DOI: 10.25283/2587-9707-2025-4-18-28 УДК 621.039.714

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ВВЭР-1200 ОТ РАДИОНУКЛИДОВ

А. Е. Савкин[1], Ю. Т. Сластенников[1], Е. Е. Осташкина[1], С. С. Петров[2], Л. В. Ходалев[2], А. В. Матвеенко[3], А. А. Кащенко[3]

[1]НПК — Сергиево-Посадский филиал ФГУП «РАДОН», Сергиев Посад, Московская область

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

[3]АО «Концерн Росэнергоатом», Москва

Статья поступила в редакцию 10 октября 2025 г.

Проведена разработка технологии очистки кубовых остатков Нововоронежской АЭС-2 и Ленинградской АЭС-2 с реакторами типа ВВЭР-1200 от основных дозообразующих радионуклидов (^{7}Be, ^{59,63}Ni, ^{124,125}Sb, ^{137,134}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn, ^{110m}Ag*) с использованием сорбционных, осадительных, деструктивных и мембранных методов. Предложена технологическая схема очистки, включающая стадии озонирования, фильтрации, корректировки pH и обработки сорбентом Термоксид-35. Полученный фильтрат после упаривания до сухих солей имел удельную* α*-активность <110 Бк/кг и* β*-активность — 1 000—3 000 Бк/кг, обусловленную присутствием природного изотопа* ^{40}K*. По оценке материального баланса коэффициент уменьшения объема радиоактивных отходов при переработке кубовых остатков НВАЭС-2 и ЛАЭС-2 составляет 132,6 и 36,4 соответственно. При пересчете на объем исходных жидких радиоактивных сред со средним солесодержанием ~4 г/л расчетный коэффициент уменьшения объема РАО составляет ~3900 и ~3270 соответственно.*

Ключевые слова: *жидкие радиоактивные отходы, АЭС, кубовые остатки, озонирование, фильтрация, корректировка pH, сорбция, Термоксид-35, радиоактивные отходы.*

Введение

Задача создания малоотходных технологий переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) АЭС является весьма актуальной ввиду большого количества накопленных и вновь образующихся отходов данного вида. При эксплуатации атомных электростанций основным видом ЖРО являются кубовые остатки (КО), образующиеся при упаривании различных радиоактивных сред (трапные воды, регенерационные и дезактивационные растворы, воды спецпрачечной). Для переработки КО на отечественных АЭС до недавнего времени использовали цементирование, битумирование и глубокое упаривание. Эти методы позволяют перевести их в форму, безопасную для окружающей среды, но не обеспечивают значительного сокращения объема РАО, направляемых на захоронение.

С 2007 г. на Кольской АЭС, с 2017 г. на Смоленской АЭС, а с 2024 г. на Курской АЭС для переработки КО используют установку ионоселективной очистки (УИСО), реализующую такие технологические стадии, как озонирование, фильтрация для отделения образующегося осадка и сорбция на ферроцианидном сорбенте Термоксид-35 (Т-35). При озонировании происходит разрушение комплексов и перевод

радионуклидов кобальта и марганца в осадок гидроокисей металлов с последующим отделением путем фильтрации. Радионуклиды цезия извлекают при пропускании полученного фильтрата через сорбент Т-35. После его последующего глубокого упаривания, при остывании, образуется твердый солевой остаток («солевой плав»), не относящийся к РАО. При этом сокращение их объема относительно исходного КО составляет 80—100 раз.

Однако, как показала практика, для очистки вновь образованных трапных вод АЭС нового поколения, например Нововоронежской АЭС-2 (НВАЭС-2) с реактором ВВЭР-1200, где основными радионуклидами являются ^{7}Be, ^{124,125}Sb, ^{137,134}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn, данная технология переработки является неэффективной [1]. Проблема удаления изотопов сурьмы связана с их нахождением в КО как в растворимых ионных формах, так и в виде коллоидов и псевдоколлоидов, различных комплексов, в зависимости от pH и химического состава КО.

Основной целью данной работы является изучение возможности и условий извлечения основных радионуклидов, входящих в состав КО НВАЭС-2 и Ленинградской АЭС-2 (ЛАЭС-2), сорбционными, осадительными, деструктивными и мембранными методами.

Для достижения указанной цели выполнены следующие работы:

- в статических условиях в щелочной и кислой средах определены значения коэффициентов распределения радионуклидов K_d и коэффициентов очистки от радионуклидов $K_{оч}$ исходного и окисленного КО с использованием перспективных селективных сорбентов;
- выполнена очистка КО в динамических условиях в щелочной и кислой средах с использованием выбранных селективных ионообменных материалов;
- определен ресурс сорбента;
- определены коэффициенты очистки при осаждении (соосаждении) радионуклидов в КО с использованием различных коллекторов в щелочной и кислой средах;
- определен необходимый рейтинг мембран для очистки КО от основных радионуклидов методами микрофильтрации и ультрафильтрации после проведения окисления;
- изучено влияние окисления (деструкции комплексов) и последующего введения коллекторов на сорбцию радионуклидов в КО в кислой и щелочной средах;
- разработана технологическая схема очистки КО от радионуклидов;
- проведена оценка материального баланса технологии очистки КО ВВЭР-1200.

В качестве наиболее предпочтительного из деструктивных методов определено пероксидное окисление и озонирование [2]—[4], которые не приводят к образованию дополнительных вторичных отходов, за исключением осадков, обусловленных присутствием продуктов коррозии в макроколичествах (десятки мг/дм^3) в исходном КО.

Из осадительных методов предпочтительнее выглядит соосаждение на гидроксиде железа, который является коллектором для большого количества радионуклидов, в том числе ^{7}Be, ^{124}Sb, ^{125}Sb [7].

Из сорбционных способов — наиболее оптимально использование неорганических сорбентов, по которым накоплен опыт очистки КО от радионуклидов ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{7}Be, ^{124}Sb, ^{125}Sb [4]—[6].

В качестве базовой технологии очистки КО НВАЭС-2 и ЛАЭС-2 рассмотрена применяемая на УИСО Кольской АЭС и модернизированная с целью очистки от радионуклидов ^{7}Be, ^{124}Sb, ^{125}Sb и др. [4].

Экспериментальная часть

Используемое оборудование и методы исследования

Определение химического состава КО проводили методами атомно-абсорбционной спектрометрии, пламенной фотометрии, ионной хроматографии. Определение его радионуклидного состава осуществляли методами α-, β-, γ-спектрометрии. Радионуклидный состав проб определяли с использованием гамма-спектрометра с полупроводниковым детектором ОЧГ GEM-15280-P-Plus ORTEC. Определение суммарных удельных α- и β-активностей осуществляли с помощью радиометра альфа-бета-излучения с высокочувствительным 10-канальным счетчиком LB-770-2. Для проведения озонирования использовали озонаторную установку серии OzO 10 с паспортной производительностью по озону 10 г/ч.

Исследование деструктивных методов переработки кубовых остатков

Озонирование КО осуществляли кислородно-озоновой смесью в мерном цилиндре объемом до 1 л, помещенном в термостат. В качестве газораспределительного устройства использовали пластину из пористой нержавеющей стали. Исследование проводили при температуре 60 °С, pH ~12, в периодическом режиме.

Отделение образовавшегося при озонировании осадка производили с помощью различных фильтров:

- «белая лента»;
- «синяя лента»;
- пористая нержавеющая сталь (ПНС) с покрытием из TiO_2 и размером пор 0,07 мкм;
- ПНС с покрытием TiO_2 и размером пор 0,2 мкм.

Фильтрат направляли на гамма-спектрометрию. Полноту окисления фильтрата контролировали по значению химического потребления кислорода (ХПК).

Пероксидное окисление КО исследовали следующим образом: в 100 мл пробы добавили концентрированную HNO_3 до pH 3, затем внесли 0,5 мл раствора $FeSO_4$ с концентрацией 10 г/л, нагрели до 70—80 °С и при перемешивании добавили пероксид водорода (с концентрацией 40 %) до постоянной оптической плотности в фильтрате отбираемой пробы при контроле и корректировке pH. Окисленный КО пропустили через двойной фильтр «синяя лента», полученный фильтрат анализировали на гамма-спектрометре.

Исследование сорбционных методов переработки кубовых остатков

При проведении исследования в статических условиях в 10 мл КО вносили 0,1 г сорбента, затем перемешивали в закрытых пробирках в течение 2—7 суток, пропускали через двойной фильтр «синяя лента» и анализировали фильтрат на гамма-спектрометре.

При испытаниях селективных сорбентов в динамических условиях предварительно окисленный кубовый остаток заливали в емкость лабораторной установки и прокачивали через четыре последовательно соединенных фильтра с полезным объемом 7,5 мл каждый, заполненных ферроцианидным сорбентом. КО подавали перистальтическим насосом с расходом 60—65 мл/ч. Отбор проб проводили после второго и четвертого фильтров. Температура растворов составляла 20—23 °С.

Контролировали следующие параметры:

- радионуклидный состав исходного раствора и фильтратов после второго и четвертого фильтров;
- общий объем пропущенного раствора;
- скорость пропускания растворов (периодической хронометрией).

Исследование соосаждения радионуклидов в кубовых остатках

Соосаждение радионуклидов в КО проводили с использованием хлорида железа в качестве коллектора, обладающего высокой эффективностью ко многим радионуклидам в щелочной и кислой средах и низкой стоимостью. К 100 мл КО добавляли аликвоту (1—10 мл) $FeCl_3$ (10 г/л), корректировали pH до заданного значения, позволяющего получить осадок хлорида железа, и перемешивали на магнитной мешалке в течение 15 минут. Фильтрат анализировали на гамма-спектрометре.

Результаты и их обсуждение

Определение характеристик кубового остатка

Радионуклидный состав КО НВАЭС-2 определяется следующими основными радионуклидами: ^{7}Be, $^{124,125}Sb$, $^{137,134}Cs$, ^{60}Co, ^{54}Mn. Удельная активность наиболее значимых $^{124,125}Sb$, $^{137,134}Cs$ составляет $n \times (10^3—10^4)$ Бк/л, pH > 12 (табл. 1).

Таблица 1. Радионуклидный состав КО НВАЭС-2

Номер пробы	Шифр пробы	Дата отбора	Удельная активность, Бк/л						
			^{137}Cs	^{125}Sb	^{124}Sb	^{60}Co	^{134}Cs	^{54}Mn	^{7}Be
K1	20KPK30BB001	31.05.2024	8 500	65 800	16 500	1 640	700	712	700
K2	10KPK30BB002	31.05.2024	2 900	35 200	*	640	610	*	*
50	20KBF20AT001	23.09.2024	9 100	60 000	*	1 540	1 880	*	*
46	20KBF20AT001	29.10.2024	9 200	47 300	*	1 120	*	180	*

*ниже порога обнаружения

Таблица 2. Радионуклидный состав КО ЛАЭС-2

Номер пробы	Шифр пробы	Дата отбора	Удельная активность, Бк/л			
			^{137}Cs	^{125}Sb	^{60}Co	^{134}Cs
143/2	20KPK20BB001	18.10.24	$1{,}9 \cdot 10^5$	$2{,}6 \cdot 10^5$	$6{,}4 \cdot 10^3$	$1{,}1 \cdot 10^5$
142/2	20KPK10BB001	16.10.24	$2{,}7 \cdot 10^5$	$3{,}44 \cdot 10^5$	$9{,}0 \cdot 10^3$	$1{,}59 \cdot 10^5$
144/1	20KPK10BB001	24.06.24	$2{,}09 \cdot 10^5$	$2{,}6 \cdot 10^5$	$7{,}0 \cdot 10^3$	$1{,}18 \cdot 10^5$
147/1	10KPK10BB002	24.06.24	$1{,}64 \cdot 10^5$	$7{,}7 \cdot 10^4$	$1{,}36 \cdot 10^4$	$3{,}6 \cdot 10^4$

Радионуклидный состав КО ЛАЭС-2 близок КО НВАЭС-2 (табл. 2), но отличается более высокой удельной активностью (^{124,125}Sb, ^{137,134}Cs — n × 10^5 Бк/л).

Химический состав КО НВАЭС-2 характеризуется солесодержанием порядка 150 г/л, которое обусловлено в основном нитратами, боратами и карбонатами натрия. Из-за высокого pH концентрация боратов (в пересчете на борную кислоту) превышает 50 г/дм^3 (табл. 3).

Таблица 3. Химические параметры КО НВАЭС-2

Номер пробы	Шифр пробы	Дата отбора	pH	ХПК, мг/дм^3	Солесодержание, г/л
K1	20KPK30BB001	31.05.2024	>12	1160	⩽150
K2	10KPK30BB002	31.05.2024	>12	1930	
50	20KBF20AT001	23.09.2024	>12	820	
46	20KBF20AT001	29.10.2024	>12	1010	

При планируемой корректировке pH КО НВАЭС-2 в кислую область тетрабораты, находящиеся в щелочной среде, будут превращаться в борную кислоту, растворимость которой значительно меньше, чем у боратов в щелочной среде. При корректировке pH возможно образование осадка борной кислоты, что и было подтверждено при проведении эксперимента с КО НВАЭС-2 при pH 3. Чтобы исключить данное негативное явление, были проведены опыты с разбавлением КО перед корректировкой pH дистиллированной водой в соотношении вода/КО 0,1—0,5 с шагом 0,1. Для проведения дальнейших экспериментов было принято соотношение вода/КО 0,25/1, при котором образование осадка не происходит.

Химический состав КО ЛАЭС-2 близок КО НВАЭС-2, но отличается более высоким солесодержанием (до 400 г/л) и ХПК (до 13,7 г/дм^3), что обусловлено совместной переработкой на выпарных аппаратах ВСП и ТВ, а также более низким pH (~ 10) (табл. 4). Выпадения осадка борной кислоты при корректировке pH в кислую область в КО ЛАЭС-2 не происходит.

Таблица 4. Химические параметры КО ЛАЭС-2

Номер пробы	Шифр пробы	Дата отбора	pH	ХПК, мг/дм^3	Солесодержание, г/л
143/2	20KPK20BB001	18.10.24	10,1	13 700	376
142/2	20KPK10BB001	16.10.24	10,3	13 300	381
144/1	20KPK10BB001	24.06.24	10,2	12 100	286
147/1	10KPK10BB002	24.06.24	10,4	11 900	137

Результаты исследования процесса озонирования

Озонирование провели на четырех типах КО НВАЭС-2 и ЛАЭС-2. Примеры озонирования для их выборочных проб приведены в табл. 5 и 6.

Таблица 5. Озонирование КО НВАЭС-2, шифр пробы 20KPK30BB001 (№ K1) (V = 400 мл)

Время, мин	pH	Д^{400*}	Расход O_2, л/мин	Концентрация O_3, мг/л	Примечания
90	>12	0,065	1,0	168	Пенообразование, добавили пеногаситель, осадка нет
180	>12	0,036	1,0	164	Осадка нет, добавили коллектор — 10 мл $Co(NO_3)_2$(5 г/л)
240	>12	0,030	1,0	171	Черный осадок
360	>12	0,026	1,0	166	–
420	>12	0,027	1,0	170	Завершение

*оптическая плотность пробы на длине волны 400 нм

Таблица 6. Озонирование КО ЛАЭС-2, шифр пробы 20KPK10BB001 (№ 142/2) (V = 400 мл, pH 10, скорректировали до 12,16)

Время, мин	pH до/после корректировки	Д^{400*}	Расход O_2, л/мин	Концентрация O_3, мг/л	Примечания
90	9,99 /12,1	0,249	1,0	167	Пенообразование, добавили пеногаситель, по окончании скорректировали pH
210	9,3 /12,2	0,070	1,0	170	По окончании скорректировали pH
330	10,4 /12,2	0,030	1,0	172	Черный осадок
450	12,0	0,031	1,0	171	Завершение

*оптическая плотность пробы на длине волны 400 нм

Таблица 7. Сводные результаты озонирования КО

№ пробы	ХПК исх, мгO_2/дм^3	ХПК кон, гO_2/дм^3	Введение коллектора	Удельная активность фильтрата*, Бк/дм^3 ^{60}Co/^{54}Mn	Концентрация взвесей, г/дм^3
K1	1160	0,058	+	<20/<20	0,098
K2	1930	0,030	+	<20/<20	0,102
50	820	0,038	+	<20/<20	0,091
46	1010	0,042	+	<20/<20	0,088
142/2	13 700	0,045	–	<20/<20	1,51
143/2	13 300	0,049	–	<20/<20	1,45
144/1	12 100	0,034	–	<20/<20	1,30
147/1	11 900	0,051	–	<20/<20	0,465

* минимальная измеряемая удельная активность

Сводные результаты озонирования КО НВАЭС-2 и ЛАЭС-2 приведены в табл. 7.

По данным табл. 5—7 видно, что озонирование позволяет после фильтрации на двойном фильтре «синяя лента» выделить практически полностью (до величины удельной активности < 20 Бк/л) радионуклиды кобальта и марганца. Концентрация взвесей после озонирования КО ЛАЭС-2 значительно выше, чем для НВАЭС-2, что определяется содержанием продуктов коррозии в исходных КО, таких как железо, никель, хром, которые являются компонентами конструкционной нержавеющей стали, а также взвесями, поступающими в кубовые остатки в результате переработки вод спецпрачечной. Поскольку в КО НВАЭС-2 концентрация этих компонентов значительно ниже, при их озонировании не происходило образование осадка.

Соосаждение радионуклидов протекало на дополнительно вводимом коллекторе нитрате кобальта (II) в количестве 100 мг/л, который при озонировании образовывал гидроксид кобальта (+3). Концентрация взвесей при озонировании КО НВАЭС-2 составила около 100 мг/л, что на порядок меньше, чем для ЛАЭС-2.

Результаты исследования процесса пероксидного окисления кубового остатка

Целью изучения пероксидного окисления КО являлось определение его эффективности как деструктивного метода разрушения неионных форм радионуклидов, а также влияния на последующую сорбцию радионуклидов на неорганических сорбентах.

Первые эксперименты по пероксидному окислению в щелочной среде, проведенные на КО ЛАЭС-2 (проба № 142/2), показали, что введение пероксида приводило к обильному газовыделению, что свидетельствовало о его саморазложении. После его внесения в объеме 50 мл пероксида на 100 мл КО оптическая плотность фильтрата отбираемой пробы уменьшилась только в 1,5 раза, что показывает неэффективность пероксидного окисления в щелочной среде и согласуется с литературными данными [3], поэтому далее процесс проводили в кислой среде.

При окислении происходило испарение воды, начальный объем КО поддерживали путем периодического добавления подогретой воды (дистиллированной), а температуру поддерживали с помощью регулятора нагревательной платформы. Как было установлено по критерию оптической плотности фильтрата $Д^{400}$, пероксидное окисление КО достаточно эффективно. Попытки определить ХПК как более точный прямой критерий дали противоречивые результаты. По-видимому, получению достоверных данных мешал избыток пероксида водорода, расход которого был значителен и сравним с исходным объемом КО.

Во всех фильтратах КО после пероксидного окисления снижалась удельная активность по ^{125}Sb на 10—20 %, при этом для остальных радионуклидов она оставалась без изменений. Все полученные фильтраты использовали для определения K_d в статических условиях на различных сорбентах. Как показали дальнейшие эксперименты по сорбции в статических и динамических условиях, пероксидное окисление не обеспечивает эффективную очистку КО от ^{125}Sb.

Результаты исследования статической сорбции радионуклидов в кубовых остатках

Для проведения исследований были использованы селективные сорбенты, выпускаемые в опытно-промышленном масштабе и предоставленные АО «Неорганические сорбенты», следующих марок: Т-35, Т-3А, Т-3К, Т-3, Т-5, а также сорбенты ООО «КБ ТЕХНАБ»: LHT-9 (масс. %: TiO_2 — 80, N_2H_4 — 8, ост. — вода), LHT-M1 (масс. %: TiO_2 — 80, N_2H_4 — 8, Fe(CN) — 1—2, ост. — вода).

Испытания проводили на исходных КО НВАЭС-2 и ЛАЭС-2 в кислой и щелочной средах, а также на КО после озонирования и пероксидного окисления. По результатам экспериментов по сорбции в статических условиях можно сделать несколько выводов.

По КО НВАЭС-2:

- в щелочной среде ^{125}Sb сорбируется слабо, K_d — не выше 200;
- в кислой среде при pH 3—5 сорбция ^{125}Sb лучше, даже без окисления величина K_d находится в пределах 2 000—3 000 у сорбента Т-35 и еще выше у Т-3 и Т-5;
- лучшие результаты по сорбции ^{125}Sb показали сорбенты Т-3 и Т-5;
- извлекать и ^{125}Sb, и ^{137}Cs позволяют сорбенты Т-35 и LHT-M1, но последний механически не прочен.

По КО ЛАЭС-2:

- эффективно протекает сорбция ^{125}Sb только на окисленных КО при pH 3. Извлекать и ^{125}Sb, и ^{137}Cs позволяют сорбенты Т-35 и LHT-M1, но последний механически не прочен и быстро истирается, образуя мутный раствор. В динамических условиях это приведет к проскоку мелких частиц LHT-M1 в фильтрат и загрязнению его радионуклидами, что неприемлемо, поэтому Т-35 был выбран для испытаний в динамических условиях.

Результаты исследования сорбции радионуклидов в динамических условиях

Сорбцию радионуклидов в динамических условиях проводили с использованием сорбента Т-35 при pH 3. Исследовали КО НВАЭС-2 с разбавлением водой при соотношении вода/КО = 0,25. КО ЛАЭС-2 не разбавляли. Фильтрат после озонирования прокачивали с помощью перистальтического насоса через четыре колонки с сорбентом объемом 7,5 мл и высотой ~ 30 см каждая, с расходом 60 мл/ч. Это значение соответствует объемной скорости 4 колоночных объема в час. Такой расход используется на Кольской и Смоленской АЭС для очистки КО на промышленной установке, т. е. две колонки по высоте соответствовали одному фильтру-контейнеру ДШАК. Периодически отбирали пробы после второй и четвертой колонки и анализировали на гамма-спектрометре.

Первый эксперимент был выполнен на исходном КО НВАЭС-2 (№ К1). Очистка по ^{125}Sb имела низкую эффективность, что свидетельствовало о наличии ее неионных форм. Кроме того, при пропускании КО после корректировки pH через сорбент Т-35 на его гранулах происходило газовыделение, обусловленное длительностью разложения карбонатов в КО, и, по-видимому, снижающее эффективность его очистки от радионуклидов ^{125}Sb. Поэтому следующие испытания проводили на фильтратах КО после окисления и дегазации, которые выполнялись при температуре ~ 60 °С и перемешивании в течение 1 часа.

Результаты очистки КО НВАЭС-2 (№ К1) после озонирования и фильтрации, а также характеристики отработавшего сорбента представлены в табл. 8.

Как видно из табл. 8, уже при пропускании 100 к.о. происходит существенный проскок радионуклидов ^{125}Sb. Это подтверждает и анализ удельной активности отработавшего сорбента. Если изотопы цезия и бериллия практически полностью извлекаются на первой колонке, то ^{124,125}Sb распределяются по всем четырем. Это свидетельствует о более низкой кинетике сорбции сурьмы по сравнению с цезием, поэтому объемная скорость пропускания КО через Т-35 была снижена до 2 к.о./ч (30 мл/ч). Эффективность очистки по радионуклидам несколько возросла, но осталась недостаточной.

С целью решения данной проблемы для очистки КО (№ К1) был опробован сорбент ООО «КБ ТЕХНАБ» LHT-M1, но эффективность очистки КО №К1 на сорбенте КБ «ТЕХНАБ» была еще более низкой, чем при использовании сорбента Т-35.

Таблица 8. Результаты сорбции радионуклидов из КО НВАЭС-2, шифр пробы 20КРК30ВВ001 (№ К1), после озонирования и фильтрации, на сорбенте Т-35.

Исходная удельная активность, Бк/л: ^{137}Cs – 8600, ^{125}Sb – 4,5·10^4, ^{124}Sb – 1,02·10^4, pH ~ 3, v = 60 мл/ч

№ кол.	pH	Объем фильтрата V, мл	к.о.*	Удельная активность фильтрата, Бк/л		
				^{137}Cs	^{125}Sb	^{124}Sb
4	5,30	460	31	<15	<15	<15
2	–	560	37	<15	200	45
4	–	1440	96	<15	190	68
2	–	1540	103	<15	3700	820
4	–	1905	127	<15	480	75
2	–	2005	134	<15	5400	1300
4	4,90	2890	193	<15	870	200
2	–	2990	199	<15	9800	2200
4	4,91	3415	228	<15	1300	300
2	–	3465	231	<15	12400	2800
4	4,90	4330	289	<15	2100	500

*к.о. – колоночный объем.

Возвращаясь к очистке КО после озонирования и фильтрации, следует отметить, что pH раствора после сорбции на Т-35 составлял 4—5 при исходном pH 3. По-видимому, водородный показатель оказывает существенное влияние на кинетику сорбции сурьмы, поэтому Т-35 был переведен в H^+-форму. Более того, по нашей просьбе сотрудники АО «Неорганические сорбенты» изготовили опытную партию этого сорбента в H^+-форме.

Очистку КО НВАЭС-2, (№ К2), после озонирования и фильтрации проводили на Т-35, переведенном в H^+-форму. Результаты очистки представлены в табл. 9.

Удельная активность объединенного фильтрата, Бк/дм^3, составила: ^{125}Sb — 170, ^{60}Co < 1,3, ^{22}Na — 17, ^{137}Cs — 6,5;

- удельная активность сухих солей, Бк/кг: Sb — 1100, ^{60}Co < 110, ^{22}Na — 440, ^{137}Cs — 40.

Как видно, использование озонирования, фильтрации и сорбции на Т-35 в H^+-форме при очистке КО НВАЭС-2 (№ К2) позволяет получить как раствор, так и соли, не относящиеся к РАО. При этом ресурс сорбента превысил 400 к.о.

Очистку КО ЛАЭС-2, (№ 142/2), после озонирования и фильтрации проводили на Т-35, переведенном в H^+-форму. Данная проба была выбрана для испытаний как имеющая наибольшую удельную активность по радионуклидам цезия и сурьмы и максимальное ХПК. Результаты очистки представлены в табл. 10.

Таблица 9. Результаты сорбции радионуклидов из КО НВАЭС-2, шифр пробы 10КРК30ВВ002 (№ К2), после озонирования и фильтрации, на сорбенте Т-35 в Н+-форме.

Исходная удельная активность, Бк/л: ^{137}Cs — 1430, ^{125}Sb — 1,6·10^{4}, pH ~ 3, 4 колонки Т-35, v = 30 мл/ч

№ кол.	pH	Объем фильтрата V, мл	к.о.*	Удельная активность фильтрата, Бк/л	
				^{137}Cs	^{125}Sb
4	2,50	247	16	<8	<8
4	2,26	702	47	17	51
2	–	782	52	<8	<8
4	2,30	982	65	19	<8
4	2,28	1432	95	<8	<8
2	–	1482	99	<8	<8
4	2,98	1707	114	<8	<8
4	3,00	2162	144	<8	<8
2	–	2212	147	<8	<8
4	3,18	2442	163	<8	<8
4	2,99	2892	193	17	<8
2	–	2957	197	<8	<8
4	3,04	3147	210	<8	<8
4	3,09	3492	233	<8	<8
4	3,05	3692	246	<8	<8
2	3,53	3752	250	<8	300
4	3,42	4215	281	<8	<8
4	3,61	4875	325	<8	<8
2	3,82	4935	329	<8	1500
4	3,78	5625	375	<8	<8
4	3,92	6030	402	<8	120
2	4,12	6090	406	25	5300
4	4,25	6555	437	<8	930
4	4,24	6930	462	22	2700

*к.о. — колоночный объем

Таблица 10. Результаты сорбции радионуклидов из КО ЛАЭС-2, шифр пробы 20КРК10ВВ001 (№ 142/2), после озонирования и фильтрации, на сорбенте Т-35 (переведенном в Н$^{+}$-форму).

Исходная удельная активность, Бк/л: ^{137}Cs — 2,16·10^{5}, ^{125}Sb — 2,6·10^{5}, pH ~ 3, v = 30 мл/ч

№ кол.	pH	Объем фильтрата V, мл	к.о.	Удельная активность фильтрата, Бк/л	
				^{137}Cs	^{125}Sb
4	2,45	218	15	<4	<13
4	2,89	678	45	<4	<13
2	–	733	49	<4	52
4	3,01	968	65	<4	<13
4	3,08	1413	94	<4	<13

Окончание табл. 10

№ кол.	pH	Объем фильтрата V, мл	к.о.	Удельная активность фильтрата, Бк/л	
				^{137}Cs	^{125}Sb
2	–	1463	98	<4	63
4	2,80	1688	113	<4	23
4	3,10	2148	143	<4	<13
2	–	2198	147	<4	215
4	3,11	2438	167	<4	<13
4	2,85	2888	193	<4	150
2	–	2943	196	<4	560
4	2,96	3138	209	<4	140
4	3,14	3343	223	<4	155
2	3,67	3405	227	<4	1350
4	3,52	3885	259	<4	165
4	3,61	4320	288	<4	160
2	3,78	4380	292	<4	19000
4	4,08	4815	321	<4	1700
4	4,21	5445	363	<4	24000

Удельная активность объединенного фильтрата составила, Бк/дм^{3}: ^{125}Sb — 2000, ^{60}Co < 3,1, ^{40}K — 1700, ^{75}Se — 67, ^{22}Na — 27, ^{137}Cs < 3,8, а для сухих солей, Бк/кг: Sb — 5200, ^{60}Co < 110, ^{40}K — 4200, ^{75}Se — 110. Как видно, удельная активность как фильтрата, так и сухих солей определяется содержанием природного изотопа ^{40}K, т. е. использование при очистке КО ЛАЭС-2 озонирования, фильтрации и сорбции на Т-35 в H^{+}- форме позволяет получить раствор и соли, не относящиеся к РАО. При этом ресурс сорбента превысил 300 к.о.

Таким образом, в ходе проведенных испытаний определен способ очистки КО НВАЭС-2 и ЛАЭС-2 от основных радионуклидов, заключающийся в озонировании, фильтрации для отделения осадка, образующегося при озонировании, корректировке pH с дегазацией (удаление карбонатов), сорбции на Т-35, переведенном в H^{+}-форму, при pH 3.

Результаты исследования соосаждения радионуклидов в кубовом остатке

Из осадительных методов предпочтительнее выглядит соосаждение на гидроксиде железа, который является коллектором большого количества радионуклидов, в т. ч. ^{7}Be, ^{124}Sb, ^{125}Sb. Как показали эксперименты, данный способ намного более эффективен в кислой среде, но не позволяет очистить КО НВАЭС-2 и ЛАЭС-2 от сурьмы до требуемых показателей. При этом образуется большое количество вторичных отходов, что противоречит принципу создания малоотходных технологий.

Определение рейтинга фильтрации

Отделение образовавшегося при озонировании КО НВАЭС-2 и ЛАЭС-2 осадка осуществлялось на фильтрах с размером пор 10—20 мкм («белая лента»), 1—2 мкм («синяя лента»), 200 нм (ПНС) и 7 нм (ПНС).

Результаты анализов растворов, полученных после озонирования и фильтрации на различных фильтрах, представлены в табл. 11 и 12.

Таблица 11. Результаты очистки от радионуклидов КО ЛАЭС-2, шифр пробы 20КРК10ВВ001 (№ 142/2), за счет озонирования и последующего отделения осадка с помощью различных фильтров.

Исходная удельная активность КО, Бк/л: ^{60}Co – 1,2·10^4, ^{54}Mn – 880

Марка фильтра, размер пор, мкм	«Белая лента», ~10–20	«Синяя лента», ~1–2	ПНС, 0,2	ПНС, 0,007
Удельная активность фильтрата по ^{60}Co/^{54}Mn, Бк/кг	530/< 20	60/< 20	< 20/< 20	< 20/< 20

Таблица 12. Результаты очистки от радионуклидов КО НВАЭС-2, шифр пробы 20КРК30ВВ001 (№ К1), за счет озонирования и последующего отделения осадка с помощью различных фильтров.

Исходная удельная активность, Бк/л: ^{60}Co – 1640, ^{54}Mn – 712

Марка фильтра, размер пор, мкм	«Белая лента», ~10–20	«Синяя лента», ~1–2	ПНС, 0,2	ПНС, 0,007
Удельная активность фильтрата по ^{60}Co/^{54}Mn, Бк/кг	230/< 20	50/< 20	< 20/< 20	< 20/< 20

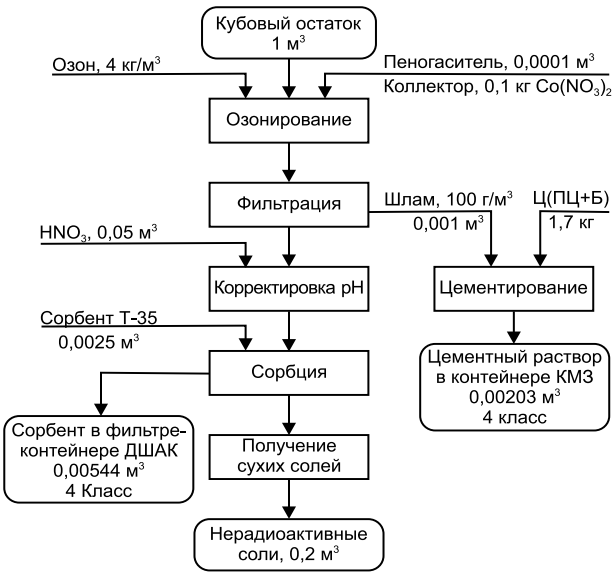
Как видно из представленных данных, использование фильтрующей перегородки с размерами пор 0,2 мкм позволяет гарантированно отделить осадок, а вместе с ним ^{60}Co и ^{54}Mn до значений ниже минимальной детектируемой удельной активности.

Материальный баланс

По результатам проведенных исследований был составлен предварительный материальный баланс разработанной технологии на примере КО НВАЭС-2 (рис. 1) и ЛАЭС-2 (рис. 2).

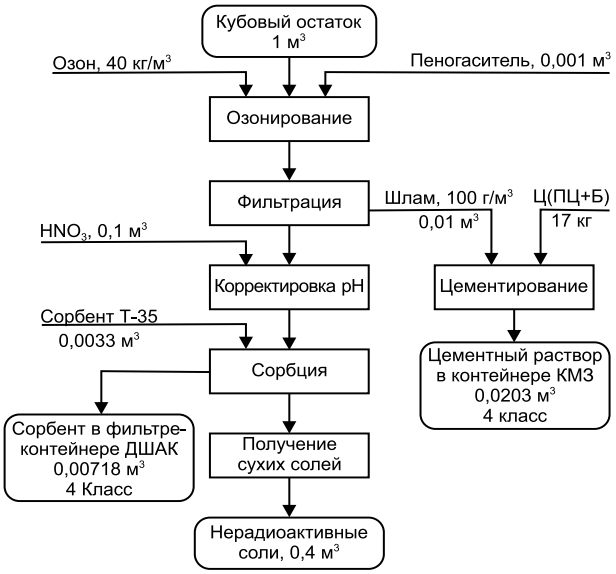
Исходные данные для расчета материального баланса переработки КО НВАЭС-2:

- объем переработки — 1 м^3;
- расход O_3, кг (ХПК × 3) × 1,2 = 1 × 3 × 1,2 = 4 кг/м^3;
- расход пеногасителя, м^3 — 0,001 (не учитываем);
- расход коллектора, кг — 0,1 (не учитываем);
- расход азотной кислоты, м^3 — 0,05 (или 65 кг);



$V_{общ}$ = 0,00544 + 0,00203 = 0,00747 м^3; КУО = 132

Рис. 1. Предварительный материальный баланс переработки КО НВАЭС-2



$V_{РАО} = V_c + V_{цр}$ = 0,00718 + 0,0203 = 0,02748 м^3; КУО = 36,4

Рис. 2. Предварительный материальный баланс переработки КО ЛАЭС-2

- расход Т-35, 1/400, м^3 — 0,0025 (по результатам экспериментов принимаем ресурс сорбента 400 к.о.).

Исходные данные для расчета материального баланса переработки КО ЛАЭС-2:

- объем переработки — 1 м^3;
- расход O_3, кг (ХПК × 3) × 1,2 = 10 × 3 × 1,2 = 40 кг/м^3;
- расход пеногасителя, м^3 × 0,001 (не учитываем);
- расход коллектора, кг — 0,1 (не учитываем);
- расход азотной кислоты, м^3 — 0,1 (или 130 кг);
- расход Т-35, 1/300, м^3 — 0,0033 (по результатам экспериментов принимаем ресурс сорбента 300 к.о.).

Для расчета материального баланса с учетом контейнеров, применяемых для размещения и кондиционирования РАО, принимаем следующие условия.

Объем шлама при переработке 1 м^3 КО составит: 0,1 кг (осадок) от озонирования (0,1 кг/м^3), а при его концентрировании до 100 кг/м^3 — 0,1·1/100 = 0,001 м^3. При цементировании сгущенного шлама объем цементного раствора — 0,0017 м^3.

Цементный компаунд, образующийся при отверждении шламов, размещается в контейнере типа КМ3. При этом объем РАО, направляемых на захоронение, увеличивается в соотношении 3,7/3,1, где 3,7 и 3,1 м^3 — общий и полезный объем контейнера соответственно.

Сорбент объемом 120 л находится в фильтр-контейнере диаметром 4,7 дм и высотой 7,05 дм. Удельную активность отработавшего сорбента, с учетом проведенных экспериментов, принимаем 10^8 Бк/кг как по ^{137}Cs, так и ^{125}Sb. При таких значениях необходимая биозащита фильтр-контейнера должна быть толщиной 5 см из углеродистой стали (МАЭД 0,1 м, мЗв/ч < 2), внешний объем составит 205 л, а с учетом геометрии увеличится в 205 л / (120 л·0,785) = 2,17 раза.

Результаты расчета материального баланса приведены в табл. 13.

Таблица 13. Объем вторичных отходов на 1 м^3 КО и коэффициенты уменьшения объема (КУО) отходов, рассчитанные для НВАЭС-2 и ЛАЭС-2

Параметр	НВАЭС-2	ЛАЭС-2
Объем сорбента, м^3	0,0025	0,0033
Объем контейнеризированного сорбента, м^3	0,00544	0,00718
Объем зацементированных шламов, м^3	0,0017	0,017
Объем контейнеризированного компаунда со шламами, м^3	0,00203	0,0203
Общий объем вторичных отходов, м^3	0,00754	0,0275
КУО на кубовый остаток	132,6	36,4
КУО на исходные ЖРС	3 900	3 270

Заключение

1. На основании литературных данных и анализа рынка производителей сорбентов определен круг наиболее перспективных селективных сорбционных материалов для извлечения основных дозоопределяющих радионуклидов из КО.

2. Установлены химический и радионуклидный составы КО НВАЭС-2 и ЛАЭС-2. Их удельная активность определяется радионуклидами: ^{7}Be, ^{124,125}Sb, ^{137,134}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn; активность наиболее значимых ^{124,125}Sb, ^{137,134}Cs составляет n·10^5 Бк/л. Солесодержание КО составляет 150—400 г/л при pH 10—12, что обусловлено в основном присутствием нитратов, боратов и карбонатов натрия.

3. Рассчитаны значения коэффициентов распределения K_d и очистки $K_{оч}$ для радионуклидов, присутствующих в КО НВАЭС-2 и ЛАЭС-2, в статических условиях в щелочной и кислой средах с использованием выбранных селективных сорбционных материалов без обработки, после озонирования и пероксидного окисления. Извлекать и ^{125}Sb, и ^{137}Cs позволяют сорбенты Т-35 и LHT-M1, но последний механически не прочен. Эффективно протекает сорбция сурьмы только на окисленных КО при pH 3.

4. В качестве основного деструктивного метода, позволяющего перевести неионные формы радионуклидов КО в ионные, выбрано озонирование. Установлено, что использование фильтрующей перегородки с размерами пор 0,2 мкм позволяет гарантированно отделить осадок, образующийся при озонировании КО, а вместе с ним и ^{60}Co, и ^{54}Mn, и др.

5. Определены коэффициенты очистки при соосаждении радионуклидов в КО с использованием гидроксида железа в кислой среде. Установлено, что этот способ не позволяет удалить из КО НВАЭС-2 и ЛАЭС-2 сурьму до требуемых показателей.

6. Проведенные исследования сорбции в динамических условиях позволяют предложить технологическую схему очистки КО НВАЭС-2 и ЛАЭС-2 от радионуклидов, которая включает стадии озонирования, фильтрации, корректировки pH до 3 с дегазацией, сорбции на Т-35 в H^+-форме при pH 3. Ресурс сорбента для КО НВАЭС-2 составил — 400 к.о., а для КО ЛАЭС-2 — 300 к.о. Рассчитанный по результатам предварительного материального баланса коэффициент сокращения объема РАО составил 132,6 для КО НВАЭС-2 и 36,4 — для КО ЛАЭС-2. При пересчете коэффициента уменьшения объема РАО при переработке кубовых остатков на объем исходных ЖРС составил ~ 3 900 для КО НВАЭС-2 и ~ 3 270 — для КО ЛАЭС-2.

Литература

1. *Поваров В. П., Гусев И. Н., Росновский С. В. и др.* Опыт внедрения систем ионоселективной очистки трапных вод от радионуклидов на блоках 1—2 НВАС-2 // Анри. 2020. № 4 (103). С. 64—70. DOI: 10.37414/2075-1338-2020-103-4-64-70.

2. *Савкин А. Е.* Переработка кубовых остатков АЭС с использованием селективных сорбентов: Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. — М., 1999. 24 с.

3. *Савкин А. Е., Моренова А. Г., Захарова Е. В., Родыгина Н. И.* Окислительно-сорбционная очистка кубовых остатков Ленинградской АЭС от радионуклидов // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 4. С. 362—370.
4. *Авезниязов С. Р., Стахив М. Р.* Опыт работы по обращению с ЖРО на Кольской АЭС // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 49—53.
5. *Шарыгин Л. М.* Термостойкие неорганические сорбенты. — Екатеринбург, УрО РАН, 2012. 303 с.
6. *Tusa E. H.* IVO's nuclide removal system takes to the road // Nucl. Eng. Int. 1995. Vol. 40. № 492. Pp. 41—42.
7. *Никифоров А. С., Куличенко В. В., Жихарев М. И.* Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. — М. : Энергоатомиздат, 1985. 184 с.

Информация об авторах

Савкин Александр Евгеньевич, доктор технических наук, ведущий инженер-технолог, НПК — Сергиево-Посадский филиал ФГУП «РАДОН» (141335, Московская обл., Сергиево-Посадский городской округ, с. Шеметово, д. 5, тер. «Радон»), e-mail: AESavkin@radon.ru.

Сластенников Юрий Тувиевич, ведущий инженер, НПК — Сергиево-Посадский филиал ФГУП «РАДОН» (141335, Московская обл., Сергиево-Посадский городской округ, с. Шеметово, д. 5, тер. «Радон»), e-mail: YTSlastennikov@radon.ru.

Осташкина Елизавета Евгеньевна, ведущий инженер-технолог, НПК — Сергиево-Посадский филиал ФГУП «РАДОН» (141335, Московская обл., Сергиево-Посадский городской округ, с. Шеметово, д. 5, тер. «Радон»), e-mail: EEOstashkina@radon.ru.

Петров Сергей Сильвестрович, заместитель директора ВНИИАЭС-НТП, 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.

Матвеенко Александр Валентинович, главный технолог, АО «Концерн Росэнергоатом» (115191, Москва, Холодильный пер., д. 3А), e-mail: matveenko-av@rosenergoatom.ru.

Кащенко Артем Александрович, главный эксперт, АО «Концерн Росэнергоатом» (115191, Москва, Холодильный пер., д. 3А), e-mail: kaschenko-aa@rosenergoatom.ru.

Библиографическое описание статьи

Савкин А. Е., Сластенников Ю. Т., Осташкина Е. Е., Петров С.С., Ходалев Л. В., Матвеенко А. В., Кащенко А. А. Разработка технологии очистки кубовых остатков ВВЭР-1200 от радионуклидов // Радиоактивные отходы. 2025. № 4 (33). С. 18—28. DOI: 10.25283/2587-9707-2025-4-18-28.

DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGY FOR WWER-1200 STILL BOTTOM TREATMENT FROM RADIONUCLIDES

Savkin A. E.[1], Slastennikov Yu. T.[1], Ostashkina E. E.[1], Petrov S. S.[2], Khodalev L. V.[2], Matveenko A. V.[3], Kashchenko A. A.[3]

[1] Research and Production Complex Sergiev Posad branch of FSUE RADON, Sergiev Posad, Moscow region, Russia
[2] JSC "All-Russian Research Institute for Nuclear Power Plants Operation", Moscow, Russia
[3] JSC "Concern Rosenergoatom", Moscow, Russia

Article received on October 10, 2025

The paper presents a method developed to treat still bottoms from WWER-1200 reactor units of the Novovoronezh NPP-2 and Leningrad NPP-2 providing the removal of the main dose-contributing radionuclides (^{7}Be, ^{59,63}Ni, ^{124,125}Sb,

^{137,134}Cs, ^{60}Co, ^{54}Mn, ^{110m}Ag*) via sorption, precipitation, destructive and membrane treatment. The paper proposes a treatment flowchart involving ozonation, filtration, pH adjustment and treatment with the Termoksid-35 sorbent. The study indicates that the specific α- and β-activity of the resulting filtrate after its evaporation to dry salts accounted for <110 and 1000—3000 Bq/kg respectively, with the latter one explained by the presence of the natural ^{40}K isotope. Material balance assessment of this method showed that the volume reduction factors for the treated RW from Novovoronezh NPP-2 and Leningrad NPP-2 accounted for 132.6 and 36.4, respectively. When these two indicators were recalculated to the LRS volume with an average salt content of ~4 g/L, the calculated RW volume reduction factors amounted to ~3,900 and ~3,270, respectively.*

Keywords: *liquid radioactive waste, NPP still bottoms, ozonation, filtration, pH adjustment, sorption, Termoksid-35, radioactive waste.*

References

1. Povarov V. P., Gusev I. N., Rosnovsky S. V. et al. Opyt vnedreniya sistem ionoselektivnoy ochistki trapnykh vod ot radionuklidov na blokakh 1—2 NVAS-2 [Experience in implementation of systems applied for drainage water ion-selective purification from radionuclides at units 1,2 of Novovoronezh-2 NPP]. *ANRI — ANRY Journal,* 2020, no. 4 (103), pp. 64—70. DOI: 10.37414/2075-1338-2020-103-4-64-70.

2. Savkin A. E. *Pererabotka kubovykh ostatkov AES s ispol'zovaniyem selektivnykh sorbentov* [Processing of NPP Still Bottoms by Selective Sorbents]. Abstract of a PhD Dissertation]. Moscow, 1999. 24 p.

3. Savkin A. E., Morenova A. G., Zakharova E. V., Rodygina N. I. Okislitel'no- sorbtsionnaya ochistka kubovykh ostatkov Leningradskoy AES ot radionuklidov [Oxidation-Sorption Removal of Radionuclides from Still Bottoms at the Leningrad NPP]. *Radiokhimiya — Radiochemistry,* 2003, vol. 45, no. 4, pp. 362—370.

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. Sharygin L. M. *Termostoykiye neorganicheskiye sorbenty* [Heat-Resistant Inorganic Sorbents]. Yekaterinburg, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences Publ., 2012. 303 p.

6. Tusa E. H. IVO's nuclide removal system takes to the road. *Nucl. Eng. Int.,* 1995, vol. 40, no. 492, pp. 41—42.

7. Nikiforov A. S., Kulichenko V. V., Zhikharev M. I. *Obezvrezhivaniye zhidkikh radioaktivnykh otkhodov* [Neutralization of liquid radioactive waste]. Moscow, Energoatomizdat Publ., 1985. 184 p.

Information about the authors

Savkin Alexander Evgenievich, Doctor of Technical Sciences, Leading Process Engineer, Research and Production Complex Sergiev Posad Branch of FSUE RADON (5, Shemetovo village, RADON Gallery, Sergiev Posad City District, Moscow region, 141335, Russia), e-mail: AESavkin@radon.ru.

Slastennikov Yuri Tuvievich, Lead Engineer, Research and Production Complex Sergiev Posad Branch of FSUE RADON (5, Shemetovo village, RADON Gallery, Sergiev Posad City District, Moscow region, 141335, Russia), e-mail: YTSlastennikov@radon.ru.

Ostashkina Elizaveta Evgenievna, Leading Process Engineer, Research and Production Complex Sergiev Posad Branch of FSUE RADON (5, Shemetovo village, RADON Gallery, Sergiev Posad City District, Moscow region, 141335, Russia), e-mail: EEOstashkina@radon.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, Fergans-kaya st., Moscow, 109507, Russia), e-mail: sspetrov@vniiaes.ru.

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

Matveenko Alexander Valentinovich, Chief Technologist, JSC "Concern Rosenergoatom" (3A, Kholodil'ny Lane, Moscow, 115191, Russia), e-mail: matveenko-av@rosenergoatom.ru.

Kashchenko Artem Alexandrovich, Chief Expert, JSC "Concern Rosenergoatom" (3A, Kholodil'ny Lane, Moscow, 115191, Russia), e-mail: kaschenko-aa@rosenergoatom.ru.

Bibliographic description

Savkin A. E., Slastennikov Yu. T., Ostashkina E. E., Petrov S. S., Khodalev L. V., Matveenko A.V., Kashchenko A. A. Development of a Technology for WWER-1200 Still Bottom Treatment from Radionuclides. *Radioactive Waste,* 2025, no. 4 (33), pp. 18—28. DOI: 10.25283/2587-9707-2025-4-18-28. (In Russian).