

УСТРОЙСТВА И ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ
НАНОМАТЕРИАЛОВ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

УДК 621.039.33

АТОМНО-ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ОЧИСТКА ОТ ТРИТИЯ
СБРОСОВ АЭС НА БАЗЕ РЕАКТОРОВ ВВЭР ПОКОЛЕНИЯ 3+

© 2020 г. М. Б. Розенкевич^{1,*}, Ю. С. Пак¹, А. Н. Букин¹,
С. А. Марунич¹, В. Г. Барчуков², П. П. Сурин²

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Федеральное медико-биологическое агентство им. А.И. Бурназяна, Москва, Россия

*E-mail: rozenkev@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.2020 г.

После доработки 18.07.2020 г.

Принята к публикации 18.07.2020 г.

Эксплуатация атомных электростанций сопряжена с образованием сбросных водных потоков, загрязненных радиоактивным изотопом – тритием. Для предотвращения его попадания в окружающую среду предложено использование каталитического процесса химического изотопного обмена в системе вода–водород, сопряженного с электролизом. Новизна работы заключается в объединении объектов производства энергии и товарного водорода в единый комплекс, позволяющий одновременно решать экологическую задачу защиты окружающей среды. Предложение соответствует концепции атомно-водородной энергетики и целиком основано на использовании отечественных разработок.

DOI: 10.1134/S1992722320030127

ВВЕДЕНИЕ

При эксплуатации реактора любой атомной станции в теплоносителе происходит образование трития, который выходит за пределы атомных электростанций (АЭС) в виде газообразных выбросов в атмосферу или воды, сбрасываемой в водоем-охладитель. Наибольшее количество трития образуется в замедлителе тяжеловодных реакторов типа CANDU: его концентрация в замедлителе достигает 1.85×10^{12} – 2.59×10^{12} Бк/кг (50–70 Ки/кг), а в теплоносителе 3.7×10^{11} – 5.55×10^{11} Бк/кг (10–15 Ки/кг) [1]. По данным [2] в период 2001–2005 гг. тяжеловодные реакторы Канады ежегодно сбрасывали в окружающую среду около 4 г трития в виде паров воды в воздухе и примерно столько же в сбросной воде, что соответствует поступлению трития в окружающую среду в количестве 1500 ТБк/год. Еще около 400 ТБк/год поступало в окружающую среду в виде молекулярного водорода вследствие работы установки извлечения трития (Tritium Recovery Facility) для детритизации тяжеловодного замедлителя канадских реакторов в Дарлингтоне [3]. В ряде других стран, эксплуатирующих эти реакторы, в целях снижения выбросов трития в окружающую среду в последние 10–15 лет строятся установки, предназначенные для снижения в тяжелой воде (D₂O) концентрации трития [4, 5].

Сбросы трития от энергетических реакторов других типов значительно меньше. Например, для легководных реакторов типа PWR (реактор с водой под давлением)/ВВЭР (водо-водяной энергетический реактор) поступление трития в окружающую среду более чем на порядок меньше [1]. Поэтому при эксплуатации легководных реакторов всех типов не предусматривается очистка сбросов и выбросов от трития.

При работе таких реакторов появление радиоактивного изотопа водорода в теплоносителе первого контура связано, во-первых, с диффузией через оболочку тепловыделяющих элементов трития, образующегося как продукт тройного деления изотопов урана и плутония (на один ГВт электрической мощности образуется ~4.1 ТБк/сутки трития [6]), а в реакторах с борным регулированием – с образованием трития за счет ядерной реакции $^{10}\text{B}(n, 2\alpha)^3\text{H}$.

Как известно, основой ядерной энергетики нашей страны являются именно ВВЭР. В настоящее время идет сооружение ВВЭР поколения 3+, это ВВЭР ТОИ (типовой оптимизированный и информатизированный) (два энергоблока на Курской АЭС-2) и ВВЭР-1200 (один энергоблок эксплуатируется с 2018 г., один энергоблок на стадии строительства, Ленинградская АЭС) [7]. Увеличение удельной мощности энергоблока неизбежно приводит к увеличению скорости накоп-

ления и концентрации трития в теплоносителе первого контура. Так, по проекту ВВЭР ТОИ величина годового сброса трития может достигать значения 3.3×10^{13} Бк/год. С другой стороны, в соответствии с нормативными документами [8, 9] при активности по тритию сбрасываемой с АЭС воды не более чем 10^5 Бк/л или 10^8 Бк/м³ и проектной величине объема сбрасываемой воды для реактора ВВЭР ТОИ, равной 2880 м³/год [10], годовой сброс по тритию не должен превышать значение 2.9×10^{11} Бк/год. Отсюда следует, что указанная выше величина является серьезным нарушением нормативных требований.

Таким образом, эксплуатация ядерных реакторов поколения 3+ без эффективных технологий очистки водных сред от трития неизбежно приводит к нарушению требований нормативно-правовых документов в области радиационной безопасности. Очистка от трития требуется для дебалансных вод, получаемых в результате эксплуатации системы переработки вод первого контура (СВО-6), и системы переработки протечек воды (СВО-3), которые непосредственно связаны с первым контуром. Отметим, что, не принимая во внимание содержание трития, полученный дистиллят после систем водоочистки может удовлетворять нормативные требования для сбросных вод, и, если обеспечить очистку вод от трития при их суммарной активности 3.3×10^{13} Бк/год, эксплуатация реакторов поколения 3+ будет происходить без нарушения законодательства РФ. Кроме того, следует принять во внимание, что, поскольку нормативы содержания трития в питьевой воде в РФ (7600 Бк/л) значительно выше, чем в ряде зарубежных стран (например, в странах ЕС 100 Бк/л [11]), отсутствие эффективных систем очистки от трития сбросных вод отечественных АЭС может ограничить их экспортную конкурентоспособность. Поэтому цель настоящей работы – рассмотреть возможные пути сокращения сбросов трития при работе АЭС с легководными реакторами поколения 3+.

МЕТОДЫ ОБРАЩЕНИЯ С ТРИТИРОВАННОЙ ВОДОЙ

Простейшим методом обращения с малоактивными тритированными водными потоками, к сожалению, достаточно широко распространенным в настоящее время является их сброс в водоемы-приемники. При этом практически весь техногенный тритий оказывается в окружающей среде. Отметим, что критерий отнесения к жидким радиоактивным отходам для трития в соответствии с [10] составляет 10^6 Бк/кг, а до концентрации 10^7 Бк/кг тритий относится к низкоактивным отходам класса 5. Согласно [6] активность трития в воде первого контура ВВЭР общим объ-

емом около 300 т к концу планового срока работы реактора приближается к 5×10^7 Бк/кг. При наличии постоянного водообмена между системами водоочистки и наличии протечек (организованных и неорганизованных) образовавшийся тритий будет попадать в дебалансные воды в существенном объеме. Таким образом, приведенные цифры подтверждают проблему трития при эксплуатации АЭС с легководными реакторами.

В целях снижения поступления трития в водоемы-охладители на Калининской АЭС с 2007 г. для дебалансных вод с концентрацией меньше 10^6 Бк/кг начали использовать полигон глубокого захоронения опасных промышленных сбросов [12–14]. Это привело к уменьшению концентрации трития в водоемах-охладителях от 150–350 Бк/кг в 1996 г. до 40–45 Бк/кг в 2009 г. и 20–25 Бк/кг в 2012 г. Однако этот способ не может быть использован для всех АЭС России, во-первых, из-за проблем транспортировки тритированной воды от станции до какого-либо полигона подземного захоронения, во-вторых, в связи с негативным отношением населения к такому способу обращения с тритийсодержащими отходами из-за предполагаемой возможности его попадания в питьевую воду.

Другим способом локализации тритированной воды является ее адсорбция на молекулярных ситах с последующим захоронением твердых радиоактивных отходов. Учитывая большие объемы образующихся при работе АЭС водных потоков с малой концентрацией в них трития, не вызывает сомнения, что этот метод с практической и экономической точек зрения использован быть не может.

При обращении с низкоактивными тритийсодержащими водными средами представляют интерес концентрирование и локализация трития в небольшом объеме с одновременной очисткой основного потока до уровня вмешательства. Сделать это возможно с помощью методов разделения изотопов водорода. Начиная с конца 30-х годов прошлого века, эти методы применяются для разделения изотопной смеси протий–дейтерий в целях получения D₂O. В табл. 1 приведен перечень используемых в разных странах мира методов разделения изотопов водорода, основная термодинамическая характеристика каждого метода (величина однократного эффекта разделения – коэффициент разделения α), условия его осуществления (температура и давление) и целевое назначение метода.

Электролиз воды является первым промышленным методом получения D₂O: в конце 30-х–начале 40-х годов прошлого века в Норвегии этим методом было получено несколько тонн тяжелой воды [15], которая после окончания Второй мировой войны была вывезена в США и использо-

Таблица 1. Некоторые характеристики используемых физико-химических методов разделения изотопов водорода

Метод	T , К	P , МПа	α_{HD}	α_{HT}	Область применения
Электролиз воды	313–333	0.1–0.5	1.5–10	2–25	Производство D_2O
ХИО H_2S-H_2O , ДТ	303/403	2.0–2.2	2.34/1.82	3.34/2.36	Производство D_2O
ХИО NH_3-H_2	353	40	2.70		Производство D_2O
Ректификация H_2	23	0.1	1.47	1.90	Производство D_2O Детритизация воды
Ректификация NH_3	253	0.2	1.036		Производство D_2O
Ректификация H_2O	333	0.02	1.047	1.055	Производство D_2O Детритизация воды
ХИО H_2O-H_2	328	0.1	3.22	5.40	Переработка отходов Детритизация воды

вана в работах по созданию атомного оружия. Однако этот метод чрезвычайно энергоемкий: на получение 1 кг D_2O необходимо затратить несколько сотен мегаватт-часов электроэнергии.

Второй метод – химический изотопный обмен (ХИО) между водой и сероводородом – начиная с 50-х годов стал основным методом крупномасштабного получения D_2O , в ряде стран (Китай, Иран, Индия, Румыния) продолжает использоваться и в настоящее время. Около 90% всей тяжелой воды в мире произведено или производится сейчас этим методом. Его достоинство заключается в реализации особой двухтемпературной (ДТ) технологической схемы разделительной установки, в которой отсутствуют энергоемкие узлы полного превращения обменивающихся веществ одно в другое, а в состав каждой ступени установки входят две колонны, работающие при существенно различающихся температурах, что обеспечивает изменение направления переноса целевого изотопа между водой и сероводородом. Заметим, что высокая коррозионная активность и токсичные свойства сероводорода привели к тому, что наиболее крупные производители D_2O в США и Канаде свои производства законсервировали или ликвидировали.

Как видно из табл. 1, для решения задачи детритизации из приведенных методов используются три. Технология, основанная на низкотемпературной ректификации водорода, впервые была реализована в СССР в 50-х годах применительно к производству D_2O [16]. В 1972 г. в Гренобле (Франция) начала работать установка для очистки этим методом тяжелой воды исследовательского реактора в Институте Лауэ–Ланжевена одновременно от протия и трития [17]. Извлечение протия и трития из тяжелой воды реактора происходит в трехступенчатом каскаде аппаратов каталитического изотопного обмена ее паров с дейтерием. Установка, колонна первой ступени кото-

рой имеет диаметр 250 мм и высоту 11 м, обеспечивала извлечение из тяжеловодного замедлителя 24 г трития в год при потребляемой электрической мощности около 800 кВт.

Две последние системы в табл. 1 имеют преимущества по сравнению с ректификацией водорода с точки зрения температуры реализации процесса. При этом процесс ректификации воды представляется самым безопасным из всех рассматриваемых, однако по величине коэффициента разделения эта технология значительно уступает процессу ректификации водорода и тем более ХИО в системе вода–водород.

В табл. 2 приведено оценочное сравнение основных показателей разделительных установок, использующих технологии ректификации воды и ХИО в системе вода–водород при решении одинаковой задачи выделения трития из легкой воды. Сравнение проведено на основе использования общей теории разделения изотопов [15, 18].

Приведенные цифры демонстрируют при решении задачи детритизации легкой воды явное преимущество технологии ХИО в системе вода–водород как по объему разделительной аппаратуры, так и по величине энергозатрат.

Система вода–водород является наиболее эффективной для решения задач, связанных с очисткой водных потоков от трития. Так, в конце прошлого века и в начале настоящего установки на основе изотопного обмена в системе вода–водород эксплуатировались для изотопной очистки от трития тяжеловодного замедлителя в Японии (Fugen Nuclear Power Station), Копее (Wolsong Tritium Removal Facility), Канаде (Atomic Energy of Canada Ltd., Chalk River Nuclear Laboratories, Chalk River, Ontario, Canada). Детальный обзор опубликованных работ по технологическим схемам и режимам работы этих установок, а также установок, использующих для процесса детритизации воды и водорода другие технологии, можно

Таблица 2. Оценочное сравнение основных параметров установок ректификации воды и ХИО в системе вода–водород при решении одинаковой задачи детритизации легкой воды

Ректификация воды		ХИО в системе вода–водород	
α_1	1.06	α_2	5.40
$\epsilon_1^* = \alpha_1 - 1$	0.06	$\epsilon_2 = \alpha_2 - 1$	4.40
Поток пара ($\sim \epsilon_2/\epsilon_1$)	73	Поток водорода	1**
Сечение колонны	18	Сечение колонны	1
Число ступеней разделения*** ($\sim \ln \alpha_2 / \ln \alpha_1$)	28	Число ступеней разделения	1
Высота одной ступени разделения	1	Высота одной ступени разделения	2
Высота колонны	14	Высота колонны	1
Объем колонны	250	Объем колонны	1
Энергозатраты	6.8	Энергозатраты	1

* ϵ – коэффициент обогащения: величина, характеризующая в однократном акте разделения абсолютную разницу концентраций в обогащенной и обедненной фазах.

** За единицу принята минимальная величина сравниваемых параметров.

*** Степень разделения – высота элемента разделительной колонны, на которой достигается разница концентраций покидающих его потоков, равная однократному коэффициенту разделения α .

найти в монографиях [19, 20]. В настоящее время в США разработана и производится модульная система детритизации легкой воды Veolia Nuclear Solutions Inc [21].

УСТАНОВКА ЛОКАЛИЗАЦИИ ТРИТИЯ

Относительно низкая концентрация и скорость образования трития в первом контуре ВВЭР поколения 3+ по сравнению с тяжеловодными реакторами позволяют, по мнению авторов, реализовать третий из указанных выше способ обращения с тритированной водой. В дан-

ном случае предлагается использовать каталитический изотопный обмен в системе вода–водород в противоточной колонне, совмещенный с электролизом (Combined Electrolysis and Chemical Exchange, CECE-процесс). Схема установки представлена на рис. 1.

Основными узлами установки являются противоточная колонна химического изотопного обмена (**КХИО**), заполненная смесью гидрофобного катализатора (РХТУ – ЗСМ, ТУ 95 2992 – 2013) и гидрофильной насадки, нижний узел для разложения выходящего из колонны потока воды до

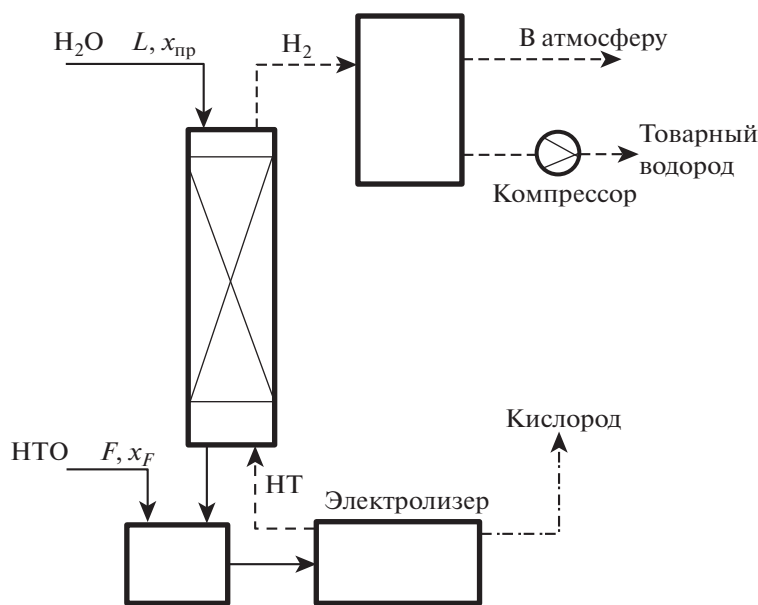


Рис. 1. Принципиальная схема установки локализации трития.

Таблица 3. Параметры установки ХИО в системе вода–водород применительно к очистке 1500 кг/сут дебалансной воды АЭС

Расчетный параметр установки	Значение параметра
Высота колонны ХИО, м	5.5
Диаметр колонны изотопного обмена, мм	450
Подаваемый поток природной воды, L , кг/ч	22.5
Подаваемый на очистку поток тритированной воды, F , кг/ч	62.5
Концентрация трития в выходящем (товарном) водороде Бк/м ³	≪1900
Производительность электролизера, м ³ /ч	100
Потребляемая мощность, кВт	550–600
Суммарный объем по жидкости промежуточной емкости и электролизера, м ³	10
Время непрерывной работы установки, за которое предельная концентрация трития будет достигнута, лет	60

водорода и кислорода (электролизер) и промежуточная емкость.

Катализатор РХТУ-3СМ представляет собой наносистему, в которой на гидрофобный носитель – сополимер стирола с дивинилбензолом – нанесена металлическая платина. Размер гранул носителя – 0.8–1.2 мм, его основные характеристики: удельная поверхность 100 ± 10 м²/г, пористость – $57 \pm 3\%$, объем пор – 1.3 ± 0.1 см³/г, средний диаметр пор – 50 ± 5 нм. Насыпная масса носителя колеблется в диапазоне от 0.27 до 0.32 г/см³. Количество платины на носителе – от 0.8 до 1.2 мас. %.

Принцип работы установки заключается в следующем. Колонна орошается сверху водой природного изотопного состава – поток L с фоновой концентрацией трития, а тритийсодержащая вода подается в промежуточную емкость, поток F с концентрацией трития X_F . В промежуточную емкость также поступает вода из нижней части колонны КХИО. Далее поток воды, равный суммарному потоку L и F , поступает в электролизер, в котором происходит ее полное разложение (уровень воды в электролизере и промежуточной емкости остается постоянным). Тритийсодержащий водород подается в нижнее сечение колонны противотоком потоку жидкости. В колонне происходит извлечение трития из газового потока за счет реакции изотопного обмена между водой и водородом на гидрофобном катализаторе. В итоге выходящий из колонны поток водорода очищается от трития до фоновых концентраций и направляется в ресивер, из которого можно после осушки вести отбор водорода на компримирование и получение товарного продукта.

Установка рассчитана таким образом, чтобы период накопления трития (или время выхода ее в стационарное состояние) был выше общего ресурса работы энергоблока. То есть весь тритий,

поступающий в установку, локализуется суммарно в небольшом объеме промежуточной емкости и электролизера. Для примера (табл. 3) приведем результаты расчета установки ХИО в системе вода–водород, предназначенной для очистки от трития 1500 кг/сутки дебалансной воды АЭС с исходной концентрацией трития в ней 5.3×10^7 Бк/кг.

За период эксплуатации АЭС (60 лет) в установке, а именно в объеме промежуточной емкости электролизера, локализуется 1.74×10^{15} Бк трития. При ее суммарном объеме 10 м³ на момент вывода из эксплуатации энергоблока концентрация трития в жидкости с учетом периода полураспада составит величину 2.61×10^{13} Бк/м³, т.е. будет относиться к среднеактивным отходам. Дальнейшая их утилизация позволит получить низкоактивные твердые радиоактивные отходы, подлежащие захоронению или вывозу с территории АЭС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Одним из важнейших направлений своей деятельности Концерн Росэнергоатом обозначил развитие атомно-водородной энергетики [22]. Описанная в работе технология, позволяющая совместить очистку сбросов АЭС и локализацию трития с производством товарного водорода, по мнению авторов, является одним из вариантов реализации концепции атомно-водородной энергетики. Из табл. 3 следует, что энергозатраты на эксплуатацию установки локализации трития составят ориентировочно 4.8×10^6 кВт ч/год (8000 ч) или при современных тарифах для промышленных предприятий (2 руб./кВт ч) 9.6 млн. руб.

Рассмотренная установка локализации, помимо решения важной экологической задачи очистки от трития сбросных вод АЭС, позволит производить 800000 м³ электролитического водорода и

400 000 м³ кислорода в год. При современных ценах на технический водород (1000 руб./баллон) оборот может составить 133 млн. руб. и по кислороду (300 руб./баллон) 20 млн. руб. [22]. Таким образом, эксплуатация установки очистки сбросов от трития, сопряженная с производством технических газов, может выдавать рыночную продукцию с годовым оборотом более 150 млн. руб. и быть рентабельной. Создание установки изотопной очистки и сооружение цеха сбора и компримирования водорода и кислорода потребуют дополнительных капитальных затрат, но они скорее всего будут составлять доли процента от общей стоимости строительства АЭС.

По мнению авторов, включение в состав АЭС на основе ВВЭР поколения 3+ дополнительного оборудования крайне целесообразно по следующим причинам:

– за счет существенного сокращения сбросов по тритию эксплуатация реакторов поколения 3+ не приведет к нарушению экологического законодательства РФ;

– очистка сбросов АЭС по тритию, сопряженная с производством водорода и кислорода, становится источником товарного водорода и кислорода и поэтому практически рентабельной, реализуя концепцию атомно-водородной энергетики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sources and Effects of Ionizing Radiation. Volume I. Sources: report, United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. New York: United Nations publication, 2010. 20 p.
2. Tritium Hazard Report: Pollution and Radiation Risk from Canadian Nuclear Facilities: report by Ian Fairlie. London: Greenpeace, 2007. 43 p.
3. Evaluation of Facilities Handling Tritium: report Canadian Nuclear Safety Commission. Ottawa: Minister of Public Works and Government Services, 2010. 44 p.
4. Boniface H.A., Gnanapragasam N.V., Ryland D.K. et al. // Fusion Sci. Technol. 2015. V. 67. № 2. P. 258.
5. Ionita Gh., Bucur C., Spiridon I. et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. V. 305. P. 117.
6. Задонский Ю.Н., Задонская Н.В. // Тез. докл. МНТК-2014. Москва, С. 167.
7. www.rosenergoatom.ru
8. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ – 99/2010): Постановление главного государственного санитарного врача РФ // Санитарные правила и нормы выв. СП 2.6.1.2612–10. 2010. № 40.
9. Нормы радиационной безопасности (НРБ – 99/2009): Постановление главного государственного санитарного врача РФ // Санитарные правила и нормы СанПиН 2.6.1.2523 – 09.
10. О критериях отнесения твердых, жидких и газообразных отходов к радиоактивным отходам, критериях отнесения радиоактивных отходов к особым радиоактивным отходам и к удаляемым радиоактивным отходам и критериях классификации удаляемых радиоактивных отходов: постановление Правительства РФ от 19 октября 2012 г. № 1069.
11. Розенкевич М.Б., Магомедбеков Э.П. // Безопасность окружающей среды. 2009. № 1. С. 90.
12. Оценка воздействия на окружающую среду размещения, сооружения и эксплуатации. Курская АЭС-2. Книга 1: публичный отчет АО “Атомэнергоспецпроект”. Москва, 2015. 176 с.
13. Егоров Ю.А. // Региональная экология. 2002. № 1–2. С. 13.
14. Дельвиц Н.Н., Иванов А.Б., Крылов В.А. // Экология регионов атомных станций. 1996. Т. 5. С. 264.
15. Андреев Б.М., Зельвенский Я.Д., Котальников С.Г. Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
16. Малков М.П. Выделение дейтерия из водорода методом глубокого охлаждения. М.: Атомиздат, 1960. 151 с.
17. Pautrot G.P. // Fusion Sci. Technol. 1960. V. 14. P. 480.
18. Розен А.М. Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат, 1960. 436 с.
19. Андреев Б.М., Магомедбеков Э.П., Розенкевич М.Б. и др. Разделение изотопов биогенных элементов в двухфазных системах. М.: ИздАТ, 2003. 376 с.
20. Перевезенцев А.Н., Розенкевич М.Б. Технология трития для термоядерного реактора. Долгопрудный: ИД “Интеллект”, 2019. 336 с.
21. Modular Detritiation System MDS®. 2020. <https://www.nuclearsolutions.veolia.com/en/our-expertise/technologies/tritium-removal-modular-detritiation-system-mds>
22. Беззубцев В. // Росэнергоатом. 2019. № 12. С. 4.
23. Обзор рынка водорода и оборудования для его производства в России. 3-е издание: обзор Информайн (www.infomain.ru). М., 2018. 138 с.