

ЦЕЗИЙ В ГАЗОВЫХ ВЫБРОСАХ ТЕХНОЛОГИИ ОСТЕКЛЫВАНИЯ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ (ОБЗОР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ)

© 2022 г. С. А. Якунин *

Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А.А. Бочвара, 123098, Москва ул. Рогова, д. 5а
* e-mail: sergeyjakunin@yahoo.com

Поступила в редакцию 05.08.2021, после доработки 09.11.2021, принята к публикации 16.11.2021

Применительно к технологии остекловывания радиоактивных отходов выполнен обзор литературных источников по поведению цезия и выделению его в газовую фазу. Летучесть цезия при остекловывании наблюдается от 0.02 до 99%. Описаны два направления технологических решений улавливания цезия из газовой фазы: низкотемпературные с применением жидкостных аппаратов и высокотемпературные с улавливанием на алюмосиликатных фильтрах.

Ключевые слова: отработавшее ядерное топливо, переработка, радиоактивные отходы, кальцинация, остекловывание, цезий, летучесть.

DOI: 10.31857/S0033831122040025, **EDN:** FRISSH

При переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) образуются жидкие радиоактивные отходы, содержащие основную массу продуктов деления. Их поведение при остекловывании рассмотрено в ряде работ [1-4]. В настоящей статье представлен обзор информации о поведении цезия в процессах остекловывания (этапы кальцинации и плавления стекла), об условиях его перехода в газовую фазу и о способах улавливания из газового потока.

Содержание цезия в облученном топливе. В ядерном реакторе при делении образуются 17 ра-

диоактивных изотопов цезия с массовыми числами 135 и от 137 до 152. Большинство из них – короткоживущие, и на практике приходится иметь дело только с двумя: ^{135}Cs (период полураспада 2.3×10^6 лет) и ^{137}Cs (30.07 года), а также с двумя продуктами активации – ^{134}Cs (период полураспада 2.065 года) и ^{136}Cs (13.16 сут) [5].

Содержание цезия в топливе реакторов разного типа приведено ниже.

По данным, приведенным в работе [6], после 5-летней выдержки топлива ВВЭР с выгоранием

Таблица 1. Массовая доля цезия в уран-плутониевом нитриде $\text{U}_{0.8}\text{Pu}_{0.2}(\text{N}_{0.98}\text{O}_{0.02})_{0.995}$ в зависимости от выгорания и температуры облучения, % [8]

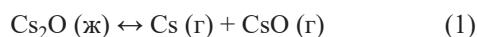
Температура, К	Химическая форма	Выгорание, ГВт·сут/т						
		20	40	60	80	100	120	140
900	Cs (ж)	0.11	0.23	0.36	0.47	0.6	0.7	0.82
	Cs ₂ Te	0.11	0.22	0.33	0.45	0.57	0.68	0.8
	CsI (ж)	0.042	0.08	0.12	0.15	0.18	0.21	0.24
1200	Cs (ж)	0	0.11	0.24	0.35	0.66	0.975	1.23
	Cs ₂ Te (ж)	0.11	0.22	0.33	0.45	0.29	0.1	0
	CsI (ж)	0.041	0.08	0.114	0.15	0.18	0.21	0.237
1400	Cs (ж)	0	0	0.059	0.18	0.48	0.8	1.06
	Cs ₂ Te (ж)	0.11	0.22	0.33	0.45	0.29	0.1	0
	CsI (ж)	0.033	0.07	0.106	0.14	0.17	0.2	0.23

0.5, 40 и 70 ГВт·сут/т содержание цезия в топливе составляет 68, 5120 и 6950 г/т соответственно.

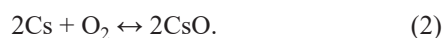
При облучении нитридного топлива ($U_{0.8}Pu_{0.2}$) $N_{0.995}$ до выгорания тяжелых атомов 4.5, 9 и 13.6% массовая доля цезия в продуктах деления (по расчетам) составит 0.4383, 0.8628 и 1.2702% соответственно [7].

В работе [8] приведены полученные расчетным путем массовые доли цезия и его соединений в уран-плутониевом нитриде $U_{0.8}Pu_{0.2}(N_{0.98}O_{0.02})_{0.995}$ в зависимости от выгорания и температуры облучения (табл. 1).

Химические формы цезия в газовой фазе. Цезий при температурах остекловывания может обладать значительной летучестью. Стабильная окисленная форма Cs_2O находится в равновесии с двумя газообразными формами – Cs и CsO , общее парциальное давление которых при 1227°C равно ~0.15 МПа. Это равновесие описывается уравнением



Соотношение двух газов зависит от окислительной способности среды в соответствии с уравнением



Однако при изменении относительного соотношения двух газообразных форм их общее давление остается ~0.15 МПа, поэтому летучесть цезия может не зависеть от окислительных условий [9, 10].

В масс-спектрометрическом исследовании ионов, образующихся при бомбардировке электронами метабората цезия – компонента боросиликатного стекла, содержащего радиоактивные отходы (РАО), был сделан вывод о том, что указанные ионы являются предшественниками продуктов испарения – $CsVO_2 (г)$ и $Cs_2(VO_2)_2 (г)$ [11]. При применении аналогичного метода для изучения состава пара над боросиликатным стеклом $Na_2O-B_2O_3-3SiO_2-0.15Cs_2O$ были обнаружены, кроме указанных в предыдущем абзаце, пары $NaCs(VO_2)_2$ [12].

В присутствии больших количеств водяного пара (до 50%) могут образовываться летучие гидроксиды цезия $CsOH$ и $(CsOH)_2$ [13]. На возможность испарения цезия в элементарном виде, а также в виде соединений Cs_2O и $CsOH$ указывалось и в обзоре МАГАТЭ [14].

Кэнс [15] отмечал, что $CsTcO_4$, по-видимому, может испаряться во время высокотемпературной обработки. Гибсон [3, с. 139] обнаружил, что $CsTcO_4$, $CsOH$ и TcO_3OH являются основными летучими веществами во время нагревания смесей $CsOH/TcO_2$ при температуре выше ~600°C.

Ряд авторов отмечали, что Cs может улетучиваться в виде хлоридов, сульфатов или фторидов [2, с. 12]. Из титаносиликатных композиций и из боросиликатного стекла Cs может испаряться в виде молибдата [16].

Формиат цезия – исходный материал-предшественник для включения в стекло, содержащее ядерные отходы, – подвергается термической конверсии с образованием Cs_2CO_3 , впоследствии испаряющегося [17].

Испарение цезия из кальцинатов и стекол. Данные по летучести цезия из кальцинатов и стекол требуются для определения последствий происшествий во время перевозки или хранения, включая пожар и внезапную потерю целостности контейнера с отходами. Кроме того, данные по летучести необходимы при разработке технологии остекловывания и систем газоочистки.

Уменьшение потерь цезия из расплава стекла возможно путем добавления в расплав веществ, образующих термостойкие соединения с Cs_2O (титанаты, молибдаты, бораты). Приводятся данные по снижению потерь цезия при 1000°C в течение 1 ч в зависимости от отношения массы добавок TiO_2 , MoO_3 и B_2O_3 к массе Cs_2O , содержащегося в стекле [18].

От 1 до 5% цезия в отходах, отвержденных в контейнере (ITS – In-Tank Solidified), с массовой долей цезия 1.4% улетучивается при плавлении загрузок, содержащих 10-40 мас% ITS и 50–70 мас% измельченного базальта. Добавление в такие расплавы 2–16 мас% B_2O_3 снижает улетучивание цезия до 1% или меньше [19].

Щелочной шлак, хранящийся в резервуарах для отходов завода Саванна Ривер в США, было предложено отверждать в боросиликатное стекло, содержащее до 45 мас% исходного шлама. Для плавления при 1150°C оптимальный состав стеклокомпозиции содержал (мас%) 52.5 SiO_2 , 10.0 B_2O_3 , 22.5 Na_2O , 5.0 CaO и 10.0 TiO_2 . Сульфат имеет ограниченную растворимость; при массовой доле сульфата 0.8–

1.0% образуется отдельная водорастворимая, богатая цезием, фаза. Во время плавления улетучивается ~0.5% цезия [20].

Летучесть цезия из цинкборосиликатного стекла, содержащего 25 мас% кальцината, из имитированных высокоактивных отходов (ВАО) и самого кальцината определяли в диапазоне 800–1200°C [21]. Испытуемое стекло содержало 21.64% ZnO (из фритты) и 1.91% Cs₂O (из кальцината). Cs был обнаружен в парах как стекла, так и кальцината. При температуре ниже 1200°C скорость испарения Cs была ниже для стекла, но при 1200°C скорость была примерно одинаковой как для стекла, так и для кальцината. Кроме того, наклон графиков Аррениуса для Cs был выше для стекла, что указывает на то, что из стекла при температуре выше 1200°C будет потеряно больше Cs, чем из кальцината.

Автор предыдущего исследования позднее опубликовал результаты определения летучести цезия из семи имитированных высокорadioактивных остеклованных отходов, двух суперкальцинатов и одного обычного кальцината в интервале 800–1300°C [1]. Суперкальцинаты готовились добавлением химикатов к потоку имитированных ВАО для получения первичных кристаллических фаз. Состав паров почти не зависел от температуры. Два суперкальцината менее летучи, чем любое из стекол, в частности, при сравнении потерь цезия. Цезий и молибден – наиболее летучие элементы в суперкальцинатах, тогда как цезий – единственный наиболее летучий элемент в других материалах. Летучесть всех материалов значительна только при температуре выше примерно 700°C, но ничтожна при температуре хранения отходов. Два суперкальцината были менее летучи, чем любое из стекол, в частности по потерям Cs, который оказался наиболее летучим элементом в стеклах и обычном кальцинате, отличавшимся от других испытуемых материалов повышенным содержанием ZrO₂, MoO₃, RuO₂ и Cs₂O.

Улетучивание оксида цезия составляло в среднем 0.11 мг/см² в образцах стекла, содержащих 0.06 мас% Cs₂O, изменяясь в пределах от 0.09 до 0.2 мг/см² [22, 23]. Летучесть Cs₂O существенно не подавлялась при добавлении TiO₂ в расплав стекла, как того следовало ожидать, исходя из данных работы [1]. Добавление Cs в расплав в виде цезийсодержащего цеолита, а не в виде раствора Cs₂CO₃ не

повлияло на улетучивание цезия. В диапазоне 0.03–0.09 мас% Cs₂O в расплаве летучесть Cs₂O увеличивалась с увеличением содержания Cs в расплаве.

В техническом отчете Национального бюро стандартов США [24] отмечалось, что метабораты щелочных металлов являются преобладающими компонентами пара при испарении стекла, содержащего имитированные ядерные отходы. Результаты исследования указывают на наибольшую значимость Cs для переноса паров радионуклидов.

Испытывалось испарение ¹³⁴Cs из имитированных остеклованных ВАО во время нескольких разогревов до 400–1000°C. [25]. Результаты показали, что температурную зависимость количества ¹³⁴Cs, взвешенного в воздухе внутри контейнера, можно разделить на две категории. По мере роста температуры более 500°C количество ¹³⁴Cs, взвешенного в воздухе внутри контейнера, также росло. С другой стороны, для температур <500°C удельная активность ¹³⁴Cs, взвешенного в воздухе внутри контейнера, была почти постоянной (23 Бк/см³) после нескольких разогревов до максимальной температуры 1000°C, когда стекло содержит 1.62 × 10¹⁰ Бк ¹³⁴Cs. В этом случае загрязнение воздуха цезийсодержащим материалом внутри контейнера считается значительным даже при температуре хранения отходов <500°C.

Летучесть ¹³⁷Cs из боросиликатного стекла, содержащего реальные ВАО, измеряли в почти закрытом контейнере из нержавеющей стали [26]. Температурная зависимость летучести ¹³⁷Cs близка к полученной в предыдущем исследовании [25] с использованием ¹³⁴Cs. Загрязнение воздуха за счет ¹³⁷Cs в контейнере при 400°C было оценено в 1.8 × 10² Бк/см³ при условии, что в стекле находилось реальное количество ¹³⁷Cs, ожидаемое в остеклованных отходах.

Летучесть цезия в процессах остекловывания. В различных источниках приводятся разные сведения о летучести (переходе цезия в газовую фазу в технологических процессах остекловывания).

На установке RIVER (Фрация), работавшей в 1963–1973 гг. для остекловывания жидких ВАО от переработки топлива на основе природного урана, максимальный унос цезия с парогазовой фазой составил 0.1% [14, 27].

Таблица 2. Характеристики уноса цезия из плавителя [29]

Среда загрузки	Номер испытания	Температура пространства плавителя, °С	Температура отходящего газа, °С	Коэффициент очистки от цезия	Степень уноса цезия, %
Щелочная	PSCM-1	400	375	51	2
	LFCM-4	600	375	57	1,8
	PSCM-2	400–800	375	3	33
	LFCM-6	600	400	10	10
	Среднее	–	–	30	3,3
Кислотная	LFCM-7	300	250	12	8,3
	PSCM-3	500	300	3,8	26
	PSCM-4	400	275	16	6,3
	PSCM-5	520	375	9.4	11

В соответствии с данными, полученными в Тихоокеанской северо-западной лаборатории США (PNL – Pacific Northwest Laboratory), при кальцинировании нерадиоактивных имитаторов отходов потери цезия из распылительного кальцинатора малы – ~0.034%. В опытах, проведенных на распылительном кальцинаторе пилотного масштаба, совмещенном с контейнерным плавителем, средние потери цезия составили 0.02, а максимальные – 0.087%. Не обнаружено корреляции между летучестью и содержанием H^+ или летучестью и температурой процесса [28].

При кальцинации неkomмерческих жидких ВАО на установке кальцинации отходов в США коэффициент очистки (КО) от цезия в кальцинаторе ожиженного слоя, совмещенном с циклоном, составлял 2.5–12 [14].

При кальцинации во вращающейся печи жидких ВАО от переработки топлива с природным ураном в цехе остекловывания в Маркуле (Франция, AVM – Atelier de vitrification de Marcoule) КО от цезия составлял 6.4–11.5 [14].

В СССР при применении керамического плавителя с жидкостным дозированием (LFCM – Liquid-Fed Ceramic Melter) для остекловывания неkomмерческих жидких ВАО потери цезия на выходе из плавителя составляли 0.6–1.0%, но при добавлении в загрузку сахара (150 г/дм³) потери цезия снижались до 0.2–0.3% [14].

В табл. 2 представлены экспериментальные значения коэффициентов очистки от цезия для опытов с оборонными отходами в PNL и следующие из этих коэффициентов доли уноса цезия [29]. На при-

мере испытания PSCM-6 в керамическом плавителе пилотного масштаба (Pilot-Scale Ceramic Melter) показано, что весь цезий уносился в виде твердых частиц.

Анализ распределения по размерам образованных в LFCM аэрозолей показал, что за эти потери ответственны два независимых механизма – унос загрузки и испарение–конденсация [30].

Конструкция камеры плавителя и связанного с ней выпускного патрубка может влиять на общие КО в плавителе за счет влияния на эффективность разгрузки. Однако, поскольку эта эффективность является строгой функцией диаметра аэрозолей, данный конструктивный параметр мог бы влиять только на унос больших частиц. Поскольку для потерь полуплетучих компонентов этот механизм не является доминирующим, на потери цезия не влияет конструкция выходного патрубка [30].

Для большинства полуплетучих элементов, включая цезий и ртуть, галоидные компоненты загрузки, по-видимому, определяют и ограничивают скорость испарения. В большинстве испытаний PNL хлор вводился в пульпы LFCM как примесь компонента загрузки $Fe(OH)_3$. Было обнаружено, что изменчивость КО по полуплетучим щелочным элементам напрямую связана, в том числе, с наличием хлора в потоке загрузки. Это означает, что выбросы из LFCM щелочных элементов, в том числе цезия, преимущественно состоят из хлорсодержащих соединений. Содержание хлора в аэрозольных выбросах изменяется так же, как содержание в них щелочных компонентов [30].

Можно достаточно надежно утверждать, что характеристики отходящего газа плавителя по цезию не являются строгой функцией содержания цезия в загрузке [30].

Лабораторные и укрупненные испытания в условиях проекта PAMELA (ФРГ) выполнялись с использованием растворов имитированного концентрата низкообогащенных отходов, меченных радиоизотопами ожидаемых летучих продуктов деления [13]. В частности, исходный раствор содержал цезий (1.5 г/дм^3 в виде CsNO_3).

Унос цезия в отходящий газ на лабораторной установке VITRILAB (Бельгия) широко изменялся в разных опытах. Минимальный и максимальный наблюдаемые уносы были 0.3 и 20% соответственно, а средняя величина для всех опытов была 4%, что соответствовало КО 25. Охлаждение газов до 120°C приводило к почти полной конденсации летучих оксидов цезия в субмикронные аэрозоли [13].

Потери цезия в отходящий газ на укрупненной санитарной установке для фильтрации неидентифицированных веществ (Бельгия, RUFUS - Retention Unit for the Filtration of Unidentified Species) уменьшались с 15 до 4% при уменьшении средней температуры поверхности стекла с 800 до 400°C [13].

В работе [31] показано, как КО от цезия в плавителе LFCM зависит от среды поступающих отходов. При щелочной среде КО был равен 30, при формиатной (восстановительной) – 28, а при нитратной (окислительной) – 73.

Коэффициент очистки от цезия в плавителе установки PAMELA составил 26.5, что соответствует доле уноса цезия в отходящий газ 3.77% [32].

В испытании керамического плавителя пилотного масштаба в рамках Хэнфордской программы остекловывания отходов [33] был получен КО от цезия 83.

Основными радиоактивными компонентами в загрузке плавителя установки обработки оборонных отходов (США, DWPF – Defense Waste Processing Facility) были ^{137}Cs и ^{90}Sr . 2–3% ^{137}Cs испарялось и конденсировалось в отходящем газе в виде аэрозольных частиц 0.2–1 мкм [4, 34].

Дальнейшие испытания плавителя DWPF показали, что при проектном значении КО от цезия, равном 15, был достигнут КО 132 [4, 35, 36].

При получении фосфатного стекла из имитаторов РАО на установке ЭП-100 (СССР) потери плавителя составляли до 0.6% ^{137}Cs [37, 38].

Средние коэффициенты очистки от цезия входных потоков плавителей с джоулевым нагревом при переработке жидких низкоактивных отходов изменялись от 2.2 до 140 [2]. Образование элементарного цезия термодинамически неожиданно ни в плавителе, ни в отходящем газе. Испытания плавителей проводили при различных условиях (например, скорости подачи исходного потока, температуре, скорости потока отходящего газа, рН, покрытия холодным слоем и т.д.) при загрузках различного состава, что могло влиять на изменения КО. Цезий присутствовал в отходящем газе в концентрации, которая не соответствовала уносу твердых частиц. Тем самым первичным механизмом уноса цезия из плавителя авторами указанного обзора [2] было определено испарение с последующей конденсацией. Летучие соединения цезия не были идентифицированы, однако унос хлора коррелировал с уносом цезия, что предполагало испарение цезия в виде CsCl . Однако ввиду ограниченности данных баланс по хлору не был установлен. Из-за сложного состава исходного раствора-пульпы химическая реакция, приводящая к осаждению соединения цезия, могла влиять на испарение цезия из плавителя.

В опытах на керамическом плавителе с радиоактивным жидкостным дозированием остекловывались имитаторы отходов, содержащие очень большое количество радиоактивного ^{137}Cs . Содержание Cs_2O в стекле варьировалось от 2.08 до 5.74 мас%. КО от цезия составлял около 10 во время нормальной загрузки плавильной печи. При добавлении пиковых загрузок КО увеличивался до 28 [2, 62].

Во время кампании остекловывания в системе пилотного масштаба HWVP [39] средний КО от цезия в плавителе составил 128.

Плавитель, спроектированный для установки остекловывания Ядерного исследовательского центра Карлсруэ (ФРГ), имел проектное значение КО от цезия 30 [40]. Испытания на имитированных отходах показали более высокое значение – 42.

В обзоре работ по остекловыванию натрийсодержащих отходов [41] значения коэффициента очистки от цезия изменялись в интервале 1.7–49.

Таблица 3. Коэффициенты очистки от цезия в отдельных аппаратах систем обработки отходящих газов

Аппарат	Установка, организация	Страна	КО от Cs	Источник
Конденсатор	HLWIP ^a	США	1.2–19.5	[14]
	AVM	Франция	404–420	
Скруббер	RUFUS	Бельгия	1.2–2.4	[13]
	WSP	США	11–2750	[14]
	HLWIP ^a	США	3.2–36.3	
	AVM	Франция	5.3–8.4	
	PNL	США	11–18	[29]
	VITRILAB II	Бельгия	1.7–3.3	[13]
	VITRILAB III		4.5–160	
	RUFUS		2.5–4	
	PNL	США	4.9–61	[31]
	IDMS ^b	США	2.7–28.5	[4, 35, 36]
Силикагелевый адсорбер	WSP	США	3–2000	[14]
Фильтры аэрозолей			1–3000	
Кислотная колонна	AVM	Франция	7060–24600	
Эжектор Вентури	VITRILAB II	Бельгия	1670–14000	[13]
	VITRILAB III		80–5800	
	RUFUS		22–122	
	PNL	США	7.1–18	[31]
Промывная колонна NO _x	RUFUS	Бельгия	1.2–3.4	[13]
Погружной насадочный скруббер	PNL	США	5.9–9.5	[31]
	PNL	США	3.3	[33]
	PNNL ^b	США	2	[39]
Высокоэффективный туманоуловитель	IDMS ^b	США	314	[4, 35, 36]

^a High-Level Waste Immobilization Program (Программа иммобилизации отходов высокого уровня).

^b Integrated DWPF Melter System (Интегрированная система плавителя DWPF).

^b Pacific Northwest National Laboratory (Тихоокеанская северо-западная национальная лаборатория).

В нерадиоактивных испытаниях индукционного плавителя с холодным тиглем (CCIM – Cold Crucible Induction Melter), проводившихся в США при температуре плавителя 1250–1300°C, получено 10%-ное выделение цезия в отходящий газ (КО = 10) [42].

При испытании индукционного плавителя с холодным тиглем в России при температуре >1000°C на предмет внедрения для остекловывания ВАО потери цезия составили 48–60% [43].

В плавителе передвижной установки остекловывания загрязненной почвы по месту нахождения достигался КО от цезия 130, т.е. 0.77% составлял унос цезия в систему обработки отходящего газа [44].

В более поздних аналогичных испытаниях в систему отходящего газа поступило 2.4% цезия [45].

В дальнейшем считалось, что удержание цезия при остекловывании на месте следует свести к минимуму, перенося проблему иммобилизации цезия на систему переработки отходящего газа, куда поступало 10–99% цезия [46].

Улавливание цезия из отходящих газов плавителей. В описанных в литературе системах обработки отходящих газов плавителей специальных аппаратов для улавливания цезия не обнаружено. Цезий улавливается совместно с другими элементами. В табл. 3 приводятся сведения об очистке от це-

зия, достигаемой в отдельных аппаратах. Как видно из табл. 3, КО от цезия даже в однотипных аппаратах могут различаться в весьма широких пределах, что обусловлено различиями как в составе поступающего газа, так и в конструкциях конкретных аппаратов.

Однако более актуальной проблема летучести паров цезия является при остекловывании отдельной фракции жидких ВАО – резкстракта цезия, а также при высокотемпературном синтезе стеклянных и керамических сердечников цезийсодержащих источников ионизирующего излучения (ИИИ), в которых концентрация радиоактивных изотопов цезия очень высокая [47]. В этом случае необходимы разрабатываемые в последнее время методы «сухого» улавливания цезийсодержащих паров методами высокотемпературной сорбции.

В Корейском исследовательском институте атомной энергии KAERI улавливание паров цезия изучали с использованием фильтрующих материалов на основе летучей золы [48–51], представляющей собой мелкодисперсные частицы размером от 1 до 150 мкм, захваченные дымовым газом, которые образуются из 15–45% угля в качестве побочного продукта при сжигании мелкодисперсного угля.

Посредством газо-твердофазных реакций пары цезия химически реагируют с алюмосиликатными материалами в летучей золе с образованием стабильных соединений цезия (например, $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$, CsAlSiO_4 и $\text{CsAlSi}_5\text{O}_{12}$). Эффективность удаления цезия с помощью зольного фильтра была продемонстрирована в горячих экспериментах.

Однако неопределенность состава летучей золы может вызывать серьезную проблему, когда требуются увеличенные в масштабе установки для улавливания отходящих газов, так как поддерживать хороший контроль качества фильтрующих материалов почти невозможно [52].

Для обеспечения эффективности улавливания в качестве алюмосиликатного фильтра для улавливания цезийсодержащих паров предложено использовать фильтр из пористого легковесного шамота марки ШЛ-0.4, исходного или термообработанного при 1350–1500°C в течение 3 ч [47].

Предложено также использовать алюмосиликатный фильтр, состоящий из кристаллов муллита,

сырьем для изготовления которого является каолинит [52].

Синтезированы керамические высокопористые блочные сорбенты для локализации цезийсодержащих паров с активным слоем из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 , нанесенных на корундовые высокопроницаемые ячеистые материалы, и определены условия образования в процессе высокотемпературной хемосорбции стабильных алюмосиликатов цезия: CsAlSiO_4 (кальсилит) и $\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$ (поллуцит). [53]. Сорбционная емкость по оксиду цезия в статических и динамических условиях при кальцинации стабильного CsNO_3 составляет 0.07–0.32 г Cs_2O /г сорбента, или в пересчете на активный слой 0.67–1.08 г Cs_2O /г при степени его использования 78–100%.

Впоследствии изготовлен экспериментальный фильтр ВПЯФ-Ц.361490.001 со сменными фильтр-элементами для локализации радионуклидов ^{137}Cs , опытно-промышленные испытания которого успешно проведены на ПО «Маяк» в составе локальной системы газоочистки печи для варки цезий-алюмофосфатного стекла в производстве ИИИ [53].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщены литературные сведения о поведении цезия в процессе остекловывания жидких радиоактивных отходов. Найдено, что содержание основного радиоактивного цезия в различных видах отработавшего ядерного топлива в зависимости от степени выгорания колеблется от 0.07 до 1.3%. Цезий может переходить в газовую фазу в весьма разнообразных химических формах, зависящих от условий процесса и состава исходных веществ.

Цезий является наиболее значимым элементом при испарении кальцинов и стекол, содержащих радиоактивные вещества, но летучесть цезия, в значительной степени определяемая составом радиоактивных материалов, может быть существенно снижена введением различных добавок в процессах кальцинации и остекловывания. В определенных условиях в процессе остекловывания в газовую фазу переходит до 99% цезия. Первичным механизмом уноса цезия из плавителя определено испарение с последующей конденсацией.

Описаны два направления технологических решений улавливания цезия из газовой фазы: низко-

температурные жидкостные с применением различных аппаратов и высокотемпературные с улавливанием на алюмосиликатных фильтрах. Жидкостные способы находятся на стадиях промышленного применения, промышленных испытаний или промышленного проектирования, высокотемпературные – на стадии исследовательских разработок.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gray W.J. // Radioact. Waste Manag. 1980. Vol. 1, N 2. P. 147–169.
2. Langowski M.H., Darab J.G., Smith P.A. Volatility Literature of Chlorine, Iodine, Cesium, Strontium, Technetium, and Rhenium; Technetium and Rhenium Volatility Testing: PNNL-11052. Richland, Washington: PNNL, 1991. 56 p.
3. CD-ROM: Capture, Retention and Conditioning of Gaseous Radioactive Waste. Annex to Treatment of Radioactive Gaseous Waste. Vienna: IAEA, 2014. 494 p.
4. Jubin R.T., Strachan D.M., Ilas G., Spencer B.B., Soelberg N.R. Radioactive Semivolatiles in Nuclear Fuel Reprocessing: INL/EXT-14-33122. Idaho Falls, Idaho: INL, 2014. 43 p.
5. Гелис В.М., Магомедбеков Э.П., Очкин А.В., Повный С.И. Химия радионуклидов. М.: ПХТУ, 2014. С. 115, 116.
6. Zilberman B.Ya., Puzikov E.A., Ryabkov D.V., Makarychev-Mikhailov M.N., Shadrin A.Yu., Fedorov Yu.S., Simonenko V.A. // At. Energy. 2009. Vol. 107, N 5. P. 333–347.
7. Bondarenko G.G., Androsov A.V., Bulatov G.S., Gedgovd K.N., Lyubimov D.Yu., Yakunkin M.M. // Russ. Metall. (Metally). 2016. Vol. 2016, N 9. P. 879–883.
8. Lyubimov D.Y., Deryabin I.A., Bulatov G.S., Gedgovd K.N. // At. Energy. 2015. Vol. 118, N 1. P. 32–39.
9. Albrethsen A.E., Schwendiman L.C. Volatilization of Fission Products from High Level Ceramic Wastes: BNWL-338. Richland, Washington: PNL. 1967, 38 p.
10. Wilds G.W. Vaporization of Semi-Volatile Components from Savannah River Plant Waste Glass: DP-1504. Aiken, South Carolina: E.I. Du Pont de Nemours and Co. Savannah River Laboratory, 1978. 23 p.
11. Asano M., Yasue Y., Kubo K. // J. Nucl. Sci. Technol. 1984. Vol. 21, N 8. P. 614–624.
12. Asano M., Yasue Y. // J. Nucl. Sci. Technol. 1985. Vol. 22, N 12. P. 1029–1032.
13. Klein M., Weyers C., Goossens W.R.A. // Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf. Baltimore, Maryland, Aug. 12–16, 1984. CONF-840806. 1985. Vol. 1. P. 702–731.
14. Control of Semivolatile Radionuclides in Gaseous Effluents at Nuclear Facilities: Tech. Rep. Ser. N 220. Vienna: IAEA, 1982. 68 p.
15. Cains P.W., Yewer K.C., Waring S. // Radiochim. Acta. 1992. Vol. 56, N 2. P. 99–104.
16. Vance E.R., Hayward P.J., Hamon R.F. // J. Am. Ceram. Soc. 1988. Vol. 71, N 7. P. C-318–C-320.
17. Bonnell D.W., Plante E.R., Hastie J.W. // J. Non-Cryst. Solids. 1986. Vol. 84, N 1–3. P. 268–275.
18. Rudolph G., Saidl J., Drobnik S., Guber W., Hild W., Krause H., Müller W. Lab-Scale R+D Work on Fission Product Solidification by Vitrification and Thermite Processes: KFK-1743. Karlsruhe: Gesellschaft für Kernforschung M.B H., 1972. 32 p.
19. Kupfer M.J., Schulz W.W. The Endothermic Process—Application to Immobilization of Hanford In-Tank Solidified Waste: ARH-2800. Richland, Washington: Atlantic Richfield Hanford Co., 1973. 33 p.
20. Kelley J.A. Evaluation of Glass as a Matrix for Solidification of Savannah River Plant Waste. Nonradioactive and Tracer Studies. Aiken, South Carolina: Du Pont de Nemours (E.I.) and Co. Savannah River Lab., 1975. 28 p.
21. Gray W.J. Volatility of a Zinc Borosilicate Glass Containing Simulated High-Level Radioactive Waste: BNWL-2111. Richland, Washington: Battelle Pacific Northwest Laboratories, 1976. 37 p.
22. Wilds G.W. Vaporization of Semi-Volatile Components from Savannah River Plant Waste Glass: DP-1504. Aiken, South Carolina: E.I. Du Pont de Nemours and Co. Savannah River Lab., 1978. 23 p.
23. Wilds G.W. // Proc. 15th DOE Nuclear Air Cleaning Conf. / Ed. M.W. First. Boston, MA, Aug. 7–10, 1978. CONF-780819. 1979. Vol. 1. P. 95–110.
24. Hastie J.W., Plante E.R., Bonnell D.W. Vaporization of Simulated Nuclear Waste Glass: NBSIR-83-2731. Washington, DC: National Bureau of Standards, 1983.
25. Kamizono H., Kikkawa S., Tashiro S., Nakamura H. // Nucl. Technol. 1986. Vol. 72, N 1. P. 84–88.
26. Kamizono H., Kikkawa S., Togashi Y., Tashiro S. // J. Am. Ceram. Soc. 1989. Vol. 72, N 8. P. 1438–1440.
27. Jouan A., Bonniaud R., Laude F., Sombret C. // Seminar on Radioactive Effluents from Nuclear Fuel Reprocessing Plants: Proc. Karlsruhe, Nov. 23–25, 1977. Luxembourg: Commission of European Communities, 1978. P. 621–652.

28. *Hanson M.S., Goles R.W., Hamilton D.C.* // Management of Gaseous Wastes from Nuclear Facilities: Proc. Symp. Vienna, Feb. 18–22, 1980. Vienna: IAEA, 1980. P. 371–391.
29. *Goles R.W., Sevigny G.J.* Off-Gas Characteristics of Defense Waste Vitrification Using Liquid-Fed Joule-Heated Ceramic Melters: PNL-4819. Richland, Washington: PNL, 1983. 222 p.
30. *Burkholder H.C., Allen C.R.* LFCM Vitrification Technology Quarterly Progress Report July–September 1986: PNL-5904-4. Richland, Washington: PNL, 1987. 80 p.
31. *Scott P.A., Goles R.W., Peters R.D.* Technology of Off-Gas Treatment for Liquid-Fed Ceramic Melters: PNL-5446. Richland, Washington: PNL, 1985. 122 p.
32. Design and Operation of Off-Gas Cleaning Systems at High Level Liquid Waste Conditioning Facilities: Tech. Rep. Ser. N 291. Vienna: IAEA, 1988. 104 p.
33. *Goles R.W., Nakaoka R.K.* Hanford Waste Vitrification Program Pilot-Scale Ceramic Melter Test 23: PNL-7142. Richland, Washington: PNL, 1990. 237 p.
34. *Moeller D.W.* // Proc. 21st DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conference. San Diego, California, Aug. 13–16, 1990. Cambridge, MA: Harvard Air Cleaning Laboratory, 1991. P. 28–41.
35. *Zamecnik J.R., Miller D.H., Carter J.T.* // Proc. 22nd DOE/NRC Nuclear Air Cleaning and Treatment Conference. Denver, Colorado, Aug. 24–27, Cambridge, MA: Harvard Air Cleaning Laboratory, 1992. P. 253–261.
36. *Zamecnik J.R.* Measurement of Cesium and Mercury Emissions from the Vitrification of Simulated High Level Radioactive Waste (U): WSRC-MS-92-268. Aiken, South Carolina: Westinghouse Savannah River Co., Savannah River Site, 1992. 11 p.
37. Design and Operation of High Level Waste Vitrification and Storage Facilities: Tech. Rep. Ser. N 339. Vienna: IAEA, 1992. 109 p.
38. *Андрюшин И.А., Юдин Ю.А.* Обзор проблем обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом. Саров: ВНИИЭФ, 2010. 119 с.
39. *Perez J.M., Whitney L.D., Buchmiller W.C., Daume J.T., Whyatt G.A.* HWVP Pilot-Scale Vitrification System Campaign—LFCM-8 Summary Report: PNNL-11096. PNNL, 1996. 216 p.
40. *Perez J.M., Bickford D.F., Day D.E., Kim D.S., Lambert S.L., Marra S.L., Peeler D.K., Strachan D.M., Triplett M.B., Vienna J.D., Wittman R.S.* High-Level Waste Melter Study Report: PNNL-13582. Richland, Washington: PNNL, 2001. 320 p.
41. *Barnes C.M., Taylor D.D.* Review of FY2001 Development Work for Vitrification of Sodium Bearing Waste: INEEL/EXT-02-00194. Idaho Falls, Idaho: INEEL, 2002. 112 p.
42. *Soelberg N., Roach J., Ancho M., Richardson J.* ART CCIM Phase II-A Off-Gas System Evaluation Test Report: INL/EXT-09-15711. Idaho Falls, Idaho: INL, 2009. 54 p.
43. *Stefanovsky S.V., Myshkin Y.V., Adamovich D.V., Belyi M.D.* // Adv. Sci. Technol. 2014. Vol. 94. P. 121–130.
44. *Oma K.H., Timmerman C.L.* // Proc. 18th DOE Nuclear Airborne Waste Management and Air Cleaning Conf. Baltimore, Maryland, Aug. 12–16, 1984. CONF-840806. 1985. Vol. 1. P. 683–701.
45. *Spalding B.P., Jacobs G.K., Dunbar N.W., Naney M.T., Tixier J.S., Powell T.D.* Tracer-Level Radioactive Pilot-Scale Test of in Situ Vitrification for the Stabilization of Contaminated Soil Sites at ORNL: ORNL/TM-12201. Oak Ridge, Tennessee: ORNL, 1992. 200 p.
46. *Spalding B.P.* // Environ. Sci. Technol. 1994. Vol. 28, N 6. P. 1116–1123.
47. *Алой А.С., Стрельников А.В., Соколов В.И., Баранов С.В., Максименко А.Д., Сизов П.В.* Патент RU 2498430. 2012. Опубл. 10.11.2013 // Б.И. № 31.
48. *Shin J.M., Park J.J.* // Korean J. Chem. Eng. 2001. Vol. 18, N 6. P. 1010–1014.
49. *Westphal B.R., Park J.J., Shin J.M., Park G.I., Bateman K.J., Wahlquist D.L.* // Sep. Sci. Technol. 2008. Vol. 43, N 9–10. P. 2695–2708.
50. *Shin J.M., Park J.J., Song K.C., Kim J.H.* // Appl. Radiat. Isot. 2009. Vol. 67, N 7–8. P. 1534–1539.
51. *Park J.J., Shin J.M., Yang J.H., Young H.B., Geun I.P.* // Nukleonika. 2015. Vol. 60, N 3. P. 565–570.
52. *Yang J.H., Yoon J.Y., Lee J.H., Cho Y-Z.* // Ann. Nucl. Energy. 2017. Vol. 103. P. 29–35.
53. *Гаспарян М.Д.* Локализация летучих радионуклидов на керамических высокопористых блочно-ячеистых материалах в процессах обращения с РАО и ОЯТ: Автореф. дис. ... д.т.н. М.: ПХТУ, 2016. 35 с.