

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи



Елимахов Виталий Николаевич

**РАЗРАБОТКА И СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЭКСПРЕССНЫХ МЕТОДОВ
РАДИОХИМИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ И ТЕХНОЛОГИЙ АВТОНОМНОЙ
ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ СРЕД ЯДЕРНЫХ
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК**

02.00.14 – радиохимия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора химических наук

Санкт-Петербург
2006

Работа выполнена в научно-исследовательском технологическом институте им.
А.П.Александрова

Научный консультант:
Заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор

Москвин Леонид Николаевич

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор

Власов Юрий Георгиевич

Доктор химических наук, профессор

Копырин Алексей Алексеевич

Доктор химических наук, профессор

Новиков Александр Павлович

Ведущая организация:

Первый центральный научно-исследовательский институт военно-морского флота
министерства обороны, г.Санкт-Петербург,

Защита диссертации состоится «22» 06 2006 г. в «14» часов на заседании
диссертационного совета Д 212.232.41 по защите диссертаций на соискание учёной степени
доктора химических наук при С-Петербургском государственном университете по адресу:
199034, С-Петербург, Средний проспект, д.41/43, БХА

С диссертацией можно ознакомиться в Научной библиотеке имени А.М. Горького С-
Петербургского государственного университета

Автореферат разослан «29.04» 2006 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор

М.Д. Бальмаков

Принятые сокращения

АПЛ – атомные подводные лодки
АЭС – атомная электростанция
ВВЭР – водо-водяной энергетический реактор
ВМФ – военно-морской флот
ВНИИАЭС – Всероссийский научно-исследовательский институт АЭС
ЖРО – жидкие радиоактивные отходы
НИТИ – Научно-исследовательский технологический институт
ОТВС – отработанные тепловыделяющие сборки
ПАВ – поверхностно-активные вещества
ПД – продукты деления
ПДК – предельно-допустимая концентрация
ПК – продукты коррозии
ПТФЭ – политетрафторэтилен
РАО – радиоактивные отходы
РБМК – реактор большой мощности кипящий
РЗЭ – редкоземельные элементы
РКС – радиометр корабельный смешанный
СНИИП – союзный научно-исследовательский институт приборостроения
СФ – северный флот
ТОФ – тихоокеанский флот
УВ – уровень вмешательства
ЭМРА – экспрессный мембранно-сорбционный радиохимический анализ
ЭХРА – экспрессный хроматографический радиохимический анализ
ЯЭУ – ядерная энергетическая установка

Общая характеристика работы

Актуальность работы. Развитие прикладной радиохимии в последние годы стимулируется вторым постчернобыльским этапом становления атомной энергетики. Эксплуатация ЯЭУ может быть надёжной и экологически безопасной только при наличии оперативных и надёжных методов диагностики состояния оборудования и контроля влияния объектов атомной энергетики на окружающую среду, а также эффективных радиохимических технологий. Прогресс в области радиохимических методов контроля и технологий переработки ЖРО в первую очередь определяется появлением новых более

совершенных методов выделения радионуклидов. Адекватность аналитических и технологических проблем современной радиохимии определяется их соответствием общим тенденциям инструментализации и автоматизации аналитических и технологических процедур с радионуклидами. Об актуальности поиска новых методических и технологических решений в прикладной радиохимии свидетельствует федеральная целевая программа «Обращение с радиоактивными отходами и отработавшими ядерными материалами, их утилизация и захоронение» и программа «Создание автоматизированных систем радиационного контроля», в рамках которых выполнялась настоящая работа, а также значительное количество международных и национальных конференций, посвященных проблемам радиохимического контроля и технологиям переработки ЖРО, которые проводились в последние годы.

Цель и задачи исследования. Разработка и совершенствование экспрессных методов радиохимического анализа водных сред ядерных энергетических установок и технологий автономной переработки жидких радиоактивных сред. Комплекс исследований, выполненных в процессе достижения поставленной цели, включает:

- определение форм существования радионуклидов в водных средах ЯЭУ;
- обоснование выбора сорбционных и мембранных методов выделения радионуклидов из технологических сред и ЖРО ЯЭУ, нахождение оптимальных условий синтеза новых сорбционных и мембранных материалов, модифицирования существующих материалов с приданием им необходимых для выделения радионуклидов свойств;
- разработку методик экспрессного выделения и определения радионуклидов – продуктов деления ядерного топлива и продуктов активации примесей в водных средах различного состава, присутствующих в ЯЭУ или возникающих в процессе их эксплуатации, таких как теплоносители первого, второго и третьего контуров, водные среды бассейнов выдержки отработанного ядерного топлива и емкостей длительного хранения ЖРО, водные сбросы ЯЭУ и природные воды;
- разработку сорбционных и мембранно-сорбционных технологий переработки ЖРО и комплексной технологии, включающей операции цементирования концентрата для автономной переработки ЖРО транспортных ЯЭУ;
- разработку, изготовление, лабораторные, стендовые и промышленные испытания технических средств автоматизации радиохимического анализа и средств для автономной переработки ЖРО транспортных ЯЭУ;

- внедрение разработанных методов радиохимического анализа и технологий переработки ЖРО на действующих ЯЭУ.

Научная новизна. В развитие идеи экспрессного хроматографического радиохимического анализа, в котором совмещаются операции выделения радионуклидов и приготовления источников радиоактивных излучений для их определения, предложен и экспериментально реализован метод экспрессного мембранно-сорбционного радиохимического анализа (ЭМРА), позволяющий определять в водных средах α - и β -излучающие радионуклиды.

Разработаны методики синтеза композиционных сорбционных материалов с улучшенными кинетическими характеристиками на основе неорганических ионитов. Найдены условия избирательного индивидуального и группового концентрирования и выделения радионуклидов с использованием мембранных и сорбционных методов.

Проведён системный анализ радионуклидного состава и уровней активности различных технологических водных сред транспортных ЯЭУ, а также форм существования радионуклидов в водных средах ЯЭУ.

Предложена, теоретически и экспериментально обоснована идея автономной переработки ЖРО транспортных ЯЭУ, включая их отверждение, на основе разработанных мембранно-сорбционной технологии концентрирования и выделения радионуклидов из низко- и среднеактивных водных сред различной минерализации и технологии цементирования концентрата.

Практическое значение работы. Созданы композиционные сорбционные материалы, селективные к ряду наиболее информативных для радиохимического контроля ЯЭУ и наиболее радиационно опасных радионуклидов, таких как ^{24}Na , $^{89,90}\text{Sr}$, $^{131-135}\text{I}$, ^{137}Cs , ^{210}Po , ^{241}Am , ^{239}Pu и других.

Разработан комплекс унифицированных методик индивидуального, группового и комплексного выделения радионуклидов из водных сред ЯЭУ и их последующего определения для технологического и радиационного контроля, изучения физико-химического состояния радионуклидов и путей их миграции в технологических средах. Разработано несколько модификаций унифицированных установок радиохимического анализа типа «УРАН», обеспечивающих решение всех задач технологического радиохимического контроля водных сред на ЯЭУ и АЭС. На их основе совместно со СНИИП и Пятигорским заводом «Импульс» создан промышленный радиометр РКС-02С. Разработанные методики и инструментальные средства радиохимического анализа

испытаны и внедрены на транспортных ядерных энергетических установках, на береговых базах ВМФ, а также на Ленинградской, Нововоронежской, Курской, Чернобыльской, Игналинской АЭС, в НИТИ, во ВНИИАЭС, институте промышленной медицины, в Мурманском морском пароходстве на атомных ледоколах и на ряде других объектов атомной энергетики. Разработанные методики вошли в «Сборник методик радиохимического анализа и радиометрических измерений» и предписаны для регламентного контроля за состоянием теплообменного оборудования транспортных ЯЭУ.

Разработаны мембранно-сорбционные технологии выделения радионуклидов из технологических водных сред транспортных ЯЭУ и на их основе созданы и внедрены в практику мобильные малогабаритные модульные установки автономной переработки ЖРО низкого и среднего уровней активностей.

Разработана технология отверждения концентратов ММСУ методом цементирувания.

Технологии и установки испытаны и внедрены в НИТИ им. А.П. Александрова, на береговых базах и судах атомного технологического обеспечения (АТО) СФ и ТОФ. Экономическая эффективность от внедрения новых радиохимических технологий составила около 1 млн. рублей в год на одной ЯЭУ в ценах 2005 г.

Положения, выносимые на защиту:

Методики синтеза композиционных сорбентов на основе неорганических ионитов, модифицированных политетрафторэтиленом и другими полимерами.

Условия сорбционного выделения радионуклидов из различных водных сред, образующихся при эксплуатации ЯЭУ, ЖРО и природных вод.

Общая концепция и экспериментальное обоснование экспрессного метода мембранно-сорбционного радиохимического анализа.

Комплекс методик экспрессного радиохимического анализа радиоактивных водных сред, образующихся в процессе эксплуатации ЯЭУ, и инструментальных средств автоматизации радиохимического анализа.

Результаты комплексных испытаний методов радиохимического анализа применительно к технологическим средам ЯЭУ.

Концепция автономной переработки ЖРО, образующихся в процессе эксплуатации ЯЭУ.

Технологии сорбционной и мембранно-сорбционной очистки водных сред, загрязнённых радионуклидами.

Комплексная технология автономной переработки ЖРО транспортных ЯЭУ с отверждением концентрата цементированием.

Личный вклад автора. Автор в течение 30 лет принимал непосредственное участие в проведении исследований, разработке радиохимических методик и радиохимических технологий для транспортных ЯЭУ и АЭС. Автор, как исполнитель, ответственный исполнитель, руководитель участвовал на всех этапах работ, положенных в основу представленной диссертации.

Апробация работы и публикации. Результаты работы докладывались на конференции по аналитической химии радиоактивных элементов (Ленинград, 1977), шестом совещании по радиохимическим и радиометрическим методам анализа объектов внешней среды (Ленинград, 1977), второй всесоюзной конференции по методам концентрирования в аналитической химии (Москва, 1977), межотраслевой конференции по технологии теплоносителей и водно-химическим режимам АЭС (Ленинград, 1978), всесоюзной конференции по ионному обмену (Москва, 1979), отраслевой конференции по организации и методам радиометрического и дозиметрического контроля (Обнинск, 1979), всесоюзном научно-техническом совещании «Проблемы радиационного контроля на АЭС» (Мецамор, 1980), отраслевом совещании по радиометрическим и дозиметрическим исследованиям на АЭС (Москва, 1981), седьмом совещании по методикам радиохимических и радиометрических анализов объектов окружающей среды (Ленинград, 1982), научно-техническом совещании «Системы и средства радиационного контроля на АЭС» (Нововоронежская АЭС, 1984), второй всесоюзной конференции по аналитической химии радиоактивных элементов (Москва, 1986), третьем всесоюзном научно-техническом совещании по метрологии ионизирующих излучений (Ленинград, 1991), постсимпозиуме менделеевского съезда (Москва-Обнинск, 1993), пятой международной научно-технической конференции Чернобыль-96 «Итоги 10 лет работы по ликвидации последствий аварии на ЧАЭС» (Зелёный Мыс, 1996), международной конференции европейского ядерного общества «Demonstration the Practical Achievement of Nuclear Waste Management and Desposal. Topseal 96 (Стокгольм, 1996), международной конференции «Радиационные отходы. Хранение, транспортировка, переработка. Влияние на окружающую среду и человека (С-Петербург, 1996), научно-техническом семинаре «Применение новейших мембранных технологий в промышленности и экологии (Москва, Владимир, 1997), международной конференции европейского ядерного общества «Radioactive Waste Management: Commitment to The Future Environment. Topseal 99 (Антверпен, 1999), третьей

Российской конференции по радиохимии. Радиохимия-2000 (С-Петербург, 2000), четвёртой ежегодной конференции международного черномыльского центра (Славутич, 2000), третьей международной конференции «Радиационная безопасность, транспортирование радиоактивных материалов «Атомтранс 2000» (С-Петербург, 2000), международной конференции «Корабельная энергетика, радиационная и химическая безопасность, ВКОР-2000» (С-Петербург, 2000), на VII и VIII Международных конференциях «Безопасность ядерных технологий» (С-Петербург (2004, 2005), на III и IV международных научных семинарах «Научные проблемы и нерешённые задачи утилизации кораблей с ЯЭУ и экологической реабилитации обслуживающей инфраструктуры» (Москва, 2002, 2004).

По теме диссертации опубликовано 60 печатных работ, включая 2 монографии, 41 статью в отечественных и зарубежных изданиях, 19 авторских свидетельств и патентов, а также 88 отчетов о НИР.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из двух томов. Том 1 состоит из введения, 7 глав, выводов. Работа изложена на 451 странице, включая приложения, содержит 61 рисунок, 94 таблицы, список литературы из 274 наименований. Приложения (том 2) включают в себя: 1 - Описание устройств радиохимического анализа; 2 - Описание комплексной технологии и устройств переработки ЖРО; 3 - Свидетельства метрологической аттестации, сертификаты соответствия; 4 - Акты внедрений, протоколы испытаний, акты использования изобретений.

Основное содержание работы

При эксплуатации и выводе из действия ЯЭУ возникает целый ряд радиохимических проблем. Первая группа проблем связана с необходимостью обеспечения радиохимического контроля. Вторая – с потребностями в совершенствовании существующих и в создании новых технологий переработки радиоактивных отходов, возникающих в процессе работы ЯЭУ.

К проблемам в области радиохимического контроля относятся наблюдения за эффективностью работы барьеров безопасности (контроль герметичности оболочек тепловыделяющих элементов, контроль герметичности парогенераторов), защита персонала и населения (радиоэкологический контроль в соответствии с требованиями международных и национальных норм радиационной безопасности), а также наблюдения за технологическими процессами (за работой теплообменного оборудования, барабан-сепараторов на реакторах кипящего типа, установок спецводоочистки).

Вторая группа проблем связана с тем, что накапливающиеся в процессе эксплуатации ЯЭУ жидкие радиоактивные отходы должны быть переработаны до состояния,

обеспечивающего возможность их безопасного захоронения. Принятая до недавнего времени концепция обращения с ЖРО, заключавшаяся в их накоплении и в последующей транспортировке к местам централизованной переработки, оказалась неприемлемой, как с экономической, так и с точки зрения радиационной безопасности, так как в процессе транспортировки ЖРО трудно полностью исключить попадание радионуклидов в окружающую среду. Поэтому помимо необходимости в совершенствовании самих радиохимических технологий переработки ЖРО в проблеме обеспечения безопасной эксплуатации ЯЭУ возникла необходимость в обосновании новой концепции обращения с ЖРО, образующимися в процессе их эксплуатации, и в создании технологий переработки, адекватных этой концепции. Решению вышеперечисленных проблем и посвящена представляемая работа.

1. Состояние проблемы радиохимического контроля и переработки ЖРО ЯЭУ

На момент начала настоящей работы для определения радионуклидного состава радиоактивных примесей в технологических средах ЯЭУ, начиная с водных теплоносителей первого контура и заканчивая ЖРО, преимущественно применялись длительные рутинные методики радиохимического анализа, включавшие отдельные операции выделения радионуклидов и приготовления источников радиоактивных излучений для определения их содержания с контролем радиохимического выхода радионуклидов на всех стадиях анализа с использованием изотопных носителей. Определённым прорывом в области радиохимического контроля явилось создание метода экспрессного хроматографического радиохимического анализа (ЭХРА) [1], в основе которого заложены принципы объединения операций выделения радионуклидов и приготовления источников излучения. Но возможности предложенного метода были ограничены выделением радионуклидов-реперов состояния активных зон из теплоносителей первого контура. То есть речь шла о выделении γ -излучающих радионуклидов из достаточно простой с точки зрения форм существования радионуклидов среды. Схема ЭХРА, предусматривавшая выделение радионуклидов в объёме сорбентов, исключала возможность определения таких важных β -излучателей как $^{89,90}\text{Sr}$ и всех α -излучающих радионуклидов, где даже при наличии γ -излучения, его регистрация не может обеспечить необходимой чувствительности методик анализа. Поэтому для расширения возможностей экспрессного радиохимического анализа было необходимо найти принципиально новую общую схему выделения радионуклидов из контролируемых сред и их последующего определения.

Сложность ситуации с проблемами переработки ЖРО на момент времени включения автора работ в их решение заключалась в том, что в конце 80-х и в 90-е годы РФ столкнулась с необходимостью обвального вывода из эксплуатации атомных подводных лодок. Решение внезапно возникших проблем было резко осложнено отсутствием необходимой научно-технической базы и неподготовленностью инфраструктуры утилизации к таким масштабам работ, так как в годы бурного строительства атомного флота этим проблемам не уделялось должного внимания. Одной из сопутствующих утилизации АПЛ проблем явилась потребность в переработке больших количеств РАО. Так суммарное количество РАО, находившихся на предприятиях Минатома на 01.01.2000 г. с учётом предшествующей деятельности, составило $8,2 \cdot 10^{19}$ Бк (2,2 млрд. Ки). Из них в виде ЖРО $7,1 \cdot 10^{19}$ Бк.

В сложившейся ситуации особую актуальность приобретает реализация новой концепции обращения с ЖРО, образующимися при эксплуатации ЯЭУ, заложенной пока только в качестве нормативного акта при проектировании новых объектов атомной энергетики. Согласно этому акту ЖРО, где бы они ни образовывались, должны быть переведены в безопасное для населения и окружающей среды состояние, контейнеризированы и транспортированы на пункт временного хранения.

Для того чтобы образующиеся при эксплуатации действующих ЯЭУ ЖРО были переведены в требуемое состояние непосредственно на месте их образования и возникла проблема создания технологий автономной переработки ЖРО.

2. Методы и инструментальные средства экспериментальных исследований, использовавшиеся материалы и реактивы

Для определения химического и фазового состава примесей в объектах исследования использовался комплекс методик, рекомендованных для технологического контроля на ЯЭУ и оригинальные методики, разработанные НИТИ, включающий: весовой (анионы, взвешенные вещества, сухой остаток, нефтепродукты); объемный – титриметрический, комплексонометрический, перманганатометрический (катионы, щелочность, кислотность, жесткость, окисляемость), кондуктометрический (содержание); фотоколориметрический (тяжелые металлы, СПАВ, анионы); атомно-абсорбционный (катионы металлов); потенциометрический с использованием ионселективных электродов (величина pH, хлорид- и фторид-ионы); радиометрический (удельная активность); альфа-, бета- и гамма-спектрометрия (идентификация радионуклидов); метод низкотемпературной сорбции азота (определения удельной поверхности сорбентов); рентгеноструктурный (фазовый состав). Радиохимический анализ

^{90}Sr в пробах проводился различными методами в зависимости от уровня определяемой активности и содержания примесей. Для проведения химических и радиохимических анализов использовались реактивы квалификации не ниже ч.д.а. При исследовании природных сорбционных материалов основное внимание было уделено минеральному сырью, добываемому в Ленинградской области. В исследованиях использовали радиоактивные изотопы ^{18}F , ^{24}Na , ^{51}Cr , $^{54,56}\text{Mn}$, $^{58,60}\text{Co}$, ^{59}Fe , ^{64}Cu , ^{65}Zn , $^{89,90}\text{Sr}$, ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{99}Mo , ^{109}Cd , $^{103,106}\text{Ru}$, $^{110\text{m}}\text{Ag}$, $^{124,125}\text{Sb}$, $^{131-135}\text{I}$, $^{134,136,137}\text{Cs}$, $^{141,144}\text{Ce}$, $^{139,140}\text{Ba}$, $^{141,144}\text{Ce}$, ^{152}Eu , ^{187}W , ^{210}Po , $^{238,239,240,241,242}\text{Pu}$, $^{241,243}\text{Am}$, ^{242}Cm , а также радиоактивные водные технологические среды транспортных ЯЭУ и АЭС. Метрологические испытания разработанных методик проводили с использованием аттестованных во ВНИИМ им. Д.И. Менделеева растворов ^{137}Cs , ^{131}I , ^{90}Sr , ^{242}Pu и ^{243}Am .

3. Разработка инструментальных методов радиохимического анализа низкоактивных водных сред ЯЭУ. Расширение радиоаналитических возможностей ЭХРА.

Согласно основополагающей идее ЭХРА, для выделения радионуклидов из анализируемых водных сред необходимы специальные блочные сорбенты. К этим сорбентам предъявляются следующие требования:

- Они должны быть селективными к одному или нескольким радионуклидам, имеющим в анализируемой среде сопоставимые уровни активности, по отношению к другим сопутствующим радионуклидам;
- Сорбционно-активный компонент должен быть равномерно распределён по объёму блочного сорбента;
- Сорбент должен иметь постоянную геометрическую форму и размеры [2].

Выполнение перечисленных требований гарантирует равномерное распределение выделенных радионуклидов по объёму сорбента от его лобового слоя до нижней границы, что обеспечивает возможность радиометрических измерений активности сорбентов в строго воспроизводимой геометрии.

Общим решением при синтезе подобных сорбентов является введение сорбционного модификатора в полимерную матрицу. Условия синтеза могут существенно различаться в зависимости от природы модификатора и полимерной матрицы. В качестве материала матриц были исследованы различные модификации фторопластов: фторопласты-4, 26, 40, а также пенополиуретан, волокнистый полиэтилен, целлюлоза, ацетатцеллюлоза, нитратцеллюлоза, полиамид, сополимер стирола и дивинилбензола. Из перечисленных

материалов по совокупности химических и механических свойств и пористой структуры предпочтение было отдано фторопласту-4. В этом случае введение в полимерную матрицу термостойких сорбционных материалов осуществляется путём их непосредственного спекания с полимеризационным порошком ППФЭ. Для получения сорбентов на основе нетермостойких сорбционных материалов была предложена технология двухстадийного синтеза. В этом случае с полимеризационным порошком спекали один из термостойких реагентов, используемых при синтезе неорганического ионита. Полученный промежуточный продукт размалывали и подвергали обработке раствором второго реагента, необходимого для получения ионита. Выбор сорбционно-активных компонентов блочных сорбентов осуществлялся на основании анализа радионуклидного состава технологических водных сред ядерных энергетических установок, включая теплоносители первого и второго контуров с различными водно-химическими режимами, воду бассейнов выдержки отработанного топлива, жидкие радиоактивные отходы и природные воды с учётом типичных уровней активности в них каждого радионуклида. Сорбционно-активные материалы для выделения определённых радионуклидов выбирались на основании литературных данных и результатов собственных исследований в области выделения радионуклидов на неорганических сорбентах. С ориентацией на решение всего комплекса задач радиохимического анализа водных технологических сред ЯЭУ в качестве объектов исследования в роли основных компонентов сорбентов были выбраны: ферроцианид кобальта-калия (ФЦ), фосфоромолибдат аммония (ФМА), сурьмяная кристаллическая кислота (СКК), кремнесурьмяные (КС), кремнесурьмянофосфорные иониты (КСФ), сульфат бария, активированный кальцием (СБК), сульфид железа (СЖ), диоксид циркония (ДЦ), гидроксид марганца (ГМ), элементарные медь, серебро и висмут, а также экстрагенты: ди-2-этилгексилортофосфорная кислота (Д2ЭГФК), триоксиламин (ТОА), трибутилфосфат, гелевые синтетические ионообменные смолы сульфокатионит КУ-2-8чс, анионообменник АВ-17-8чс и природные сорбционные материалы: цеолиты, клиноптилолиты, бентониты и другие (табл.1).

При анализе природных вод помимо различных сочетаний перечисленных выше сорбентов дополнительно использовались сорбенты для выделения органических форм радионуклидов на основе различных углеродных материалов: БАУ, сульфоугля, углеродистой ткани «Бусофит».

Таблица 1. Блочные сорбенты на основе пористого политетрафторэтилена.

Название и условное обозначение сорбента	Сорбиционно-активный компонент или экстрагент	Выделяемые радионуклиды	Размеры блочного сорбента, высота - h, диаметр - d, мм		Объём пробы, л	Скорость фильтрации, см/мин
			h	d		
Механический фильтр (МФ)		адсорбированные взвесями и колоидами ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{106}Ru	05	25	1	5
			18	25	1	5
			05	70	2	40
			18	80	40	50
Триоктиламин (ТОА)	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$	^{18}F , ^{51}Cr , ^{99}Mo , ^{131}I , ^{187}W	18	25	1	5
			05	70	2	40
			18	80	40	50
Ди-2-этилгексилтортофосфорная кислота (Д2ЭГФК)	$[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]_2\text{PO}(\text{OH})$	^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , $^{90,91,92}\text{Sr}$, ^{139}Ba , ^{144}Ce	18	25	1	5
Сурьмяная кристаллическая кислота (СКК)	HSbO_3	^{24}Na , ^{90}Sr , ^{139}Ba , ^{144}Ce	18	25	1	5
			05	70	2	40
			18	80	40	50
Ферроцианид калия, кобальта (ФЦ)	Co , $\text{KFe}(\text{CN})_6$	^{60}Co , $^{134,137}\text{Cs}$	18	25	1	5
			05	70	2	40
			18	80	500	50
Сульфид железа (СЖ)	FeS	^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn	18	25	1	5
			18	80	40	50
Мелкодисперсное серебро (С)	Ag	$^{131-135}\text{I}$	05	25	1	5
Сульфат бария-кальция (СБК)	$\text{Ba}(\text{Ca})\text{SO}_4$	^{90}Sr , ^{139}Ba	18	25	1	5
			40	50	40	50
Диоксид циркония (ДЦ)	$\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	^{18}F , ^{99}Mo , ^{187}W	18	25	1	5

Схема ЭХРА предусматривает ряд последовательных операций.

Во-первых, в пробу анализируемой среды вводятся реагенты, необходимые для стабилизации выделяемых радионуклидов в определённых химических формах и одновременно для создания условий их селективного выделения соответствующими сорбентами. В первоначальной схеме анализа теплоносителей первых контуров ЯЭУ в качестве корректирующих растворов использовалась муравьиная кислота, добавляемая в количестве, необходимом для создания $\text{pH}=2$. Добавка HCOOH решала проблему восстановительной среды для перевода всех форм йода в форму йодида и одновременно кислотности, достаточной для перевода лабильных форм продуктов гидролиза в ионные формы и предотвращения соэкстракции радионуклидов Sr и Ba Д2ЭГФК одновременно с выделением в этот экстрагент радионуклидов РЗЭ. При этой же кислотности обеспечивалось

выделение радионуклидов Sr и Ba на последнем сорбенте – сульфокатионите КУ-2. В дальнейшем с целью упразднения процедуры корректировки состава пробы в качестве корректирующей добавки был выбран сульфитно-ацетатный буферный раствор, добавка которого обеспечивала создание $\text{pH}=3$, при котором радионуклиды Sr и Ba выделялись на сорбенте с Д2ЭГФК вместе с РЗЭ, имеющие меньшую активность и не мешающие их определению.

Во-вторых, фильтрацию откорректированной по составу пробы анализируемой среды через систему из последовательно установленных в сорбционной колонке блочных сорбентов. Причем порядок их расположения предполагает выделение радионуклидов в последовательности уменьшения их удельной активности в анализируемой среде. Выполнение этого условия делает незначительными эффекты случайных загрязнений предварительно расположенных по направлению фильтрации пробы сорбентов несорбируемыми ими радионуклидами, выделяемыми на нижеследующих слоях сорбентов.

С учётом вышеупомянутого требования уменьшения объёмной активности выделяемых радионуклидов порядок расположения блочных сорбентов в схемах радиохимического анализа различается в зависимости от объектов анализа:

- для контроля герметичности оболочек тепловыделяющих элементов ЯЭУ используются четыре блочных сорбента – МФ, ТОА, Д2ЭГФК и ФМА, перечисленные в порядке их расположения в сорбционной колонке;
- для контроля герметичности теплообменного оборудования ЯЭУ: четыре блочных сорбента – ДЦ, Д2ЭГФК, С и ФМА;
- для контроля влажности пара реакторов кипящего типа: два блочных сорбента - ФМА и СКК;
- для контроля водных сбросов АЭС: три блочных сорбента – СКК, ФЦ и ТОА;
- для контроля ЖРО: четыре блочных сорбента – МФ, СЖ, ФЦ и СБК.

Приведённый порядок расположения сорбентов гарантирует максимальную радиохимическую чистоту получаемых источников излучений. Так МФ, изготовленный из ППФЭ в методике контроля герметичности ТВЭЛ обеспечивает фильтрационное выделение активированных продуктов коррозии, активность которых при герметичных оболочках ТВЭЛ превышает активность радионуклидов-продуктов деления. Следующий сорбент – ТОА, обеспечивает количественное выделение радионуклидов йода, определяющих активность ПД, что исключает загрязнение ими расположенных далее сорбентов для выделения радионуклидов стронция, бария и цезия, имеющих более низкие уровни активности.

При контроле герметичности теплообменного оборудования первым в сорбционной колонке на ДЦ выделяется радионуклид ^{18}F , определяющий активность теплоносителя первого контура и, соответственно, являющийся репером для фиксации его протечек. Радионуклидом репером при контроле влажности пара реакторов кипящего типа является ^{24}Na . Чтобы обеспечить максимальную радиохимическую чистоту его препарата, выделяемого на СКК, перед ним устанавливается сорбент ФМА для предварительного отделения радионуклидов цезия, которые могли бы адсорбироваться на СКК вместе с ^{24}Na . Исходя из опыта контроля водных сбросов АЭС для определения присутствующих в них радионуклидов, первым устанавливается сорбент на основе СКК. Он одновременно выполняет функции механического фильтра для суммарного выделения взвесей и коллоидов активированных ПК и всех радионуклидов, присутствующих в катионных формах, кроме цезия. Для их последующего выделения далее устанавливается ФЦ и, наконец, для выделения радионуклидов йода и других радионуклидов, присутствующих в анионных формах – ТОА. Исследования радионуклидного состава и форм существования радионуклидов в ЖРО с различной историей образования и хранения привела к созданию дополнительных сорбентов, таких как модифицированные сульфидом железа и сульфатом бария, активированным кальцием. Первый потребовался для обеспечения полноты выделения ионных форм ПК, а второй для выделения радионуклидов стронция. Предпочтительный порядок их расположения указан выше.

При переходе к решению радиозологических задач – контролю содержания радионуклидов в природных водах во внимание, в первую очередь, были приняты низкие уровни активности определяемых радионуклидов, которые сделали предпочтительной решение задачи суммарного концентрирования всех γ -излучающих радионуклидов. Для одновременного выделения всех γ -излучающих радионуклидов предложен композиционный сорбент-коллектор. Сорбент-коллектор гамма-излучающих радионуклидов представляет собой трехкомпонентную композицию: сульфид железа – для выделения катионных форм радионуклидов халькогенидных элементов (^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn и т.п.), ферроцианид кобальта-калия для выделения $^{134,137}\text{Cs}$ и анионит АВ-17 для выделения анионных форм радионуклидов ^{51}Cr , ^{131}I , ^{187}W и т.п. Вслед за композиционным сорбентом устанавливается специальный сорбент для выделения стронция на основе СБК.

Определение γ -излучающих нуклидов проводится прямым измерением радиоактивности сорбента-коллектора на полупроводниковом гамма-спектрометре. Определение стронция – путем его элюирования из второго сорбента и измерением бета-активности препарата, приготовленного из элюата.

При анализе природных вод, в которых маловероятно присутствие лабильных форм радионуклидов, исключается операция предварительной корректировки состава анализируемой пробы. Вместо этого особое внимание уделяется отделению взвесей, эмульсий и металлоорганических соединений природного и техногенного происхождения. Для этого в схему анализа включаются дополнительные операции предфильтрации пробы (табл. 2).

Таблица 2. *Последовательность операций ЭХРА природных вод*

№ п/п	Применяемые фильтры, расположенные по ходу движения анализируемого раствора	Назначение	Состав фильтров
1	Фильтр грубой очистки	Выделение радионуклидов ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , $^{58,60}\text{Co}$, ^{64}Cu , ^{65}Zn , ^{95}Zr , ^{95}Nb , $^{103,106}\text{Ru}$, ^{109}Cd , ^{110}Ag , $^{124,125}\text{Sb}$, ^{131}I , $^{134,136,137}\text{Cs}$, $^{141,144}\text{Ce}$, адсорбированных на взвешях органического и неорганического происхождения	Микрофильтрационная мембрана с диаметром пор 10 мкм
2	Фильтр тонкой очистки		Микрофильтрационная мембрана с диаметром пор 0,45 мкм
3	Фильтр-адсорбер	Выделение комплексных соединений радионуклидов ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , $^{58,60}\text{Co}$, ^{64}Cu , ^{65}Zn , ^{95}Zr , ^{95}Nb , $^{103,106}\text{Ru}$, ^{109}Cd , ^{110}Ag , $^{124,125}\text{Sb}$, ^{131}I , $^{134,136,137}\text{Cs}$, $^{141,144}\text{Ce}$ с растворенными органическими веществами (РОВ) техногенного и природного происхождения	Уголь БАУ, ткань "Бусофит"
4	Фильтр патрон с сорбентом-коллектором для гамма-излучающих радионуклидов	Выделение гамма-излучающих радионуклидов, находящихся в ионной форме ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , $^{58,60}\text{Co}$, ^{64}Cu , ^{65}Zn , ^{95}Zr , ^{95}Nb , $^{103,106}\text{Ru}$, ^{109}Cd , ^{110}Ag , $^{124,125}\text{Sb}$, ^{131}I , $^{134,136,137}\text{Cs}$, $^{141,144}\text{Ce}$	СЖ, ФЦ, АВ-17
5	Стронциевый сорбент	Выделение $^{89,90}\text{Sr}$, находящегося в ионной форме	СБК

После завершения фильтрации измеряются γ -спектры излучения всех фильтров и сорбентов. По результатам измерений вводятся дополнительные поправки к результатам измерений γ -излучающих радионуклидов на сорбенте-коллекторе. Собственная погрешность γ -спектрометрических измерений сорбента-коллектора малозначима. На рис.1 представлена зависимость основной погрешности – среднего квадратичного отклонения $S_r(A_i)$ при определении радионуклидов из результатов измерений сорбента-коллектора на детекторе ДГДК-100 при времени экспозиции 90 минут. Испытания показали, что при предельном объеме пробы 500 л предел обнаружения радионуклидов составляет от 0,1 до 0,01 Бк/л.

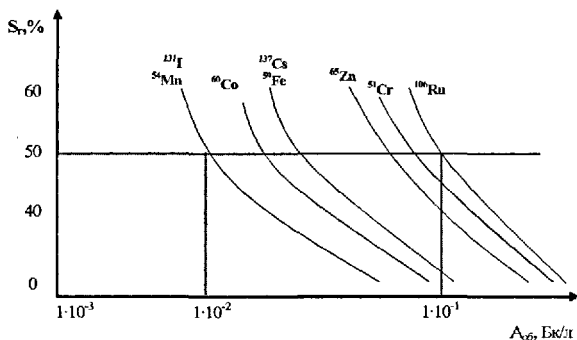


Рис.1. Зависимость относительного среднего квадратичного отклонения S_r методики определения γ -излучающих радионуклидов от значений их объемной активности $A_{об}$

Методика, разработанная для анализа природных вод, оказалась достаточно универсальной и позволяет анализировать ЖРО. Причём она особенно привлекательна для ЖРО, загрязнённых нефтепродуктами. Помимо получения информации об общем содержании радионуклидов в анализируемых средах методика позволяет оценивать их распределение между различными формами существования в этих средах. Данные о типичном для ЖРО распределении радионуклидов между различными химическими формами приведены в табл. 3.

Таблица 3. Типичное для ЖРО распределение радионуклидов, образующихся в ЯЭУ, между различными химическими формами

Радионуклид	Объемная активность исходной пробы, (Бк/л)	Химические формы радионуклидов		
		Адсорбируемые на взвзях, %	Комплексы с РОВ, %	Ионные формы, %
^{54}Mn	$(3,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	68 – 82	3-7	15 – 25
^{60}Co	$(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	45 – 65	2-10	33 – 45
^{90}Sr	$(5,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-2}$	2 – 15	Не обнаружено	85 – 88
^{106}Ru	$(5,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	100	Не обнаружено	Не обнаружено
^{134}Cs	$(3,3 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$	25 – 30	Не обнаружено	65 – 70
^{137}Cs	$(2,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-1}$	25 – 30	Не обнаружено	65 – 70
^{144}Ce	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	100	Не обнаружено	Не обнаружено

Аналогичные данные с помощью рассматриваемой методики были получены и для природных вод. Так, испытания методики на речной воде показали, что при общем содержании гумусовых и фульвокислот 200 мг/л ^{60}Co , ^{54}Mn распределяются между тремя фильтрами: фильтром тонкой очистки, фильтром адсорбером и фильтр-патроном с сорбентом коллектором. При этом в комплексы с РОВ в природных водах связаны от 50 до 90% активированных продуктов коррозии. Независимо от объектов анализа максимальной

сорбционной способностью к растворённым органическим комплексным соединениям радионуклидов обладают угли БАУ и углеродная ткань "Бусофит".

Для доказательства правильности результатов анализа, полученных с помощью разработанной методики, были проведены её испытания в сравнении с традиционными аттестованными методиками анализа на принципах выделения радионуклидов методами соосаждения [3] и выпаривания [4]. При проведении более 100 параллельных анализов в рамках регулярного регламентного контроля было показано, что сравниваемые методики не отличаются по воспроизводимости результатов, т.е. являются равноточными (табл. 4).

Средний радиохимический выход стронция по разработанной сорбционной методике составляет 80%, по осадительной и выпарной – не более 60%. Разработанная методика контроля низкоактивных водных сред АЭС позволила существенно упростить и автоматизировать проведение радиохимического анализа. Она рекомендована в качестве основы при разработке автоматизированного анализатора γ -излучающих радионуклидов и стронция в низкоактивных водных средах. С использованием разработанной методики проведены комплексные обследования сложных объектов: при очистке и удалении ЖРО с опытового судна «Кит» на Ладожском озере, хранилищ ЖРО ЧАЭС перед проектированием завода по переработке РАО, бассейнов выдержки ОТВС на ТОФ и СФ, танкеров наливного типа и плавмастерских на ТОФ.

Таблица 4. Результаты сравнительных испытаний разработанной сорбционной методики (1) и традиционных методик радиохимического анализа на принципах соосаждения (2) и выпаривания (3)

Определяемый радионуклид	^{90}Sr				^{137}Cs		^{134}Cs
Диапазон определяемых концентраций ($\text{н} \cdot 10^{-2}$ Бк/л)	0,2 – 0,5	0,3 – 10	0,2 – 2,4	0,3 – 1,9	0,5 – 5,6	40 – 131	0,2 – 5,4
Сравниваемые методы	2 и 3	1 и 3	2 и 3	1 и 3	1 и 3	1 и 3	1 и 3
Дисперсия парных измерений	0,876	0,680	1,050	0,714	1,610	0,378	0,487
$t_{\text{жес.}}$	1,653	0,059	0,697	3,600	1,640	0,329	0,351
$t_{\text{табл.}} (P = 0,95)$	2,030	2,060	2,042	3,922	2,060	2,060	2,103

4. Разработка общих принципов экспрессного мембранно-сорбционного радиохимического анализа и методов радиохимического контроля на его основе.

Следующим шагом в развитии ЭХРА на принципах сорбционных методов явился поиск универсальных методических решений совмещения операций выделения радионуклидов и приготовления источников излучения для измерения их α - и β -активности.

Таким решением явился метод ЭМРА, основанный на выделении радионуклидов на импрегнированных сорбентами пористых мембранах.

Важнейшим этапом работы в данном направлении явился выбор материала основы таких мембран и условий их модифицирования, обеспечивающих получение сорбционных мембран с незначимо малыми коэффициентами самопоглощения регистрируемого излучения выделенных на мембранах радионуклидов. В качестве основы сорбционных мембран исследовали выпускаемые промышленностью различные пористые плёнки. Наиболее предпочтительными оказались ацетатцеллюлозные мембраны.

Для получения мембран, обеспечивающих возможность выделения из водных технологических сред ЯЭУ радионуклидов $^{238,239,240,241,242}\text{Pu}$, ^{243}Am , ^{242}Cm , пористые основы мембран импрегнировали гидратированным оксидом марганца (мембраны типа «МИГОМ»). Для выделения из водных сред ^{210}Po и приготовления препаратов β -излучающих радионуклидов йода в качестве импрегнирующего компонента использовали мелкодисперсное элементарное серебро (мембраны «МИС»). Независимо от солевого состава водных сред коэффициенты самопоглощения α -излучения на обоих типах мембран не превышали 5 %. Сопоставление α -спектров-источников, полученных выделением ^{210}Po на серебряном диске и на серебряносодержащей мембране, показано, что полуширина пика в первом случае составляет 64 кэВ, а для серебряносодержащей мембраны – 84 кэВ (рис. 2). Наблюдаемое уширение пика для решения оперативных аналитических задач можно считать несущественным.

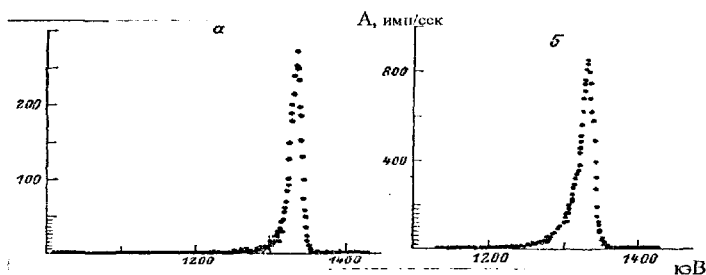


Рис.2. Сравнение спектральных распределений ^{210}Po при его выделении на серебряных дисках (а) и на серебряносодержащих мембранах (б)

Вполне закономерно ещё меньшим оказался вклад самопоглощения при приготовлении источников β -излучения. В этом случае помимо мембран «МИС» для выделения и β -радиометрического определения радионуклидов йода были разработаны селективно поглощающие радионуклиды $^{134,137}\text{Cs}$ мембраны «МИФ», импрегнированные

ферроцианидом калия-кобальта. Коэффициент самопоглощения β -излучения составляет сотые доли процента, что значительно меньше случайной погрешности радиометрических измерений и поэтому не учитывается при расчётах определяемой объёмной активности выделенных на мембранах «МИС» и «МИФ» радионуклидов.

5. Разработка инструментальных средств автоматизации радиохимического анализа.

Для автоматизации экспрессного радиохимического анализа на принципах совмещения операций выделения радионуклидов и приготовления источников радиоактивных излучений было разработано несколько типов Установок Радиохимического Анализа УРАН («Уран-05М», «Уран-07», «Уран-013», которые могут быть установлены как в лабораториях, так и непосредственно на линиях пробоотбора технологических сред, включая пробоотборные линии первого контура и линии водных сбросов АЭС, а также блоков выделения радионуклидов БХ-138, фильтродержателей ФД-70 и ФД-35.

Их конструкции различаются в зависимости от автоматизируемой методики анализа. Разработанные установки для сорбционного выделения радионуклидов включены в состав промышленно выпускаемых корабельного радиометра РКС-02С и автоматизированного рабочего места радиохимического контроля для АЭС (АРМ РХЛ).

6. Совершенствование и разработка новых технологий переработки ЖРО, образующихся на транспортных ЯЭУ.

Полученные в процессе разработки и испытаний методов радиохимического контроля технологических сред ЯЭУ данные об их радионуклидном составе и формах нахождения в них радионуклидов были использованы при разработке автономных технологий переработки ЖРО. Одновременно внимание было обращено на экономические факторы, включая практическую доступность предлагаемых решений условиям базирования объектов с ЯЭУ.

6.1 Сорбционная технология очистки воды, загрязнённой преимущественно радионуклидами стронция и цезия

При разработке технологий очистки радиоактивно загрязнённых водных сред исходной предпосылкой служили сведения о радионуклидах, преимущественно присутствующих в них, и уровнях их активности. Одной из самостоятельных проблем являлась очистка воды бассейнов выдержки ОТВС. Вода бассейнов выдержки отработанного топлива относится к числу водных сред с наиболее высоким уровнем радиоактивных загрязнений (до $1 \cdot 10^9$ Бк/л). Активность воды бассейнов выдержки отработанного топлива

транспортных ЯЭУ определяется, в основном, радионуклидами ^{90}Sr и ^{137}Cs , причём на долю первого приходится 80-90% всей активности. Радионуклидный состав подлежащей переработке воды определяет подход к выбору сорбентов для загрузки фильтров её очистки. Дополнительно в рассматриваемом случае приходится принимать во внимание возможность попадания в бассейн выдержки транспортной ЯЭУ морской или пресной воды. Поэтому при выборе соотношения и состава ингредиентов для загрузки фильтров сорбционной очистки дополнительно исходили из условия, что работа фильтров должна быть наиболее эффективной по отношению к стронцию и цезию и в максимальной степени независима от солесодержания. Для автономных технологий, призванных работать на объектах с ЯЭУ наиболее рациональным является использование технологий и материалов, постоянно применяемых при их эксплуатации. К таким технологиям в первую очередь относится ионообменная деионизация воды на фильтрах со смешанной загрузкой (катионит КУ-2-8чс в H^+ -форме и анионит АВ-17-8чс в OH^- -форме), применяемая для водоподготовки и очистки теплоносителей вторых контуров. К тому же известно, что иониты в фильтрах вторых контуров, как правило, за межперегрузочный период не вырабатывают свою обменную ёмкость и могут утилизироваться для использования в технологиях переработки воды бассейнов выдержки ОТВС. Но использование частично отработанных или даже исходных ионитов, применяемых для деионизации воды, при решении обсуждаемой проблемы неэффективно, поскольку из двух ингредиентов загрузки фильтров только катионит КУ-2 обеспечивает выделение из воды радионуклидов цезия и стронция, присутствующих в воде в катионных формах. Но и сульфокатионит обеспечивает эффективное выделение только радионуклидов стронция. Динамическая обменная ёмкость ионообменных фильтров по отношению к цезию, особенно при высоком солесодержании воды, ничтожно мала. Поэтому при ориентации на ионообменные смолы, как сорбенты для очистки воды от цезия, было необходимо найти способ их модифицирования, который позволил бы повысить эффективность извлечения цезия из растворов. Найденное решение заключалось в модифицировании смешанной шихты из катионита в H^+ -форме и анионита в OH^- -форме последовательной обработкой растворами ферроцианида калия и сульфата никеля. Сорбционная способность полученных после такой обработки фильтрующих материалов по отношению к цезию существенно выше, чем смеси ионитов, предварительно отдельно обработанных этими же растворами. Лабораторные испытания полученных по предложенной технологии сорбентов показали, что они обеспечивают эффективное выделение цезия из водных растворов даже при высоком солесодержании (до 35 г/л по NaCl). Результаты сравнительных испытаний фильтров с ионитами, обработанными по

разным вариантам технологии их модифицирования, на воде бассейнов выдержки ОТВС приведены в табл. 5. В качестве критерия сравнения выбраны величины коэффициентов очистки воды по цезию.

Коэффициент очистки $K_{оч}$ определялся как отношение объёмных активностей по ^{137}Cs исходной воды и фильтрата:

$$K_{оч} = A_0 / A_{\phi},$$

где A_0 – объёмная активность исходного раствора, Бк/л;

A_{ϕ} – объёмная активность фильтрата, Бк/л.

Таблица 5. Эффективность фильтров очистки воды бассейнов выдержки ОТВС по ^{137}Cs в зависимости от технологии модифицирования ионитов 0,5М растворами ферроцианида никеля-калия и сульфата никеля.

Состав загрузки фильтров	Технология модифицирования ионитов	$K_{оч}$
КУ-2	Не обработан	60
АВ-17	Не обработан	-
КУ-2 + АВ-17 (1:1)	Обработаны отдельно, затем смешаны	25
КУ-2 + АВ-17 (1:1)	Обработана смешанная шихта	1500

При окончательном выборе состава загрузки фильтров учитывалась необходимость присутствия в её составе катионита КУ-2 в H^+ -форме для удаления радионуклидов стронция. Экспериментально установлено, что содержание модифицированной шихты в фильтре может варьировать от 10% до 20%. При содержании менее 10% процесс очистки будет лимитировать пропуск ^{137}Cs . При её содержании более 20% лимитирующим становится пропуск по ^{90}Sr . Оптимальное с точки зрения эффективности очистки воды от долгоживущих радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs соотношение ингредиентов: 85% смеси сульфокатионита КУ-2 в H^+ -форме и анионита АВ-17 в OH^- -форме, взятых в соотношении 1:1, и 15% смеси КУ-2 и АВ-17, подвергнутых модификации по предложенной схеме.

При применении фильтра, в котором часть шихты обработана ферроцианидом калия и сульфатом никеля, эффективность очистки воды от радионуклидов стронция и цезия практически не зависит от солесодержания вплоть до уровней, близких к морской воде. При возникшей необходимости включения фильтров сорбционной очистки, функционирующих по предложенной схеме очистки природных вод, учитывалась возможность их загрязнения нефтепродуктами. Подобная задача, в частности, возникла при подъёме «опытового» судна «Кит», затонувшего в Ладожском озере. Для того, чтобы избежать блокировки частиц ионитов нефтепродуктами в технологическую схему очистки воды по аналогии с методиками её радиохимического анализа дополнительно включили фильтры, загруженные

активированным углём БАУ. Это позволило одновременно повысить эффективность очистки воды на ионообменных фильтрах и увеличить ресурс их работы.

В плане комплексного решения проблем сорбционной очистки воды и последующего захоронения концентратов внимание было обращено на экологические факторы и совместимость технологий очистки и отверждения концентратов. Условиям повышения экономической эффективности очистки снижением скорости выщелачивания радионуклидов при отверждении концентратов методом цементирования в максимальной степени соответствуют природные сорбенты. В сферу изучения входили наиболее распространенные минералы и продукты их переработки. Основное внимание было уделено минеральному сырью, добываемому в Ленинградской области. По результатам исследования сорбции радионуклидов в статических условиях отобраны три наиболее перспективных сорбента для динамических испытаний: кембрийская глина, бокситовый шлам и доломит.

6.2 Автономная мембранно-сорбционная технология переработки ЖРО ЯЭУ

С учётом опыта разработки методов выделения радионуклидов, с целью определения их содержания дальнейшие поиски технологических решений проблем автономной переработки ЖРО были продолжены по пути создания комбинированной мембранно-сорбционной технологии. Жидкие радиоактивные среды транспортных ЯЭУ в реальных условиях не имеют регламентированного физико-химического состава. Как правило, они представляют сложную трехфазную систему, включающую водную фазу с солесодержанием от 0 до 5 г/л, а с учетом возможности их разбавления морской водой и выше, взвеси и нефтепродукты. Состав водной фазы определяется, как правило, ионами натрия, калия, магния, кальция, хлора, компонентами отработанных дезактивирующих растворов различных рецептур, корректирующих и консервирующих добавок в технологические среды ЯЭУ. Взвеси и отложения формируются из гидроксидов железа, солей жесткости и илов органического и неорганического происхождения. В ЖРО может присутствовать до 20 радионуклидов таких как ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , $^{58,60}\text{Co}$, ^{64}Cu , ^{65}Zn , ^{95}Zr , ^{95}Nb , $^{103,106}\text{Ru}$, ^{109}Cd , ^{110}Ag , $^{124,125}\text{Sb}$, ^{131}I , $^{134,136,137}\text{Cs}$, $^{141,144}\text{Ce}$ в различных физико-химических формах. Радионуклидный состав определяется в основном наиболее радиотоксичными нуклидами ^{90}Sr и ^{137}Cs , и в меньшей степени ^{60}Co (до 2%), ^{134}Cs (до 1,5%), ^{54}Mn (менее 1%). Состав нефтепродуктов определяется в основном маслами, используемыми для смазки насосных агрегатов. Обследования ЖРО на флоте показали, что отходы являются потенциально опасными не только из-за их радиоактивности, но и из-за присутствия в них токсичных химических веществ. В некоторых случаях содержание нефтепродуктов и тяжелых металлов, таких как

кадмий, свинец, хром и другие, превышает предельно-допустимую концентрацию, разрешенную для сброса, в десятки и сотни раз.

На основании результатов обследования одного из типичных хранилищ ЖРО установлено, что в трехфазной системе вода – донные отложения – нефтепродукты радионуклиды распределены неравномерно. Максимальную удельную активность имеют донные отложения. В распределении радионуклидов между фазами по абсолютному содержанию, за счет большого количества водной фазы, она оказывается определяющей по содержанию радионуклидов (86%), по сравнению с донными отложениями (13,5%) и нефтью (0,5%).

Полученные данные о фазовом и радионуклидном составе типичных для ЖРО транспортных ЯЭУ позволили подойти к выбору адекватных технологий для их автономной переработки. Их сравнительно низкая удельная активность в сочетании с физико-химическим составом делает неоправданным применение традиционных выпарных технологий. Высокое содержание в этих ЖРО хлоридов вызывает при дистилляции повышенную коррозию оборудования. Наличие значительного количества синтетических ПАВ, нефтепродуктов и NH_3 приводит при упаривании к загрязнению ими конденсата из-за вспенивания и летучести, а высокая жесткость – к отложению солей жесткости и взвесей на греющих поверхностях выпарного аппарата.

Технология сорбционной очистки привлекает простотой технологических операций, компактностью оборудования и возможностью автоматического управления процессом, но её возможности объективно ограничены присутствием примесей, которые могут влиять на гидродинамическую проницаемость фильтров и доступность поверхности частиц сорбентов для ионов, присутствующих в воде. К числу таких примесей относятся взеси минерального и биологического происхождения и нефтепродукты. Кроме того, необходимо принимать во внимание низкую “шламовую ёмкость” ионообменных фильтров и, соответственно, ограниченные возможности выделения радионуклидов, присутствующих в ЖРО во взвешенном состоянии. В первую очередь это относится к активированным продуктам коррозии.

В основу комплексной технологии автономной переработки ЖРО ЯЭУ была положена идея последовательного выделения радионуклидов на мембранных фильтрах и селективных сорбентах, ранее реализованная в методиках радиохимического анализа. Но при этом принималось, что если для методик радиохимического анализа достаточно использования микрофильтров и селективных сорбентов обеспечивающих полноту выделения 99% радионуклидов, то для радиохимических технологий очистки ЖРО

обязательным условием эффективной работы, обеспечивающей снижение содержания радионуклидов в фильтрате до уровней нормативных требований на сброс, требуется полнота выделения 99,9999 %. С учётом этих более жёстких требований предлагаемая схема очистки ЖРО включает весь комплекс баромембранных методов: микро-, ультрафильтрации и обратного осмоса, в дополнение к разработанной ранее технологии сорбционной очистки ЖРО на ионообменных смолах. Согласно основополагающей идее в этом случае на стадиях микро- и ультрафильтрации должно обеспечиваться удаление взвешенных и коллоидных форм примесей, снижающих эффективность работы ионообменных фильтров, и одновременно должны выделяться радионуклиды, присутствующие в этих формах. Обратный осмос позволяет наряду с частичным отделением ионных форм радионуклидов существенно уменьшить минерализацию воды, что создаёт предпосылки для последующей более эффективной очистки мембранного фильтрата на ионообменных фильтрах. При этом обратноосмотическая фильтрация обеспечивает очистку воды и от растворённых органических примесей, что повышает эффективность очистки воды от радионуклидов, связанных органическими примесями.

Для практической реализации выбранных решений на стадии лабораторных исследований была экспериментально проверена эффективность очистки микрофильтрацией, ультрафильтрацией и обратноосмотической деминерализацией ЖРО. На основании проведённых исследований выбрана окончательная схема процесса переработки ЖРО и конструкция модульной мембранно-сорбционной установки (ММСУ) (рис.3).

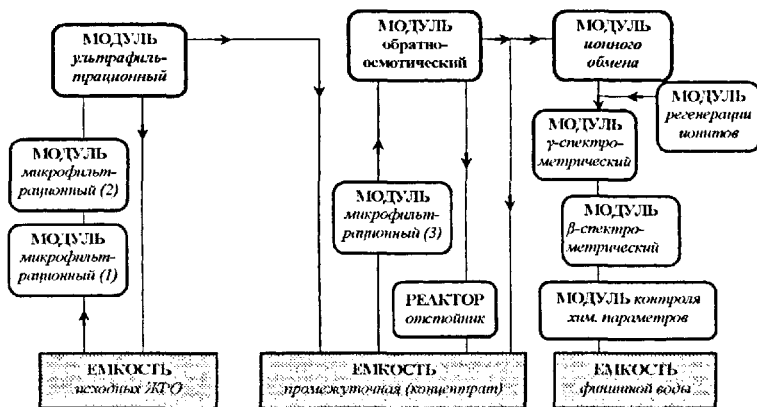


Рис.3. Принципиальная схема модульной мембранно-сорбционной установки ММСУ для автономной переработки ЖРО

Предварительные испытания, проведённые во ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова», показали, что ММСУ производительностью $0,5 \text{ м}^3/\text{час}$ обеспечивает очистку ЖРО с содержанием до 10 г/л и удельной активностью до $3,7 \cdot 10^4 \text{ Бк/л}$ до санитарных норм, допускающих слив очищенной воды в открытые водоемы.

При проведении промышленных испытаний технологии переработки были взяты ЖРО из танков танкера наливного типа Тихоокеанского флота, используемого для хранения и транспортирования ЖРО. Содержание морских солей в ЖРО достигало 20 г/л , на поверхности отмечалась масляная пленка нефтепродуктов (турбинное и трансформаторное масла, мазут и нефть), а на дне наблюдались отложения продуктов коррозии. Объемная активность ЖРО по β -излучающим нуклидам достигала $2,0 \cdot 10^4 \text{ Бк/л}$ и определялась в основном ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co . Объемная активность α -излучающих нуклидов достигала $1,5 \cdot 10^3 \text{ Бк/л}$, а активность донных отложений за счёт сконцентрированных в них α -излучающих нуклидов – $1,3 \text{ МБк/кг}$. При проведении промышленных испытаний ММСУ эффективность работы установки оперативно контролировалась модулями химического, γ - и β -спектрометрического контроля исходной и финишной воды. Результаты испытаний, проводившиеся в 1998-2004 гг., приведены в табл. 6.

Таблица 6. Данные радиохимического контроля процесса очистки ЖРО на ММСУ.

Параметры, единицы измерения	Радионуклиды			
	^{137}Cs	^{90}Sr	^{60}Co	$^{54}\text{Mn}^{1)}$
Объемная активность исходных ЖРО, Бк/л	310 – 460	4800 – 5600	90 – 110	0,7
Индекс потенциальной опасности ЖРО, $I_{\text{по}}(\text{н})$	до 4,2	до 112	до 0,27	до 0,00036
Объемная активность финишной воды, Бк/л	0,03 – 0,12	0,11 – 0,23	0,9 – 2,6	не обнаружен
Индекс потенциальной опасности финишной воды, $I_{\text{по}}(\text{ф})$	до 0,0011	до 0,0046	до 0,0024	–
Коэффициент очистки ЖРО на стадии обратноосмотической фильтрации, отн. Ед.	до 1400	до 25	до 110	до 5
Коэффициент очистки ЖРО на стадии ионного обмена, отн. ед.	до 1730	до 6570	до 35	до 22
Коэффициент очистки ЖРО на ММСУ в целом, отн. ед.	до 17000	до 44000	до 3900	до 110

Примечание: 1) Минимальная детектируемая объемная активность ^{54}Mn составляет $1,8 \cdot 10^{-2} \text{ Бк/л}$.

При производительности установки $0,5 \text{ м}^3/\text{ч}$ суммарный коэффициент очистки по солям составлял около 10^5 . При этом, если $K_{\text{оч}}$ по солям для обратноосмотического модуля

практически не менялся от объема пропущенных ЖРО, то для ионообменного модуля (три фильтра объемом по 30 л каждый) после прохождения свыше 2500 свободных объемов фильтров эффективность очистки по солям начинала снижаться, то есть происходило истощение ёмкости ионообменных смол.

За период эксплуатации ММСУ максимальные концентрации радионуклидов в финишной воде составляли: ^{137}Cs – 2,7%; ^{90}Sr – 83%; ^{60}Co – 15,1% от УВ по НРБ-99. Суммарные среднегодовые коэффициенты очистки на ММСУ достигали: по ^{137}Cs – 17000; по ^{90}Sr – 44000, а по ^{60}Co – 3900.

Контроль финишной воды на химические ингредиенты показал, что в целом её качество по любому из контролируемых параметров ниже соответствующих нормативов на сброс во внешнюю среду. Проведённые испытания подтвердили правильность выбранных методических и технологических решений. Достигнутые суммарные коэффициенты очистки, равные 10^5 – 10^6 , до сих пор обычно получали только на стационарных пунктах переработки ЖРО при дистилляции, совмещенной с ионным обменом, то есть при использовании значительно более энергоёмких технологий.

Модульный принцип разработанной технологии переработки ЖРО позволяет при необходимости легко включать дополнительные или исключать избыточные стадии очистки. Так ионообменные смолы могут заменяться специфическими селективными сорбентами, может вводиться модуль предварительного умягчения растворов, использоваться двухстадийная мембранная обработка и т.д. и т.п.

7. Разработка автономной технологии цементирования концентратов ММСУ

Заключительным этапом работы по созданию технологии автономной переработки ЖРО явилась разработка максимально доступной технологии отверждения концентратов, получаемых с помощью ММСУ. На этом этапе исследований потребовался выбор оптимальных составов компаундов, соответствующих составам концентратов радиоактивных отходов, получаемых на выходе ММСУ. При этом оптимизация проводилась по всем параметрам процессов отверждения ЖРО: по наполнению компаунда, по концентрату, по коэффициенту увеличения объема, по характеристикам прочности и, наконец, по скорости выщелачивания радионуклидов. Солеосодержание концентратов, как правило, не превышает 50 – 75 г/л, а в предельном случае ограничено нормативными документами по отверждению ЖРО (СПОРО-85) величиной 200 г/л. Невысокая степень радиоактивной загрязненности ЖРО транспортных ЯЭУ позволяет отнести большую часть их концентратов к низкоактивным отходам (менее $3,7 \cdot 10^5$ Бк/л). Для цементирования концентратов с солеосодержанием до 200 г/л было выбрано соотношение раствор

(концентрат) / цемент равное 0,6–0,7. Подобный цементный раствор является легко перемешиваемым, удобоукладываемым (растекаемость около 300мм) и обеспечивает степень наполнения по концентрату свыше 40%. При выборе условий отверждения показано, что повышение прочности фиксации радионуклидов в отвержденных продуктах обеспечивается добавками кембрийской глины Ленинградской области в количестве 10 % от массы цемента.

При изучении влияния состава связующих на качество цементных компаундов для отверждения использовали портландцементы различных марок. Выщелачиваемость радиоцезия (табл.7) из всех концентратов с содержанием до 200 г/л, отвержденных портландцементом, уже через 2 месяца составляет менее $1 \cdot 10^{-3}$ г/см²·сут, то есть, согласно РД9510497-93, эти отвержденные продукты пригодны для захоронения в бетонных хранилищах.

Таблица 7. Скорость выщелачивания ^{137}Cs из цементных компаундов на основе портландцемента (КЦ), шлакопортландцемента (КШП) и глинозёмистого цемента (КГ) при содержании концентрата ЖРО 0,5, 65 и 195 г/л и при 10% содержании глины (Г) от массы цемента при раствороцементном отношении 0,7.

Марка образцов	Скорость выщелачивания ^{137}Cs , г/см ² ·сут, через					
	1 сутки	7 суток	28 суток	60 суток	90 суток	150 суток
0,5КЦ-0,7Г	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$
65КЦ-0,7Г	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
195КЦ-0,7Г	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-4}$
65КШП-0,7Г	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
65КГ-0,7Г	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$6,7 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$

В целом рассматриваемые цементные компаунды по прочности фиксации радионуклидов не уступают битумным компаундам и обеспечивают возможность получения отвержденных продуктов достаточно высокой экологической безопасности даже для захоронения непосредственно в грунт.

Выводы

1. Показано, что метод экспрессного хроматографического радиохимического анализа на принципах совмещения операций комплексного выделения радионуклидов и приготовления источников радиоактивных излучений является универсальным методическим решением, позволяющим упростить и автоматизировать методики радиохимического анализа всех жидких радиоактивных сред, образующихся в процессе эксплуатации ядерных энергетических установок и атомных электростанций от теплоносителя первого контура до сбросных и природных вод.

2. Выдвинута и обоснована идея мембранно-сорбционного радиохимического анализа, позволяющего экспрессно выделять и определять α - и β -излучающие радионуклиды. Разработаны методики мембранно-сорбционного радиохимического определения в водных средах различного солевого состава $^{238,239,240,241,242}\text{Pu}$, ^{243}Am , ^{242}Cm и ^{210}Po , а также суммы радионуклидов цезия и йода с помощью α - и β -радиометров.

3. Проведены испытания разработанных методик экспрессного хроматографического и экспрессного мембранно-сорбционного анализа в реальных условиях действующих АЭС, корабельных и базовых лабораторий и показано, что по лимитирующим параметрам (продолжительность анализа, нижние пределы обнаружения, трудозатраты и минимизация дозовых нагрузок на персонал) они превосходят все известные аналоги. Методики включены в руководящие документы по радиохимическому контролю на транспортных ЯЭУ и АЭС, внедрены на большинстве отечественных АЭС и других объектов атомной энергетики, включены в состав корабельных радиометров РКС-02С, а также автоматизированных рабочих мест радиохимических лабораторий АЭС.

4. Предложен способ модифицирования смешанной загрузки ионообменных фильтров ферроцианидом калия-никеля, обеспечивающий высокую эффективность выделения на них радионуклидов цезия независимо от содержания перерабатываемых водных сред. Разработана сорбционная рециркуляционная технология очистки вод бассейнов выдержки ОТВС с использованием в фильтрах очистки смешанной ионообменной шихты (КУ-2 и АВ-17), частично модифицированной ферроцианидом калия-никеля, обеспечивающая высокую эффективность очистки воды от долгоживущих радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs .

5. Разработана многоступенчатая мембранно-сорбционная технология для автономной переработки низкоактивных ЖРО транспортных ЯЭУ, включающая стадии микрофильтрации, ультрафильтрации, гиперфильтрации (обратно осмоса) и ионного обмена (селективной сорбции). Для осуществления технологического процесса в условиях эксплуатации транспортных ЯЭУ разработаны и изготовлены модульные мембранно-сорбционные установки (ММСУ) с включёнными системами γ - и β -спектрометрического и химического контроля. Изучены процессы очистки ЖРО от радионуклидов и химических примесей на модельных растворах и реальных отходах, образующихся при эксплуатации транспортных ЯЭУ, последовательно на каждой стадии технологического цикла. Подтверждена целесообразность выбранной схемы очистки и показано, что по коэффициентам очистки от большинства радионуклидов и вредных химических примесей

она не уступает стационарной дистилляционно-сорбционной схеме, а по эффективности очистки от примесей летучих веществ превосходит ее.

6. В качестве заключительной стадии автономной переработки ЖРО разработана технология кондиционирования концентратов ММСУ методом цементирования, практически реализованная в модульных установках цементирования концентратов. Найдены условия снижения скорости выщелачивания радионуклидов цезия из цементных компаундов за счет добавки природных неорганических сорбентов – кембрийских глин. Показано, что по достигнутым скоростям выщелачивания ^{137}Cs получаемые цементные компаунды конкурентны с компаундами, получаемыми при битумировании, и пригодны для захоронения не только в типовых бетонных хранилищах, но и открытом грунте.

Список литературы

1. Москвин Л.Н., Мельников В.А., Лсонтьев Г.Г. и др. Методы химического и радиохимического контроля в ядерной энергетике. М.: Энергоатомиздат. 1989. С.173.
2. Москвин Л.Н., Мирошников В.С., Мельников В.А. Экспрессный хроматографический радиохимический анализ // Радиохимия. 1979. Т. 21. Вып. 2. С. 311. ✓
3. Иванова Л.М. Метод одновременного определения ^{90}Sr , ^{137}Cs и ^{144}Ce в морской воде. – Радиохимия. 1967. Т. IX. Вып. 5. С.622-633. ✓
4. Бахур А.Е., Малышев В.И., Мануилова Л.И. и др. Подготовка проб природных вод для измерений суммарной альфа- и бета-активности. Методические рекомендации. М.: НПП «Доза». 1997. 24 с.

Основные публикации.

1. Москвин Л.Н., Еремин Н.Н., Мельников В.А., Мирошников В.С., Мирошникова В.П., Епимахов В.Н. Определение радиоэлементов в природных и сбросных водах методом экспрессного хроматографического анализа. // Тезисы доклада на конференции по аналитической химии радиоактивных элементов. М.: "Наука". 1977. С.7.
2. Москвин Л.Н., Мельников В.А., Епимахов В.Н. Сорбционные свойства сурьмяной кристаллической кислоты, модифицированной политетрафторэтиленом. // Радиохимия. 1980. Т. XXII. Вып. 2. С. 194-198. ✓
3. Москвин Л.Н., Епимахов В.Н., Еремин Н.Н., Мирошников В.С. Мирошникова В.П., Мельников В.А. Экспрессный хроматографический радиохимический анализ радионуклидов в сбросных и природных водах. // В сб. Вопросы атомной науки и техники. 1980. Вып. 1(3). Серия радиохимия, С. 3-10.

4. Москвин Л.Н., Мельников В.А., Цыганков Н.Я., Епимахов В.Н. Определение влажности пара на АЭС с реакторами кипящего типа методом экспрессного радиохимического анализа. // Атомная энергия. 1980. Т. 48. Вып.4.С. 246-247.

5. Москвин Л.Н., Мельников В.А., Епимахов В.Н. и др. Получение пористых блочных неорганических сорбентов с использованием пенополиуретана и их сорбционные свойства // ЖПХ. 1983. № 3.С.516-520.

6. Мельников В.А. Москвин Л.Н., Епимахов В.Н. Комплексный радиохимический анализ радионуклидов в водных сбросах и водоемах-охладителях АЭС 1. Выбор условий суммарного концентрирования гамма-излучающих радионуклидов. // Радиохимия. 1984.Т. XXVI, Вып.6. С. 783-789.

7. Мельников В.А., Москвин Л.Н., Епимахов В.Н. Комплексный радиохимический анализ радионуклидов в водных сбросах и водоемах-охладителях АЭС. 2. Избирательное выделение радионуклидов $^{89,90}\text{Sr}$. // Радиохимия.. 1985. Т.XXVII, Вып.4. С. 490-494.

8. Москвин Л.Н., Мельников В.А., Леонтьев Г.Г., Епимахов В.Н. Автоматизированная установка выделения радионуклидов из водных сред. // В межотраслевом н-т сборнике "Научно-технические достижения". – М.: изд. Меж-отр. н.т.с. 1987. № 4. С. 96-101.

9. Москвин Л.Н., Леонтьев Г.Г., Епимахов В.Н., Мельников В.А. Некрестьянов С.Н. Еперин А.П., Щербина В.Т. Разработка полуавтоматической системы комплексного контроля радионуклидов в водных сбросах АЭС. // В сб. Радиационная безопасность и защита АЭС. под. ред. Ю.А. Егорова, М., Энергоиздат, 1981, вып. 6, стр. 232-239.

10. Москвин Л.Н., Епимахов В.Н., Амосова О.А. Определение полония в водных средах с использованием металлосодержащих мембран. // Радиохимия, 1992.. Т.XXXIV. Вып. 1, С. 183-188,

11. Moskvin L.N., Yepimakhov V.N., Amosova O.A. Dctermination of polonium in aqueous media using metcalcontaining membranes. // J. Radioanalitical and Nuclear Chemistry. Letters, 1993. №175(6). P. 455-466.

12. Епимахов В.Н., Глушков С.В. Определение α -излучающих радионуклидов в водном теплоносителе АЭУ с использованием мембран, импрегнированных гидратированным диоксидом марганца. // Радиохимия. 1994.Т.36, Вып.6. С.514-517.

13. Епимахов В.Н., Амосова О.А., Четвериков В.В. Сорбционное выделение радионуклидов из водных растворов на металлосодержащих мембранах. // Радиохимия, 1994. Вып. 4 С. 333-337,

14. Epimakhov V.N., Leontjev G.G., Chetverikov V.V., Nekrestjanov S.N. From Rapid of Radiochemical Analisis to Modern Radiochemical Technologies, For Decontamination of Gas-Aerosol Realeses and Liquid Radwaste. // Poster paper for Topsael-96. "Demonstration the Practical Achievmnts of Nuclear Waste Management and Desposal Topsael-96. Stockholm. 9-12 June. 1996.

15. Епимахов В.Н., Носовский А.В., Некрестьянов С.Н., Леонтьев Г.Г. и др. Анализ состояния ЖРО хранилищ ПО ЧАЭС их радиационной и экологической безопасности. – Вопросы материатоведения. 1997. Вып..2(8). С. 45-64. ✓

16. Yepimakhov V.N., Glushkov S.V. Determination of U, Pu, Am and Cm in water coolant of nuclear power plants using membranes impregnated with hydrated manganese dioxide. // J. Radioanalitical and Nuclear Chemistry. 1998. Vol. 232, Nos 1-2. P.163-166.

17. Yepimakhov V.N., Chetvericov V.V. Radioiodine adsorption from aqueou solution on Metal-containing Membrane filters. // J. Radioanalitical and Nuclear Chemistry. 1998. Vol. 232, Nos 1-2. P. 167-170.

18. Епимахов В.Н., Ефимов А.А. Леонтьев Г.Г., Мельников В.А. Наукоемкие технологии НИТИ им. А.П. Александра по обращению с радиоактивными отходами. // Экология и атомная энергетика. 1998. Спец. вып. С. 40-43.

19. Yepimakhov V.N., Oleinik M.S. Technology for treatment of low activity liquid radwastes from nuclear power installation using ultrafiltration, reverse osmosis, ion exchange and cementation. // Radioactive Waste Managment: Commitment to the Future Environment. Belgium, Antwerp. 1999.V.II. P.271-275.

20. Yepimakhov V.N., Bederdinov V.A., Bulygin V.K., Sderzikov U.A., Vassilenko V.A., Efimov A.A., Pliyn V.G., Kobekov V.V., Melnikov V.A., A.A. Sarkison. Develonment of Safe Technobogies For Handling Ligid Radioactive Waste at Naval Sites Facilities. // Experience and Prospects. Analysis of Risks Associated with Nuclear Submarine, Decommissioning, Dismantling and Disposal, Kluwer Academic Publishers, Printed in the Netherlands / A.A. Sarkisov and A. Tournyol du Clos (eds). 1999. P.419-424.

21. Епимахов В.Н., Олейник М.С., Мартынов В.В. Отверждение цементированием концентратов радиоактивно загрязнённых природных вод. // Атомная Энергия. 1999. Т.87. № 4. С. 53-57. ✓

22. Епимахов В.Н., Олейник М.С. Технология переработки низкоактивных жидких радиоактивных отходов атомных энергетических установок с применением методов ультрафильтрации, обратного осмоса, ионного обмена и цементирования. // Экология и атомная энергетика. 2000. Вып. № 1.С.51-54. ✓

23. Епимахов В.Н., Олейник М.С. Оценка экологической опасности продуктов цементированния концентратов минерализованных жидких радиоактивных отходов. // Экологическая химия. 2000. Т. 9, № 2. С. 139-145. ✓

24. Епимахов В.Н., Панкина Е.Б., Олейник М.С., Глухова М.П., Прохоркин С.В., Чешун А.В. Дезактивация технологических водных сред ЯЭУ цеолитами типов NaA(4A), NaX(13X), Zk-5 с повышенной адсорбционной емкостью и их утилизация методом цементированния. // Радиохимия. 2002. Т.44. Вып. 3. С. 279-284. ✓

25. Yepimakhov V.N., Alyoshin A.M., Olynik M..S. Studying Confinement of Radioactive Sludge from Water Pronds dy Using Cement Binders. Scientific and Tehnical Aspects of Chernobyl. // Collection of Scientific Articles. Kyiv "Politechnika". 2002. Issue IV. P. 436-444.

26. Якушев М.Ф., Панкина Е.Б., Епимахов В.Н., Кукушкина Т.А., Румынин Г.В. Общая характеристика основных источников существенного и потенциального загрязнения подземных вод. Предварительный анализ аварийных ситуаций. // Оценка влияния атомно-промышленного комплекса на подземные воды и смежные природные объекты Монография под ред. В.Г.Румынина. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та. 2003.С.12-43.

27. Епимахов В.Н., Василенко В.А., Ефимов А.А., Олейник М.С., Прохоркин С.В. Локальные системы подготовки питьевой воды. // В сб. Экологические вести – СПб.: изд. н-т совета при губернаторе Лен. обл. 2003. Вып. 7. С. 45-51.

28. Епимахов В.Н., Москвин Л.Н.. Развитие экспрессного хроматографического радиохимического анализа применительно к решению задач технологического и радиоэкологического контроля в атомной энергетике. // Экология и атомная энергетика. 2003. Вып.2. С. 76-79. ✓

29. Панкина Е.Б., Епимахов В.Н., Доильницын В.А. Системный подход к процессам обращения с радиоактивными отходами транспортных ЯЭУ // IV Международный конгресс химических технологий. СПб. 2003. С. 45 – 46.

30. Епимахов В.Н., Олейник М.С., Панкина Е.Б., Доильницын В.А., Климов Н.И. Экспериментальное изучение удержания радионуклидов материалами на основе природного сырья Ленинградской области и продуктов его переработки // IV Международный конгресс химических технологий. СПб. 2003. С. 46.

31. Панкина Е.Б., Епимахов В.Н., Доильницын В.А. Анализ источников образования и путей формирования ЖРО транспортных ЯЭУ для раздельного сбора с целью минимизации // IV Международный конгресс химических технологий. СПб. 2003. С. 50.

32. Панкина Е.Б., Епимахов В.Н., Глухова М.П., Румынин Г.В. Моделирование прогноза миграции радионуклидов в грунтовых водах от хранилищ радиоактивных отходов.

// В сб. научных трудов «Технологии и системы обеспечения жизненного цикла ЯЭУ. Радиохимический контроль и экологический мониторинг в атомной энергетике». изд. «Менделеев». 2004. Вып. 2. С. 84-90.

33. Епимахов В.Н., Олейник М.С., Панкина Е.Б., Мысик С.Г., Алёшина Н.И. Потребности химического и радиохимического контроля при кондиционировании ЖРО на МУЦ. // В сб. научных трудов «Технологии и системы обеспечения жизненного цикла ЯЭУ. Радиохимический контроль и экологический мониторинг в атомной энергетике». Изд. «Менделеев». 2004. Вып.2. С. 56-64.

34. Епимахов В.Н., Панкина Е.Б., Глушков С.В., Олейник М.С., Доильницын В.А. Оптимизация технологических процессов обращения с жидкими радиоактивными отходами транспортных ЯЭУ. // Материалы докладов. VIII Междунар. конф. «Безопасность ядерных технологий: экономика безопасности и обращение с ИИ». Санкт-Петербург. 26 – 30 сентября 2005. С. 192 – 194.

35. Епимахов В.Н., Смирнов В.Д., Олейник М.С., Панкина Е.Б., Доильницын В.А. Обеспечение радиационной и экологической безопасности при эксплуатации мобильной установки цементирования низкоактивных жидких отходов. // Материалы докладов. VIII Междунар. конф. «Безопасность ядерных технологий: экономика безопасности и обращения с ИИ». Санкт-Петербург. 26 – 30 сентября 2005г. С. 194 – 197.

36. Епимахов В.Н., Мысик С.Г., Глушков С.В., Амосова О.А. Аппаратурно-методический комплекс – корабельный радиометр РКС-02С // В сборнике научных трудов «Технологии и системы обеспечения жизненного цикла ЯЭУ». СПб.: изд. Менделеев. 2005. С. 65 – 72.

37. Yepimakhov V.N., Moskvina L.N., Rapid Radiochemical Analysis Based on the Principles of Membrane-Sorption Release of Radionuclides // 7th Russian – Finnish Symposium on Radiochemistry «Modern Problems of Radiochemistry». 2005. SP. P. 114.

38. Василенко В.А., Ефимов А.А., Епимахов В.Н., Константинов Е.А., Степанов А.И., Степанов И.К. Обращение с радиоактивными отходами в России и странах с развитой атомной энергетикой // Под ред. Василенко В.А. СПб.: Моринтех. 2005. 303 с.

39. Епимахов В.Н., Олейник М.С. Включение радиоактивных ионообменных смол в неорганические связующие. // Атомная Энергия. 2005. Т.99. № 3. С. 171-177.

40. Епимахов В.Н., Москвина Л.Н. Переработка жидких радиоактивных отходов ЯЭУ на мобильных автономных очистных установках. // Атомная Энергия. 2005. Т.99. №3 С.283-289. ✓

41. Епимахов В.Н., Четвериков В.В. Анализ очистки слабоминерализованных природных вод от радиоактивных загрязнений ядерноэнергетического происхождения. Радиохимия. 2006. Т.48. Вып.1. С.78-82. ✓

Авторские свидетельства и патенты.

42. Москвин Л.Н., Епимахов В.Н., Глушков С.В. Способ контроля α -излучающих радионуклидов в водном теплоносителе АЭУ. // А.с. №1693990.1990. Б.И. №3.

43. Епимахов В.Н., Амосова О.А., Глушков С.В., Москвин Л.Н. Способ контроля полония в водных средах. // А. с. №1538713. 1991. Б. И. №8.

44. Мельников В.А., Москвин Л.Н., Епимахов В.Н., Петров С.В., Мирошников В.С., Четвериков В.В. Способ определения изотопов йода в теплоносителе транспортных ядерных установок. // А. с. №1693990. 1997. Б.И. №2.

45. Москвин Л.Н., Епимахов В.Н., Булыгин В.К., Зенкевич Э.Ф. Глушков С.В. Способ очистки от радиоактивных примесей воды бассейнов выдержки ОТВС АЭС. // А. с. №1679745. 1997.Б. И. №2.

46. Епимахов В.Н., Олейник М.С. Способ отверждение жидких радиоактивных отходов. // А. с. №2115963.1998. Б.И.№20.

47. Епимахов В.Н., Олейник М.С. Способ обезвреживания маломинерализованных низкоактивных жидких отходов в полевых условиях. // Патент РФ №2144708. 2000. Б.И. №2.

48. Епимахов В.Н., Олейник М.С., Панкина Е.Б., Прохоркин С.В. Способ обезвреживания маломинерализованных слабо радиоактивно-загрязненных вод в полевых условиях. // Патент РФ №2158449. 2000. Б.И. №30.

49. Епимахов В.Н., Панкина Е.Б., Прохоркин С.В., Епимахов Т.В. Способ обращения с отработавшими радиоактивными теплоносителями техническими растворами ЯЭУ научных центров. // Патент РФ № 2168221. 2001.Б.И. № 15.

50. Епимахов В.Н., Олейник М.С., Панкина Е.Б., Прохоркин С.В. Способ обезвреживания маломинерализованных слабо радиоактивно-загрязненных вод в полевых условиях. // Патент РФ №2195726. 2002.Б.И., №36.

51. Епимахов В.Н., Олейник М.С., Смирнов В.Д., Алешин А.М. Способ переработки жидких радиоактивных отходов. // Патент РФ № 2200995. 2003. Б.И., №8.

52. Епимахов В.Н., Олейник М.С., Глушков С.В., Прохоркин С.В. Способ переработки кислотных жидких радиоактивных отходов // Патент РФ № 2201630. 2003. Б.И. №9.

53. Епимахов В.Н., Олейник М.С. Способ включения радиоактивных ионообменных смол в портландцементное связующее. // Патент РФ №2217825. 2003.Б.И. №33.

54. Епимахов В.Н., Мысик С.Г. Четвериков В.В. Способ контроля радионуклидов йода в водном теплоносителе АЭУ. // Патент РФ №2225648. 2003. Б.И. №7.

55. Епимахов В.Н., Гурленов В.А., Смирнов В.Д., Алёшин А.М., Шилов В.В., Владимиров С.П., Олейник М.С. Способ цементирования ЖРО и устройство для его реализации. // Патент РФ №2218618, 2003. Б.И. №34.

56. Епимахов В.Н., Олейник М.С., Смирнов В.Д. Способ включения радиоактивных ионообменных смол в портландцементное связующее. // Патент РФ №2231842. 2004. Б.И. №18.

57. Епимахов В.Н., Смирнов В.Д., Олейник М.С., Глушков С.В., Пашенко С.В., Прохоркин С.В., Вилков Н.Я., Ильин В.Г. Способ переработки мало- и среднеминерализованных низкоактивных жидких отходов. // Патент РФ №2221292.2004. Б.И. №1.

58. Епимахов В.Н., Олейник М.С., Глушков С.В., Епимахов Т.В. Способ обезвреживания мало- и среднеминерализованных низкоактивных жидких отходов в полевых условиях. // Патент № 2267176.2005.Б.И. №36.

59. Епимахов В.Н., Глушков С.В., Олейник М.С., Епимахов Т.В. Способ получения обессоленной воды и воды высокой чистоты для ядерных энергетических установок научных центров. // Заявка на изобретение № 2004/131328/15(034050). Приоритет от 06.12.2004.

60. Епимахов В.Н., Олейник М.С., Панкина Е.Б., Епимахов Т.В., Климов Н.И. Способ очистки воды от радиостронция. // Заявка на изобретение № 2004/31337/15(034059). Приоритет от 01.12.2005 г.

Подписано в печать 04.04.2006.

Формат бумаги $60 \times 84 \frac{1}{16}$. Бумага офсетная.

Печать ризографическая. Усл. печ. л. 2,0. Тираж 100 экз. Заказ 3753.

Отпечатано в отделе оперативной полиграфии НИИХ СПбГУ.
198504, Санкт-Петербург, Старый Петергоф, Университетский пр.26

