной трапной воде ТВ-2 НВАЭС-2, в пермеате после НФ и фильтратах после очистки на сорбенте Термоксид-35

Тип раствора	*A*, Бк/дм^3					
	^{125}Sb	^{7}Be	^{137}Cs + ^{134}Cs	^{110m}Ag	^{60}Co	Σ РН
Исх. ТВ	5 602	361	1 047	30	170	7 210
Пермеат НФ	1 331	155	707	10,7	46	2 250
Фильтрат после сорбента	18–30	2–13	21–37	1,0–2,3	4–6	54–88

Таблица 14. Значения удельной активности радионуклидов в исходной ВСП ЛАЭС-2, в пермеате после НФ и фильтратах после очистки на сорбенте Термоксид-35

Тип раствора	*A*, Бк/дм^3					
	^{125}Sb	^{7}Be	^{137}Cs + ^{134}Cs	^{110m}Ag	^{60}Co	Σ РН
Исх. ВСП	3 615	407	4 116	357	211	8 706
Пермеат НФ	965	145	2 305	43	37	3 494
Фильтрат после сорбента	3–90	2–12	2–30	1–20	0,2–1,2	20–160

Полученные результаты показывают, что при очистке НФ пермеата трапной воды ТВ-2 НВАЭС-2 на сорбенте Термоксид-35 достигается эффективная очистка от всех радионуклидов при пропускании по меньшей мере 1 000 к.о. Удельные активности основных дозообразующих радионуклидов — ^{125}Sb и $^{137+134}$Cs — в фильтратах находятся на уровне 20—30 Бк/дм^3, а по их сумме — 50—90 Бк/дм^3.

Использование комплексного метода очистки ВСП ЛАЭС-2 позволяет получить воду с удельной активностью по сумме радионуклидов на уровне 20—160 Бк/дм^3. Следует отметить, что глубокая очистка ВСП от радионуклидов достигается без проведения операции разрушения органических веществ.

Технологическая схема переработки ЖРС АЭС с реактором ВВЭР

На основании полученных экспериментальных результатов в качестве наиболее перспективной была предложена комплексная мембранно-сорбционная технология переработки ЖРС (трапных вод), образующихся на АЭС с РУ ВВЭР-1200/ТОИ (рис. 1).

Технология состоит из следующих основных стадий:

1. Отделение взвешенных частиц.
2. Корректировка pH (при необходимости).
3. Нанофильтрационная очистка (НФ).
4. Сорбционная доочистка.
5. Обратноосмотическая (ОО) доочистка и получение солевого плава.
6. Переработка и кондиционирование вторичных РАО.

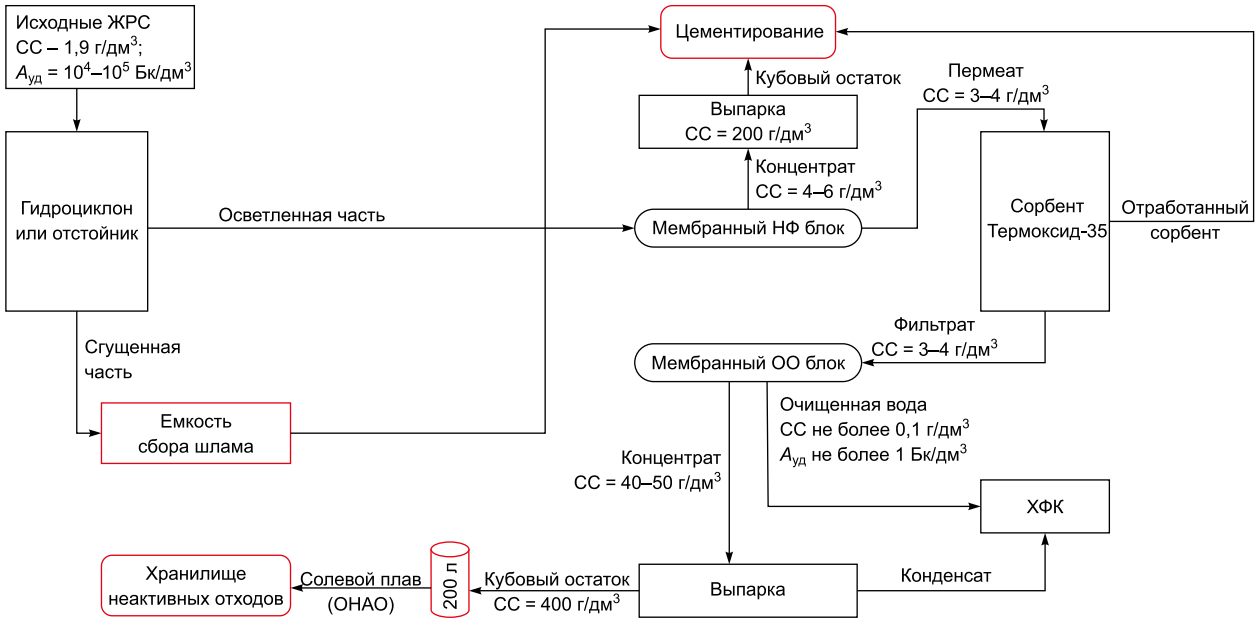

Рис. 1. Принципиальная технологическая схема мембранно-сорбционной переработки трапных вод на АЭС с РУ ВВЭР-1200/ТОИ

После удаления крупных взвешенных частиц в отстойниках или гидроциклонах и при необходимости корректировки pH до 6—8, осветленную часть ТВ направляют на нанофильтрационную (НФ) очистку, где поток разделяется на очищенную воду (пермеат) и концентрат, объем которого составляет не более 10 % от количества поступающих ТВ. Концентрат НФ направляют на выпарку и последующее цементирование, а пермеат — на сорбционную доочистку.

На данной стадии его пропускают через гранулированный ферроцианидный сорбент марки Термоксид-35, помещенный в фильтр-контейнер. Фильтрат далее направляют на обратноосмотическую (ОО) доочистку, а отработанный сорбент после исчерпания ресурса и осушки направляют на захоронение.

На стадии ОО доочистки фильтрат после сорбции подают на мембранную установку, где поток разделяется на очищенную воду (пермеат) и концентрат. Пермеат с солесодержанием менее 0,1 г/дм^3 и удельной активностью менее 10 Бк/дм^3 направляют либо на собственные нужды станции, либо в линию хозфекальных вод. Концентрат с солесодержанием 40—50 г/дм^3 подвергают глубокому упариванию с получением солевого плава категории ОНАО. Применение ОО установки позволит примерно в 10 раз снизить объем растворов, направляемых на выпаривание. Немаловажным фактором является то, что на стадиях доочистки и выпарки перерабатываются растворы категории НАО. Это позволит использовать при проведении данных операций оборудование категории 4Н, значительно снижая его стоимость и уменьшая радиационную нагрузку на обслуживающий персонал станции. ОО технологии в настоящее время успешно применяются как в промышленной водоподготовке [17], так и для переработки различных видов ЖРО [18], [19].

В процессе очистки ТВ образуются следующие виды вторичных РАО: шламы после гидроциклонов (отстойников); концентраты после НФ и ОО очистки; отработанный сорбент Термоксид-35.

Шламы после гидроциклонов (отстойников) направляют на сгущение, например, на микрофильтрационных мембранах, до концентрации по твердому осадку 80—100 г/дм^3 и затем — на отверждение. Концентрат после НФ очистки выпаривают и цементируют. Отработанный сорбент Термоксид-35 после осушки в фильтр-контейнерах направляют в хранилище ТРО. Концентрат после ОО очистки выпаривают до солесодержания 1 200—1 400 г/дм^3 и в виде солевого плава категории ОНАО направляют в хранилище неактивных отходов.

Воды спецпрачечных можно очищать от радионуклидов по аналогичной технологии на отдельной установке. Однако для комплексной переработки ВСП концентраты ОО перед глубокой выпаркой необходимо подвергать окислению для разрушения ПАВ. Все остальные операции при этом будут полностью аналогичны приведенным на рис. 1.

Предварительные технико-экономические показатели мембранно-сорбционной схемы обращения с трапными водами АЭС с РУ ВВЭР-1200/ТОИ

Для расчета технико-экономических показателей мембранно-сорбционной схемы обращения с ТВ АЭС с РУ ВВЭР-1200/ТОИ приняты следующие исходные данные: количество — 2 000 м^3/год (на 1 блок); солесодержание — 1,90 г/дм^3; удельная активность суммы радионуклидов — 1,0·10^4 Бк/дм^3.

Таблица 15. Количество кондиционированных РАО, полученных по базовой и мембранно-сорбционной схеме обращения с ТВ на АЭС с РУ ВВЭР-1200/ТОИ

Наименование РАО	$V_{исх}$, м^3/год	$A_{уд}$, Бк/кг	Категория отходов	Тип контейнера	$V_{канд.}$, м^3/год	КУО*
Базовая схема						
Цементный компаунд (КО)	12,6	9,9·10^5	НАО 4 кл.	КМ3	16,8	**119**
Цементный компаунд(шлам)	**0,25**	~2·10^8	САО 3 кл.	НЗК-150-1,5П	6,25	
Всего РАО					**23,05**	**88**
Мембранно-сорбционная схема						
Цементный компаунд (КО)	1,62	8,86·10^6	НАО 4 кл.	КМ3	2,16	926
Отработанный сорбент	1,80	2,7·10^6	НАО 4 кл.	КМ3	2,20	909
Цементный компаунд (шлам)	0,25	~2·10^8	САО 3 кл.	НЗК-150-1,5П	1,87	
Всего РАО	3,42	–	НАО 4 кл.	КМ3/НЗК	6,23	**321**
Солевой плав	2,0	6,7·10^4	ОНАО	200 л бочка	2,2	909

* — коэффициент уменьшения объема

Для получения сравнительных показателей рассчитывали показатели базовой схемы обращения с ТВ, включающей стадии выпаривания и цементирования полученного КО. Полученные результаты расчетов приведены в табл. 15.

Сравнение количества конечных кондиционированных ТРО и КУО РАО, полученных по базовой и мембранно-сорбционной схеме обращения с ТВ АЭС с РУ ВВЭР-1200/ТОИ, показывает, что использование предлагаемой схемы, в отличие от базовой, позволит снизить количество кондиционированных ТРО в 3,6 раза.

За счет сокращения количества вторичных ТРО суммарная экономия при внедрении разработанной схемы обращения с ТВ на 8 основных АЭС в ценах 2025 г. за базовый срок их эксплуатации составит около 17,5 млрд руб.

Выводы

1. Проведен анализ химического, радионуклидного и фазово-дисперсного составов жидких радиоактивных сред, образующихся при эксплуатации АЭС с РУ ВВЭР-1200/ТОИ: двух партий трапной воды Нововоронежской АЭС-2 (ТВ-1 НВАЭС-2 и ТВ-2 НВАЭС-2) и одной партии воды спецпрачечной Ленинградской АЭС-2 (ВСП ЛАЭС-2). Показано, что основными дозообразующими радионуклидами в составе ЖРС являются: ^{125}Sb, ^{137}Cs, ^{7}Be, ^{134}Cs, ^{110m}Ag, ^{60}Co. Анализ фазово-дисперсного состава показал, что в составе ТВ Нововоронежской АЭС-2 радионуклиды ^{125}Sb, ^{7}Be и ^{60}Co находятся в основном в нерастворимой форме, а ^{134,137}Cs и ^{110m}Ag — в растворимой. В составе ВСП ЛАЭС-2 все присутствующие радионуклиды на 70—90 % находятся в нерастворимой форме.

2. Сорбционные эксперименты в статических условиях показали, что ни на одном из исследованных сорбентов значение коэффициента распределения (K_d) всех присутствующих радионуклидов не превышает 10^3 см^3/г. Низкие сорбционные показатели связаны с тем, что радионуклиды сурьмы, цезия и кобальта находятся в реальных ЖРС АЭС с РУ ВВЭР-1200/ТОИ в основном в нерастворимой форме. Среди изученных сорбентов наилучшими сорбционными характеристиками обладает ферроцианидный сорбент марки Термоксид-35.

3. Осадительный и нанофильтрационный методы очистки являются эффективными для удаления радионуклидов из исходных ЖРС. При их использовании степень очистки от основных дозообразующих радионуклидов ^{125}Sb, ^{137,134}Cs и ^{60}Co составляет 70—96 %.

4. Для глубокой очистки ЖРС от всех радионуклидов наиболее целесообразно применять комплексную мембранно-сорбционную схему, включающую на первой стадии пропускание ЖРС через нанофильтрационный блок с последующей сорбционной доочисткой пермеата на сорбенте Термоксид-35. Использование данной схемы позволяет более чем на два порядка снизить удельную активность радионуклидов в очищенном растворе.

5. На основании полученных экспериментальных результатов в качестве наиболее перспективной была предложена комплексная мембранно-сорбционная технология переработки ЖРС АЭС с РУ ВВЭР-1200/ТОИ, состоящая из стадий отделения взвешенных частиц, нанофильтрационной очистки, сорбционной доочистки на сорбенте Термоксид-35 и обратноосмотической доочистки с получением солевого плава категории ОНАО.

6. При использовании предлагаемой комплексной схемы, по сравнению с базовой, количество кондиционированных ТРО в 3,6 раза меньше. В случае подтверждения полученных результатов при укрупненной проверке технологии на реальных ЖРС последующее ее внедрение при обращении с ТВ на АЭС нового поколения позволит значительно снизить как капитальные, так и эксплуатационные затраты.

Работа проводилась в соответствии с Комплексной программой НИОКР по разработке малоотходных технологий переработки и кондиционирования ЖРО для обеспечения целевых показателей в части сокращения удельных объемов радиоактивных отходов от 27.01.2023 № 9/02/133-пм и Техническим заданием на выполнение научно-исследовательской и опытно-конструкторской работы: «Развитие современной ядерной энергетики на базе технологий водно-водяного энергетического реактора (ВВЭР) в части разработки малоотходной технологии обращения с жидкими радиоактивными средами АЭС ВВЭР-1200/ТОИ» от 15.05.2023 № 9/02/285-ТЗ.

Литература

1. *Рябчиков Б. Е.* Очистка жидких радиоактивных отходов. М. : ДеЛи принт. 2008. 516 с.

2. *Рощектаев Б. М.* Водно-химический режим АЭС с реакторами ВВЭР-1000 и РБМК-1000 : Учебное пособие. — М. : НИЯУ МИФИ, 2010. 132 с.

3. *Савкин А. Е.* Разработка и испытания технологии переработки жидких радиоактивных отходов АЭС // Радиохимия. 2011. Т. 53. № 5. С. 470—473.

4. *Авезниязов С. Р., Стахив М. Р.* Опыт работы по обращению с ЖРО на Кольской АЭС // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 49—54.
5. *Волков А. С., Наливайко Е.М.* Обращение с радиоактивными отходами на блоке №1 НВАЭС-2 проекта АЭС-2006 // Известия высших учебных заведений. Ядерная энергетика. 2017. № 3. С. 183—194. DOI: 10.26583/npe.2017.3.17.
6. Унифицированные методы анализа вод. / Под общ. ред. д-ра хим. наук, проф. Ю. Ю. Лурье. 2-е изд., испр. — М. : Химия, 1973. 376 с. — С. 45.
7. *Шарло Г.* Методы аналитической химии. Часть 2. / Пер. с фр., доп. и общ. ред. проф. Ю. Ю. Лурье. 2-е изд., испр. — М. : Химия, 1969. 1206 с.
8. *Алехин Ю. В., Макарова М. А, Козаченко (Маркова) Е. А., Шипилова Е. С., Николаева И. Ю., Макаров М. И.* Сравнение молекулярно-массового распределения частиц коллоидной размерности по данным каскадной и непрерывной фильтрации природных вод // Труды ВЕСЭМПГ-2017, Москва, 18—19 апреля 2017 г. — М. : ГЕОХИ РАН. 2017. С. 316—320.
9. *Мальковский В. И. и др.* Анализ коллоидного переноса 90 Sr подземными водами // Доклады Академии наук. 2014. Т. 458. № 1. С. 80—82. DOI: 10.7868/S0869565214250227.
10. *Мальковский В. И., Пэк А. А.* Влияние коллоидов на перенос радионуклидов подземными водами // Геология рудных месторождений. 2009. Т. 51. № 2. С. 91—106.
11. *Милютин В. В., Некрасова Н. А., Каптаков В. О., Козлитин Е. А.* Разработка унифицированной методики определения сорбционно-селективных характеристик сорбционных материалов по отношению к радионуклидам цезия и стронция // Вопросы радиационной безопасности. 2020. № 3. С. 16—21.
12. *Милютин В. В., Козлов П. В., Некрасова Н. А.* Современные методы переработки жидких радиоактивных отходов : Учебное пособие для студентов, обучающихся по специальности «Химическая технология материалов современной энергетики». Изд. 2-е, доп. — Озёрск : ОТИ НИЯУ МИФИ, 2021. 172 с.
13. *Кузнецов Ю. В., Щебетковский В. Н., Трусов А. Г.* Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. — М. : Атомиздат, 1974. 366 с.
14. *Милютин В. В., Гелис В. М., Клиндухов В. Г., Обручиков А. В.* Исследование соосаждения микроколичеств Cs с ферроцианидами различных металлов // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 5. С. 444—445.
15. *Милютин В. В., Некрасова Н. А., Каптаков В. О.* Извлечение радионуклидов и продуктов коррозии из нейтральных и слабощелочных растворов методом микрофильтрации // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 1. С. 30—33.
16. *Милютин В. В., Некрасова Н. А., Каптаков В. О.* Извлечение радионуклидов, ионов металлов-макрокомпонентов и органических соединений из растворов методом нанофильтрации // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 6. С. 552—555.
17. *Рябчиков Б. Е.* Современная водоподготовка. — М. : ДеЛи плюс, 2013. 680 с.
18. *Пензин Р. А., Куликов К. Н., Милютин В. В. и др.* Опыт эксплуатации первой в Российской Федерации установки комплексной переработки жидких радиоактивных отходов с использованием технологии селективной сорбции на АО «ЦС «Звездочка»// Атомная энергия. 2021. Т. 131. № 6. С. 336—339.
19. *Слюнчев О. М., Бобров П. А., Акинцев А. С., Зубриловский Е. Н.* Опыт использования баромембранных процессов для очистки жидких радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. 2018. № 1 (2). С. 42—53.

Информация об авторах

Милютин Виталий Витальевич, доктор химических наук, заведующий лабораторией, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4), e-mail: vmilyutin@mail.ru.

Каптаков Виктор Олегович, кандидат химических наук, младший научный сотрудник, Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН (119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4), e-mail: v.kapt@yandex.ru.

Пензин Роман Андреевич, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник, НИЦ «Курчатовский институт» (123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1), e-mail: penzin_ra@nrcki.ru.

Петров Сергей Сильвестрович, заместитель директора ВНИИАЭС – НТС, директор отделения общестанционных технологий, АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по эксплуатации атомных электростанций» (109507, Москва, Ферганская ул., д. 25), e-mail: sspetrov@vniiaes.ru.

Ходалев Леонид Викторович, начальник отдела по разработке малоотходных технологий, АО «Всероссийский научно-исследовательский институт по эксплуатации атомных электростанций» (109507, Москва, Ферганская ул., д. 25), e-mail: lvkhodalev@vniiaes.ru.

Корнюшкина Ольга Викторовна, заместитель директора по производству и эксплуатации АЭС — директор Департамента по обращению с радиоактивными отходами, отработавшим ядерным топливом и выводу из эксплуатации АЭС, АО «Концерн Росэнергоатом» (115191, Москва, Холодильный пер., д. 3А), e-mail: kornushkina-ov@rosenergoatom.ru.

Матвеенко Александр Валентинович, главный технолог отдела по обращению с радиоактивными отходами Департамента инженерной поддержки, АО «Концерн Росэнергоатом» (115191, Москва, Холодильный пер., д. 3А), e-mail: matveenko-av@rosenergoatom.ru).

Библиографическое описание статьи

Милютин В. В., Каптаков В. О., Пензин Р. А., Петров С. С., Ходалев Л. В., Корнюшкина О. В., Матвеенко А. В. Разработка перспективной мембранно-сорбционной технологии очистки от радионуклидов жидких радиоактивных отходов АЭС с реакторными установками нового поколения ВВЭР-1200/ТОИ // Радиоактивные отходы. 2025. № 4 (33). С. 29—43. DOI: 10.25283/2587-9707-2025-4-29-43.

DEVELOPMENT OF A PROMISING MEMBRANE-SORPTION TECHNOLOGY FOR RADIONUCLIDE REMOVAL FROM LIQUID RADIOACTIVE WASTE AT NPP WITH NEXT-GENERATION WWER-1200/TOI REACTOR UNITS

Milyutin V. V.[1], Kaptakov V. O.[1], Penzin R. A.[2], Petrov S. S.[3], Khodalev L. V.[3], Kornyushkina O. V.[4], Matveenko A. V.[4]

[1]Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

[2]National Research Centre "Kurchatov Institute", Moscow, Russia

[3]JSC "All-Russian Research Institute for Nuclear Power Plants Operation", Moscow, Russia

[4]JSC "Concern Rosenergoatom", Moscow, Russia

Article received on October 10, 2025

This article presents the experimental results on the development of a low-waste technology designed to process liquid radioactive waste (LRW) from the operation of new-generation WWER-1200/TOI NPP. It specifies the chemical, radionuclide and phase-dispersion composition of several LRW streams from drain water and special laundries of Novovoronezh NPP-2 and Leningrad NPP-2. It presents data on the removal of the main dose-contributing radionuclides, i. e., ^{125}Sb, ^{137,134}Cs *and* ^{60}Co, *from LRW via sorption, membrane and precipitation methods. Based on these data, the paper proposes a comprehensive membrane-sorption processing technology for NPP LRW involving the following stages: separation of suspended particles; nanofiltration treatment; sorption post-treatment using the Termoksid-35 sorbent and reverse osmosis post-treatment to produce a salt melt of the VLLW category. Based on the proposed comprehensive flowchart, conditioned solid radioactive waste volume was reduced by 3.6 times compared to the basic one, which may considerably reduce both capital and operating costs.*

Keywords: *NPP, liquid radioactive media, radionuclides, treatment, sorption, precipitation, membrane processes, radioactive waste.*

The study was sponsored under activity 1.1 of the Integrated R&D Program of the Rosenergoatom Concern JSC for the development of low-waste technologies for LRW processing and conditioning seeking to comply with target indicators for specific radioactive waste volume reduction of January 27, 2023 No. 9/02/133-pm.

References

1. Ryabchikov B. E. *Ochistka zhidkikh radioaktivnykh otkhodov* [Liquid Radioactive Waste Treatment]. Moscow, Deli Print Publ., 2008. 516 p.

2. Roshchektayev B. M. *Vodno-khimicheskiy rezhim AES s reaktorami VVER-1000 i RBMK-1000: Uchebnoye*

posobiye [Water Chemistry at NPPs with WWER-1000 and RBMK-1000 Reactor Units: Tutorial]. Moscow, NRNU MEPhI Publ., 2010. 132 p.
3. Savkin A. E. Razrabotka i ispytaniya tekhnologii pererabotki zhidkikh radioaktivnykh otkhodov AES [Development and Testing of a Processing Technology for Liquid Radioactive Waste from NPPs]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2011, vol. 53, no. 5, pp. 470—473.
4. Avezniyazov S. R., Stakhiv M. R. Opyt raboty po obrashcheniyu s ZHRO na Kol'skoy AES [Experience of recycling the liquid radioactive waste at the Kola NPP]. *Radioaktivnyye otkhody — Radioactive Waste,* 2018, no. 4 (5), pp. 49—54.
5. Volkov A. S., Nalivayko E. M. Obrashcheniye s radioaktivnymi otkhodami na bloke No. 1 NVAES-2 proyekta AES-2006 [Radioactive Waste Management at the Novovoronezh NPP II-1 (NPP-2006 Design)]. *Izvestiya vuzov. Yadernaya energetika — Nuclear Energy and Technology,* 2017, no. 3, pp. 183—194.
6. *Unifitsirovannyye metody analiza vod* [Unified Methods of Water Analysis]. Ed. by Yu. Yu. Lurye. Moscow, Khimiya Publ., 1973. 376 p. P. 45.
7. Sharlot G. *Metody analiticheskoy khimii* [Methods of Analytical Chemistry]. Part 2. Moscow, Khimiya Publ., 1969. 1206 p.
8. Alekhin Yu. V., Makarova M. A., Kozachenko (Markova) E. A., Shipilova E. S., Nikolaeva I. Yu., Makarov M. I. *Sravneniye molekulyarno-massovogo raspredeleniya chastits kolloidnoy razmernosti po dannym kaskadnoy i nepreryvnoy fil'tratsii prirodnykh vod* [Comparison of the Molecular Weight Distribution of Colloidal Particles Based on Cascade and Continuous Natural Water Filtration]. *Trudy VESEMPG-2017* [Proceedings of the All-Russian Scientific Research Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry 2017]. Moscow, Geokhi RAS Publ., 2017. Pp. 316—320.
9. Malkovsky V. I. et al. Analiz kolloidnogo perenosa 90Sr podzemnymi vodami [Analysis of colloidal transfer of strontium-90 with groundwater]. *Doklady Akademii nauk — Reports of the Academy of Sciences,* 2014, vol. 458, no. 1, pp. 1104—1106. DOI: 10.1134/S1028334X14090104.
10. Malkovsky V. I., Pek A. A. Vliyaniye kolloidov na perenos radionuklidov podzemnymi vodami [Effect of colloids on transfer of radionuclides by subsurface water]. *Geologiya rudnykh mestorozhdeniy — Geology of ore deposits,* 2009, vol. 51, no. 2, pp. 79—92. DOI: 10.1134/S1075701509020019.
11. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Kaptakov V. O., Kozlitin E. A. Razrabotka unifitsirovannoy metodiki opredeleniya sorbtsionno-selektivnykh kharakteristik sorbtsionnykh materialov po otnosheniyu k radionuklidam tseziya i strontsiya [Development of a Unified Procedure for Determining Sorption-Selective Properties of Sorption Materials with Respect to Cesium and Strontium Radionuclides]. *Voprosy radiatsionnoy bezopasnosti — Issues of Radiation Safety,* 2020, no. 3, pp. 16—21.
12. Milyutin V. V., Kozlov P. V., Nekrasova N. A. *Sovremennyye metody pererabotki zhidkikh radioaktivnykh otkhodov: Uchebnoye posobiye dlya studentov, obuchayushchikhsya po spetsial'nosti "Khimicheskaya tekhnologiya materialov sovremennoy energetiki"* [Modern Liquid Radioactive Waste Processing Methods: a Textbook for Students Studying Chemical Technology of Materials for Modern Power Engineering]. Ozersk, OTI NRNU MEPhI Publ., 2021. 172 p.
13. Kuznetsov Yu. V., Shchebetkovsky V. N., Trusov A. G. *Osnovy ochistki vody ot radioaktivnykh zagryazneniy* [Fundamentals of Water Treatment from Radioactive Contamination]. Moscow, Atomizdat Publ., 1974. 366 p.
14. Milyutin V. V., Gelis V. M., Klindukhov V. G., Obruchikov A. V. Issledovaniye soosazhdeniya mikrokolichestv Cs s ferrotsianidami razlichnykh metallov [Coprecipitation of microamounts of Cs with ferrocyanides of various metals]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2004, vol. 46, no. 5, pp. 479—480. DOI: 10.1007/s11137-005-0014-9.
15. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Kaptakov V. O. Izvlecheniye radionuklidov i produktov korrozii iz neytral'nykh i slaboshchelochnykh rastvorov metodom mikrofil'tratsii [Extraction of radionuclides and corrosion products from neutral and slightly alkaline solutions by microfiltration]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2016, vol. 58, no. 1, pp. 30—33.
16. Milyutin V. V., Nekrasova N. A., Kaptakov V. O. Izvlecheniye radionuklidov, ionov metallov-makrokomponentov i organicheskikh soyedineniy iz rastvorov metodom nanofil'tratsii [Extraction of Radionuclides, Macro-Metal Ions and Organic Compounds from Solutions by Nanofiltration]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2016, vol. 58, no. 6, pp. 552—555.
17. Ryabchikov B. E. *Sovremennaya vodopodgotovka* [Modern Water Treatment]. Moscow, DeLi Plus Publ., 2013. 680 p.
18. Penzin R. A., Kulikov K. N., Milyutin V. V. et al. Opyt ekspluatatsii pervoy v Rossiyskoy Federatsii ustanovki kompleksnoy pererabotki zhidkikh radioaktivnykh otkhodov s ispol'zovaniyem tekhnologii selektivnoy sorbtsii na AO "TSS "Zvezdochka" [The Experience of Operating a Facility for Complex Processing of Liquid Radioactive Waste Using Selective Sorption Technology at JSC SRC "Zvezdochka"]. *Atomnaya energiya — Atomic Energy,* 2021, vol. 131, no. 6, pp. 336—339.
19. Slyunchev O. M., Bobrov P. A., Akintsev A. S., Zubrilovskij E. N. Opyt ispol'zovaniya baromembrannykh protsessov dlya ochistki zhidkikh radioaktivnykh otkhodov [Experience Gained in Baro-Membrane Process Application for Liquid Radwaste Treatment]. *Radioaktivnyye otkhody — Radioactive Waste,* 2018, no 1 (2), pp. 42—53.

Information about the authors

Milyutin Vitaly Vital'evich, Doctor of Chemical Sciences, Head of Laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (31, Bldg. 4, Leninsky Prospect, Moscow, 119071, Russia), e-mail: vmilyutin@mail.ru.

Kaptakov Victor Olegovich, Ph.D. in Chemistry, Junior Researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (31, Bldg. 4, Leninsky Prospect, Moscow, 119071, Russia), e-mail: v.kapt@yandex.ru.

Penzin Roman Andreevich, Ph.D. in Technical Sciences, Leading Researcher, National Research Centre "Kurchatov Institute" (1, Academic Kurchatov sq., Moscow, 123182, Russia), e-mail: penzin_ra@nrcki.ru.

Petrov Sergey Silvestrovich, Deputy Director of VNIIAES-NTP, Director of the Department of General Station Technologies, JSC "All-Russian Research Institute for Nuclear Power Plants Operation" (25, Ferganskaya st., Moscow, 109507, Russia), e-mail: sspetrov@vniiaes.ru.

Khodalev Leonid Viktorovich, Head of the Low-Waste Technnologies Development Department, JSC "All-Russian Research Institute for Nuclear Power Plants Operation" (25, Ferganskaya st., Moscow, 109507, Russia), e-mail: lvkhodalev@vniiaes.ru.

Kornyushkina Olga Viktorovna, Deputy Director for NPP Production and Operation — Director of the Department for Radioactive Waste Management, Spent Nuclear Fuel and Decommissioning of Nuclear Power Plants, JSC "Concern Rosenergoatom" (3A, Kholodil'ny Lane, Moscow, 115191, Russia), e-mail: kornushkina-ov@rosenergoatom.ru.

Matveenko Alexander Valentinovich, Chief Technologist of the Radioactive Waste Management Department of the Engineering Support Department, JSC "Concern Rosenergoatom" (3A, Kholodil'ny Lane, Moscow, 115191, Russia), e-mail: matveenko-av@rosenergoatom.ru.

Bibliographic description

Milyutin V. V., Kaptakov V. O., Penzin R. A., Petrov S. S., Khodalev L. V., Kornyushkina O. V., Matveenko A. V. Development of a Promising Membrane-Sorption Technology for Radionuclide Removal from Liquid Radioactive Waste at NPP with Next-Generation WWER-1200/TOI Reactor Units. *Radioactive Waste,* 2025, no. 4 (33), pp. 29—43. DOI: 10.25283/2587-9707-2025-4-29-43. (In Russian).