

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2026-2-191-201>
УДК 621.039.73

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СОРБИРОВАННЫХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

О. С. Букина^{1,2*}, Ю. Ю. Бакланова¹, Ә. Д. Ноканова¹, В. В. Бакланов¹

¹ Филиал «Институт атомной энергии» Республиканского государственного предприятия «Национальный ядерный центр Республики Казахстан» Министерства энергетики Республики Казахстан

² Некоммерческое акционерное общество «Университет имени Шакарима города Семей» Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан, Семей, Казахстан

* E-mail для контактов: bukina@nnc.kz

В статье представлена методика определения термической стабильности системы «ЖРО–сорбент», предназначенная для оценки возможности перевода жидких радиоактивных отходов (ЖРО) в нетекучее состояние с использованием сорбентов. В качестве объектов исследования использовались природные и синтетические сорбенты различного происхождения (перлит, перлитовый песок М-100, вермикулит, агровермикулит, синтетический полимерный сорбент («Суперабсорбент») и минеральный сорбент разработки Университета им. Шакарима).

Проведены испытания сорбентов на морозостойкость (50 циклов при $\pm 40^\circ\text{C}$) и длительную термическую устойчивость (600 ч при $+50^\circ\text{C}$). Установлено, что перлитовые сорбенты обладают наилучшей совокупностью свойств, сочетая высокую абсорбционную способность и устойчивость к термоциклированию. Минеральный сорбент разработки университета им. Шакарима (сорбент «Ш») продемонстрировал минимальные изменения массы и структуры, однако его сорбционная емкость ниже, чем у перлитов. Вермикулит и агровермикулит показали механическую стабильность при недостаточной удерживающей способности, а «Суперабсорбент» исключен из дальнейшего рассмотрения ввиду деструкции при термическом воздействии.

Полученные результаты подтверждают применимость предложенной методики для прогнозирования поведения систем «ЖРО–сорбент» при температурных воздействиях, характерных для условий хранения. Результаты могут быть использованы для обоснования технологий обращения с ЖРО реакторной установки БН-350.

Ключевые слова: ЖРО, радиоактивные отходы, сорбенты, перлит, вермикулит, термическая стойкость, иммобилизация.

ВВЕДЕНИЕ

Обращение с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) является одной из актуальных задач ядерной энергетики. В Республике Казахстан накоплены значительные объемы ЖРО, образовавшиеся при эксплуатации и выводе из эксплуатации реакторной установки БН-350. В частности, в ТОО «МАЭК» хранится более 1535 м^3 радиоактивных высокосолевых растворов, щелочных эмульсий и маслосодержащих жидкостей [1]. Указанные отходы имеют средний уровень активности, не превышающий $6,01 \cdot 10^8$ Бк/л. Активность ЖРО приходится, как правило, на радионуклиды ^{137}Cs , ^{134}Cs и ^{90}Sr [2, 3, 4], периоды полураспада которых составляют 2,06, 30 и 29,1 года соответственно [5]. Поэтому такие технологические растворы требуют обязательной утилизации. Однако переработка ЖРО осложняется присутствием значительных количеств катионов металлов, близких по химическим свойствам к цезию и стронцию, концентрации которых существенно превышают концентрации соответствующих радионуклидов.

Обработка радиоактивных отходов представляет собой комплекс технологических операций, направленных на перевод их в стабильную инертную форму

[6], пригодную для последующего долговременного хранения и захоронения. Основными задачами обработки являются сокращение объема, извлечение радионуклидов или изменение физического состояния. Примерами обработки являются сжигание и прессование твердых отходов, переплавка металлических отходов, извлечение радионуклидов из жидких радиоактивных отходов, и т.д. В соответствии с нормативными требованиями ЖРО должны быть переведены в отвержденную форму. Традиционные методы кондиционирования (цементирование, битумирование) имеют ряд ограничений, связанных с высоким содержанием солей и органических примесей в ЖРО БН-350.

В этой связи в Филиале «Институт атомной энергии» Национального ядерного центра Республики Казахстан проводятся исследования по обоснованию выбора и реализации технологии переработки ЖРО, направленные на разработку и обоснование альтернативных подходов к переработке ЖРО, включая перевод отходов в нетекучее состояние с использованием сорбирующих материалов. Предлагаемый подход направлен на обеспечение безопасного обращения с накопленными жидкими радиоактивными отходами

различного происхождения, при этом в качестве объекта данного исследования рассматриваются ЖРО реакторной установки БН-350. Учитывая высокую химическую активность и сложный состав этих отходов, ключевой задачей является их перевод в нетекучее состояние для минимизации рисков утечки и последующего воздействия на окружающую среду.

Основная идея сорбционного подхода заключается в применении природных и специально разработанных сорбирующих материалов, обладающих способностью эффективно удерживать жидкие фазы ЖРО за счет процессов абсорбции и адсорбции. Благодаря этому обеспечивается фиксация радионуклидов в твердой или полутвердой структуре, что существенно снижает подвижность радионуклидов, упрощает дальнейшие операции по кондиционированию и хранению ЖРО. В рамках предыдущих исследований [7, 8] рассмотрена широкая группа материалов различного происхождения: минеральные (перлит, вермикулит, бентонит), синтетические полимерные и гибридные материалы, а также промышленные сорбенты, применяемые для сбора щелочей и кислот. Для каждого образца определялись параметры набухаемости, абсорбционной способности и устойчивости к десорбции. Предпочтение отдавалось сорбентам, обеспечивающим: высокий коэффициент удержания жидкости после десорбции, химическую стойкость в щелочной и органической среде, механическую стабильность при увеличении объема [7].

Результаты, представленные в статье [7], показали, что наилучшие характеристики имеют перлит вспученный М-100 и «Суперабсорбент». Перлит обеспечивает высокую абсорбционную способность и стойкость к десорбции, а «Суперабсорбент» характеризуется максимальной набухаемостью и удержанием жидкости. Натурные испытания с реальными ЖРО подтвердили результаты лабораторных тестов

с имитаторами, что свидетельствует о применимости выбранных перлита вспученного М-100 (преимущественный размер от 0,1 мм до 0,4 мм) [7] для отверждения ЖРО БН-350. Установлены соотношения сорбент / ЖРО, при соблюдении которых будет достигнуто нетекучее состояние ЖРО (так называемая система «ЖРО-сорбент»).

Ранее выполненные исследования [7] были ориентированы на оценку сорбционных характеристик материалов и их способности обеспечить перевод ЖРО в нетекучее состояние. Вопросы сохранения свойств системы «ЖРО-сорбент» при температурных воздействиях, моделирующих условия длительного хранения, были изучены недостаточно. Вместе с тем такие характеристики материалов, как способность сохранять структуру, удерживать жидкую фазу и предотвращать высвобождение радионуклидов при длительном хранении, являются важными для практического обоснования их применимости при обращении с ЖРО.

Термическая стабильность – одно из основных требований, предъявляемых к системам «ЖРО-сорбент». Под термической стабильностью в настоящей работе понимается способность материала сохранять сорбционные и барьерные свойства при длительных температурных воздействиях. Отработанные сорбенты, насыщенные радионуклидами, могут быть размещены на долговременное хранение в специальных контейнерах. На протяжении всего срока службы хранилища сорбент должен сохранять свою барьерную функцию, предотвращая высвобождение радионуклидов.

Целью настоящей работы является определение термической стабильности систем «ЖРО-сорбент» и обоснование выбора сорбционных материалов, обеспечивающих перевод жидких радиоактивных отходов в нетекучее состояние и сохранение их свойств в условиях длительного хранения.

Таблица 1. Исходные характеристики сорбентов

Сорбент	Фракция, мм	Насыпная плотность, г/см ³	Начальная абсорбционная способность, гЖРО/гсорбента	Особенности материала
Перлит РК	0,1–0,4	0,12–0,16	10–12	Вспученный перлит, производство ТОО «UNION PERLITE», г. Алматы, Республика Казахстан
Перлитовый песок М-100	0,1–0,4	0,10–0,15	8–10	Вспученный перлит, применяется в строительстве, производство Российская Федерация
Вермикулит РК	0,2–0,8	0,09–0,12	3–4	Расширенный вермикулит, устойчивая гранулометрия, производство ТОО «AVENUE», г. Шымкент, Республика Казахстан
Агровермикулит	0,8–2,8	0,08–0,10	4–5	Крупнофракционный вермикулит, применяется в сельском хозяйстве, производство Российская Федерация
Суперабсорбент	0,2–1,5	0,50–0,70	30–50	Синтетический полимерный сорбент, производство АО «Парк ядерных технологий», Республика Казахстан
Сорбент «Ш»	0,1–0,6	0,20–0,25	5–6	Гибридный полимер-минеральный сорбент на основе гидрогеля акриламида с наполнителем из бентонита, разработан НАО «Университет им.Шакарима города Семей», г. Семей, Республика Казахстан [8]

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объект исследования

В качестве объектов для изучения термической стабильности системы «ЖРО–сорбент» использовали природные, синтетические полимерные и гибридные полимер-минеральные сорбционные материалы: перлит, перлитовый песок М-100, вермикулит, агровермикулит, синтетический полимерный сорбент («Суперабсорбент») и сорбент, специально разработанный для ЖРО Университетом им. Шакарима (далее – сорбент Ш). Перед проведением испытаний сорбенты предварительно просеивались для выделения рабочей фракции. Основные физико-химические характеристики сорбентов приведены в Таблице 1. Данные по фракционному составу, насыпной плотности и начальной абсорбционной способности приведены по результатам ранее выполненных исследований [7].

В качестве жидкой фазы использовались реальные ЖРО реакторной установки БН-350 – высокосолевые растворы, отобранные из донной части емкости 02/02 (плотность растворов 1,1215 г/см³, удельная активность ¹³⁷Cs по результатам гамма-спектрометрического анализа 1,0·10⁸ Бк/кг [7]).

Приготовление образцов:

Для исследований термической стабильности были подготовлены образцы системы «ЖРО–сорбент» с применением сорбентов разных видов. Подготовка образцов проводилась в соответствии с учетом реко-

мендаций государственных стандартов [9–14] и данных литературных источников [15–18].

Для исследований термической стабильности использовали два типа образцов:

1) образцы системы «ЖРО–сорбент», для исследования морозостойкости и устойчивости сорбционных характеристик. Объемное соотношение сорбент/ЖРО, предлагаемое для отверждения 2:1 – для перлитов и вермикулитов; 1:1 – для «Суперабсорбента» и сорбента «Ш». Выбранные соотношения сорбент/ЖРО соответствуют условиям, обеспечивающим перевод ЖРО в нетекучее состояние, и были определены по результатам ранее выполненных исследований [7]. Различия в указанных соотношениях обусловлены более высокой абсорбционной способностью «Суперабсорбента» и сорбента «Ш».

2) образцы сорбента с избытком ЖРО, применяемые для оценки устойчивости к набуханию и изменениям сорбционных характеристик. Объемное соотношение сорбент: ЖРО – 1:5. Такое соотношение позволяет моделировать условия избытка жидкой фазы для оценки устойчивости сорбентов к набуханию, а также оценить изменения сорбционных характеристик при максимальном насыщении.

После приготовления образцы выдерживали при комнатной температуре не менее двух часов для завершения процессов абсорбции и формирования системы «ЖРО–сорбент». Внешний вид образцов представлен на рисунке 1.

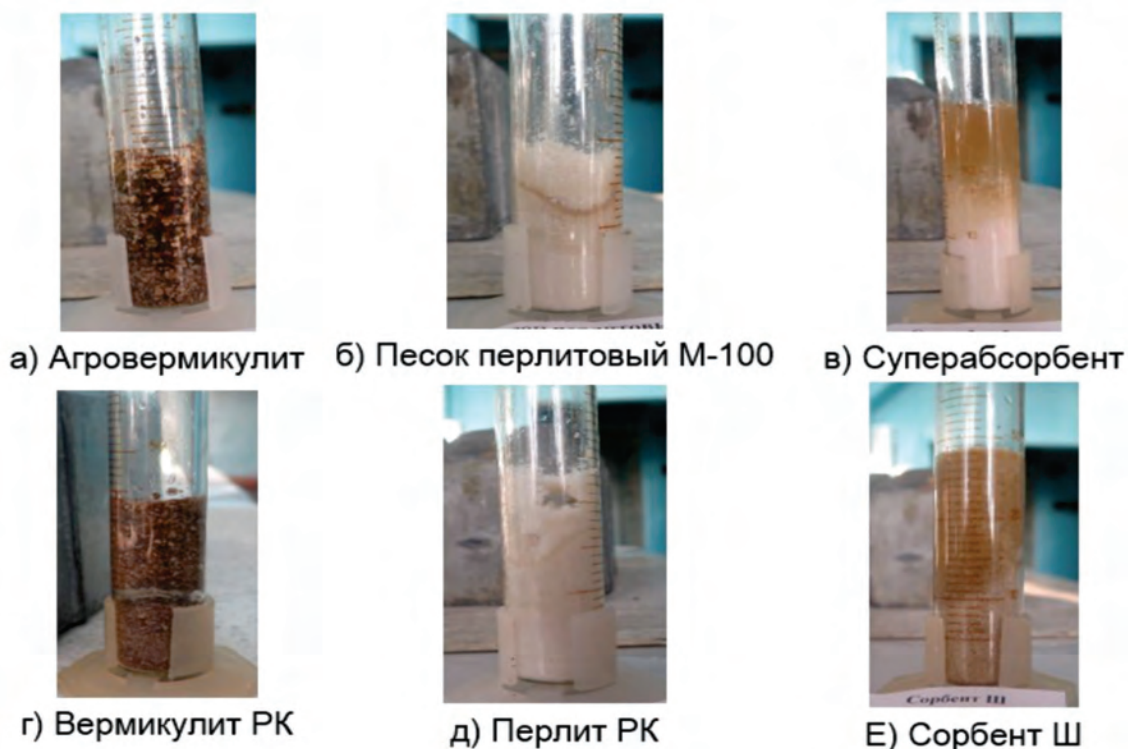


Рисунок 1. Внешний вид систем «ЖРО–сорбент» на основе исследуемых сорбентов до испытаний на термическую стабильность

Методология исследования термической стабильности

Термическая стабильность системы «ЖРО-сорбент» в рамках данного исследования рассматривается, как комплекс свойств, характеризующих способность системы сохранять функциональные и барьерные характеристики при воздействии температурных факторов. Для комплексной оценки термической стабильности определялись следующие параметры, отражающие изменение состояния системы при воздействии температурных нагрузок: изменение массы образцов, устойчивость к набуханию, изменение сорбционной емкости, способность сорбентов удерживать радионуклиды после испытаний морозостойкости и длительных термических испытаний.

Изменение массы при термических воздействиях считается индикатором процессов дегидратации и испарения свободной и слабо связанной жидкости. Устойчивость к набуханию и сохранение геометрических характеристик характеризуют способность системы противостоять внутренним напряжениям при температурных колебаниях. Сохранение абсорбционной способности (сорбционной емкости) обеспечивает поддержание нетекучего состояния ЖРО. По изменению удельной активности ^{137}Cs до и после испытаний оценивается способность сорбентов удерживать радионуклиды в условиях термических воздействий.

Для определения указанных параметров применялся комплекс экспериментальных методов, описание которых приведено далее. Схема проведения исследования приведена на рисунке 2.



Рисунок 2. Схема исследования термической стойкости

По аналогии с нормативными требованиями, применяемыми к оценке долговременной стабильности цементированных [19] и битумированных [20] радиоактивных отходов, определены характеристики, являющиеся важными для определения стабильности системы «ЖРО-сорбент»:

– устойчивость к набуханию при длительном контакте с жидкостью (способность сохранять объем при различных нагрузках);

– морозостойкость при циклическом воздействии отрицательных и положительных температур (способность системы «ЖРО-сорбент» сохранять физические свойства при многократном воздействии попеременного замораживания и оттаивания);

– устойчивость сорбционных характеристик (способность системы «ЖРО-сорбент» сохранять абсорбционные свойства при температурных колебаниях и длительных изотермических нагрузках).

Термоциклические испытания на морозостойкость и изотермические нагрузки рассматривались как способ моделирования условий длительного хранения и термического старения системы «ЖРО-сорбент». Выбор температурных режимов определялся условиями возможного хранения и транспортирования кондиционированных ЖРО. Температурный диапазон от -40 до $+40$ °C соответствует климатическим условиям Республики Казахстан и отражает сезонные температурные колебания. Изотермические испытания при температуре $+(50 \pm 2)$ °C использовались для ускоренной оценки процессов термического старения и возможной деградации сорбционной структуры.

Методика исследования устойчивости к набуханию

Способность к набуханию является важной характеристикой сорбционных материалов и используется для оценки их технологических свойств. Набухаемость сорбентов определяется структурными особенностями сорбента, пористостью и свойствами функциональных групп.

Абсолютную набухаемость [8] сорбента определяли как разницу удельных объемов набухшего и сухого сорбентов, выражается в $\text{см}^3/\text{г}$:

$$H_{\text{абс}} = V_{\text{уд.наб}} - V_{\text{уд.сух}}, \quad (1)$$

где $H_{\text{абс}}$ – показатель абсолютной набухаемости сорбента, $\text{см}^3/\text{г}$, $V_{\text{уд.наб}}$ – удельный объем набухшего сорбента, $\text{см}^3/\text{г}$, $V_{\text{уд.сух}}$ – удельный объем сорбента в сухом состоянии, $\text{см}^3/\text{г}$.

Относительную набухаемость сорбента [9] рассчитывали как отношение удельного объема набухшего сорбента к удельному объему сухого сорбента:

$$H_{\text{отн}} = \frac{V_{\text{уд.наб}}}{V_{\text{уд.сух}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $H_{\text{отн}}$ – показатель относительной набухаемости сорбента, в %.

Удельный объем набухшего сорбента определяли по уровню материала в мерной колбе:

$$V_{\text{уд.наб}} = \frac{V_{\text{наб}}}{m_{\text{наб}}}, \quad (3)$$

Где $V_{\text{наб}}$ – объем набухшего сорбента в мл или см^3 , $m_{\text{наб}}$ – масса сорбента в набухшем состоянии, г.

Аналогичные измерения выполняли после проведения термических испытаний.

Методика исследования устойчивости сорбционных характеристик

К сорбционным характеристикам, играющим значительную роль для приведения в не текучее состояние, отнесена такая характеристика, как абсорбционная способность. Абсорбционная способность (сорбционная емкость) – показатель способности сорбента удерживать жидкость – отношение массы жидкости, принятой сорбентом к массе сухого сорбента (размерность – г/г):

$$\text{Абсорбционная способность} = \frac{m_{\text{нав}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}}} \quad (4)$$

Абсорбционная способность определялась до и после проведения термоциклических и длительных изотермических испытаний.

Методика проведения термоциклирования

Испытания на морозостойкость проводились по адаптированной методике на основе [21] для набухших сорбентов и образцов системы «ЖРО-сорбент»:

1) Сорбент приводили в набухшее состояние, отмечали объем сорбента с избытком ЖРО, проводили взвешивание цилиндра с сорбентом и ЖРО.

2) Подготавливали образцы системы «ЖРО-сорбент», отмечали уровень прореагировавшего сорбента через 2 часа после добавления ЖРО к сорбенту.

3) Цилиндры с сорбентами закрывали пробкой для исключения просыпания и испарения жидкости.

4) Закрытые цилиндры с сорбентами помещали в климатическую камеру (Рисунок 3). Испытания проводили в климатической камере Binder MK56 (испытательная камера по смене климатических условий для термообработки твердых или порошкообразных материалов, может быть использована для сушки материалов, основное назначение – испытания матери-

алов на старение, диапазон температуры от -40°C до +180°C).

5) Устанавливали температуру в климатической камере -40°C.

6) Выдерживали сорбент при температуре -40°C не менее 2 часов.

7) Изменяли температуру климатической камеры на +40 °C.

8) Выдерживали сорбент при температуре +40°C не менее 2 часов.

9) Провели 50 циклов испытаний п.п. 5)–8).

10) Проводили взвешивание цилиндров с сорбентами и ЖРО, определяли объем, проводили оценку объема прореагировавшего сорбента в образцах системы «ЖРО-сорбент» после 1, 3, 4, 7, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 и 50 циклов.

11) Оценивали устойчивость сорбента к термоциклированию по изменению набухаемости, абсорбционной способности.

Термоциклирование проводили на единичных образцах каждого типа сорбента. Полученные результаты использовали для сравнительной оценки устойчивости материалов к циклическим температурным воздействиям.

Методика проведения длительных изотермических испытаний

Длительные изотермические испытания проводили в климатической камере при температуре +(50±2) °C в течение 600 часов (Рисунок 4). Испытания проводили на трех параллельных образцах. Представленные в работе значения соответствуют среднеарифметическим значениям по результатам измерений.

Подготовка образцов и порядок измерений соответствовали методике термоциклирования. Выполняли периодическое взвешивание образцов, измерение



а)

а) Климатическая камера Binder MK56



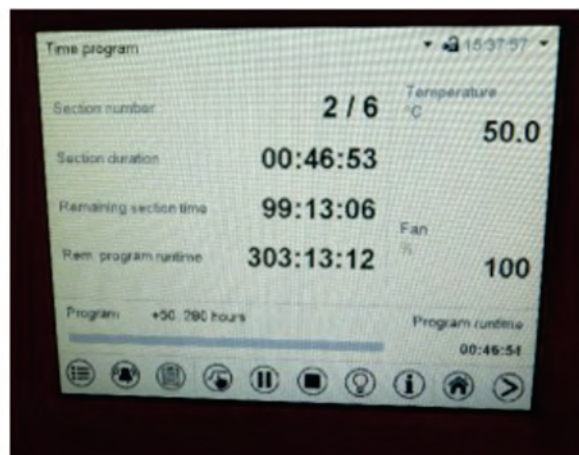
б)

б) Образцы в климатической камере

Рисунок 3. Размещение образцов с сорбентом и ЖРО в климатической камере испытаний термической стойкости



а) Образцы в климатической камере



б) Режим работы камеры

Рисунок 4. Проведение длительных изотермических испытаний

объема и оценку изменения сорбционных характеристик в контрольных временных точках (всего 20 точек в интервале от 1 до 600 часов испытаний).

Методика анализа активности ^{137}Cs

Анализ активности ^{137}Cs проводили с использованием гамма-спектрометра «CANBERRA» InSpector-2000 со сцинтилляционным детектором NaI(Tl) (размер кристалла 3'x3') с предварительной энергетической калибровкой в диапазоне от 100 кэВ до 2 МэВ.

Мерный цилиндр с сорбентом, содержащим ЖРО, устанавливали перед торцевой поверхностью детектора на расстоянии 250 мм от крышки детектора. Для каждого образца регистрировали не менее 6-ти спектров. Время набора спектра, устанавливали таким, чтобы площадь пика полного поглощения (ППП) с энергией 661,6 кэВ составляла не менее $1 \cdot 10^5$ импульсов. Активность Cs-137 в сорбенте определяется в соответствии с методикой [22].

Расчет погрешности определения активности проводили в соответствии с [23]. Относительная погрешность определения отношения активности Cs-137 в сорбенте до и после термоциклирования не превышает 3 %. Относительная погрешность определения активности Cs-137 в сорбенте до и после термоциклирования не превышает 6 %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты термоциклирования

По результатам испытаний морозостойкости образцов системы «ЖРО-сорбент» наблюдается различная устойчивость сорбентов к температурным перепадам. Потери массы в среднем составили от 0,5 до 5 %, а степень снижения абсорбционной способности – в диапазоне от 10 до 70 % в зависимости от природы сорбента. Оценочная инструментальная погрешность определения абсорбционной способности обусловле-

на точностью изменений массы и объема и не превышает $\pm 5\%$, что ниже наблюдаемых изменений этого параметра

Снижение массы и абсорбционной способности в процессе термоциклирования связано преимущественно с удалением свободной и слабо связанной жидкости.

Результаты определения активности ^{137}Cs показали отсутствие статистически значимых изменений содержания радионуклида в сорбентах после термоциклирования. С учетом допускаемой погрешности определения активности ($\pm 7\%$), полученные значения свидетельствуют о сохранении удерживающей способности сорбентов.

Обобщённые результаты термоциклических испытаний представлены в таблице 2. В ходе испытаний для образцов с агровермикулитом и сорбентом «Ш» зафиксировано разрушение мерных колб, что не позволило завершить испытания данных образцов в полном объёме.

Анализ экспериментальных данных показал, что сорбенты на основе перлита (производства РК и М-100) обеспечивают наиболее оптимальное сочетание механической устойчивости и удерживающей способности. Вермикулит и агровермикулит сохраняют гранулометрический состав, но их абсорбционная способность заметно снижается. Для синтетического полимерного сорбента («Суперабсорбента») при термоциклировании отмечены признаки деструкции.

Изменение абсорбционной способности системы «ЖРО-сорбент» в процессе термоциклирования представлено на рисунке 5. Оценочная инструментальная погрешность определения абсорбционной способности, обусловленная погрешностями взвешивания и измерения объема образцов, не превышает $\pm 5\%$, что существенно ниже наблюдаемых изменений исследуемого параметра (7–36 %).

Таблица 2. Характеристики сорбентов после термоциклирования

Сорбент	Потеря массы, %	Абсорбция после циклов, % от исходной	Абсолютное значение абсорбционной способности после термоциклирования, гЖРО/гсорбента	Активность по Cs-137, Бк	Комментарий по структуре и поведению
Перлит РК	3,0	70	10,7	8,6·10 ⁵	Гранулы устойчивые, структура стабильна
Перлит М-100 (РФ)	4,4	72	8,8	8,2·10 ⁵	Удовлетворительная устойчивость
Вермикулит РК	3,2	55	3,6	8,3·10 ⁵	Размер гранул сохраняется, но емкость снижается
Агровермикулит	3,7	45	4,6	8,9·10 ⁵	Частичное измельчение гранул *
Сорбент «Ш»	0,5	90	5,1	1,24·10 ⁶	Минимальные изменения, высокая механическая прочность*
«Суперабсорбент»	>5,0	30	5,9	1,24·10 ⁶	Выраженная деструкция, непригоден для применения

Примечание: Результаты приведены на момент прекращения испытаний вследствие разрушения мерных колб.

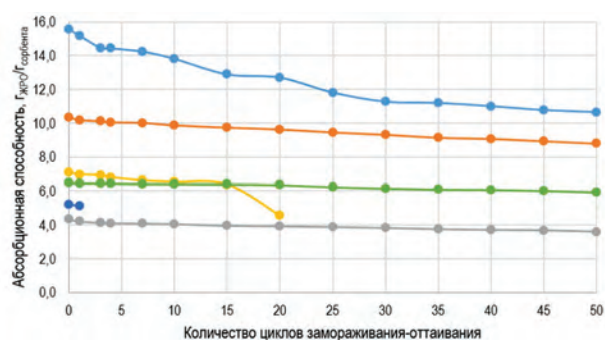


Рисунок 5. Изменение абсорбционной способности системы «ЖРО-сорбент» в процессе термоциклирования

Внешний вид сорбентов после термоциклирования представлен на рисунке 6. Визуальный анализ образцов после термоциклирования показал различный характер изменений структуры материалов. Для образцов из агровермикулита и вермикулита РК (Рисунок 6а и 6г) наблюдается укрупнение отдельных частиц, связанное преимущественно с их слипанием при смачивании ЖРО, в целом сорбенты сохранили сыпучее состояние. Для перлитовых образцов (Рисунок 6б и 6д) значительных изменений структуры не наблюдается при визуальном контроле, сыпучее состояние сохранилось. «Суперабсорбент» и сорбент «Ш» (Рисунок 6в и 6е) в результате набухания при насыщении ЖРО и последующего термоциклирования образовали монолитные агломераты, с полной потерей сыпучести.

По результатам гамма-спектрометрического анализа активность ^{137}Cs в системах «ЖРО-сорбент» после термоциклирования осталась неизменной. Это позволяет предположить сохранение барьерной функции сорбентов и эффективность фиксации ^{137}Cs в системе «ЖРО-сорбент».

Результаты длительных изотермических испытаний

Длительные изотермические испытания проводились для систем «ЖРО-сорбент» на основе перлита

РК и вермикулита РК. Испытания проводили на трех независимо подготовленных образцах каждого типа. Среднее относительное отклонение результатов определения абсорбционной способности не превышало 10%.

Перлитовый сорбент оказался более стабилен в части формы (внешний вид и размер гранул) и объёма. Масса системы «ЖРО-сорбент» к концу испытаний уменьшилась на 70-75% относительно исходной массы насыщенного сорбента. Вероятно, это связано преимущественно с удалением свободной и слабо связанной жидкости. При этом изменение объёма составляло около 5%.

Вермикулит РК показал меньшее снижение массы системы «ЖРО-сорбент» - масса образцов к концу испытаний уменьшилась на 55-62% от первоначальной массы насыщенного сорбента. В образцах вермикулита отмечены признаки структурных изменений, в том числе уплотнение материала и частичное разрушение гранул).

Изменение абсорбционной способности сорбентов к ЖРО показано на рисунке 7. Перлит РК изначально обладает в 3–4 раза большей абсорбционной способностью, чем вермикулит. Несмотря на то, что перлит теряет ~80–85 % своей абсорбционной способности, его остаточная абсорбционная способность (1,2 г/г) всё же выше, чем у вермикулита (0,3–0,4 г/г). Вермикулит показывает более плавное снижение, но его низкая начальная емкость делает его менее перспективным. Внешний вид образцов после испытания приведен на рисунке 8 (Экспериментальные данные аппроксимированы полиномиальными зависимостями с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9984$ для перлита РК и $R^2 = 0,9982$ для вермикулита РК). Для образцов вермикулита и перлита не наблюдается существенных изменений агрегатного состояния – материалы сохранили сыпучесть и гранулированную структуру. Наблюдаемое уменьшение объема связано преимущественно с удалением свободной влаги при термическом воздействии.

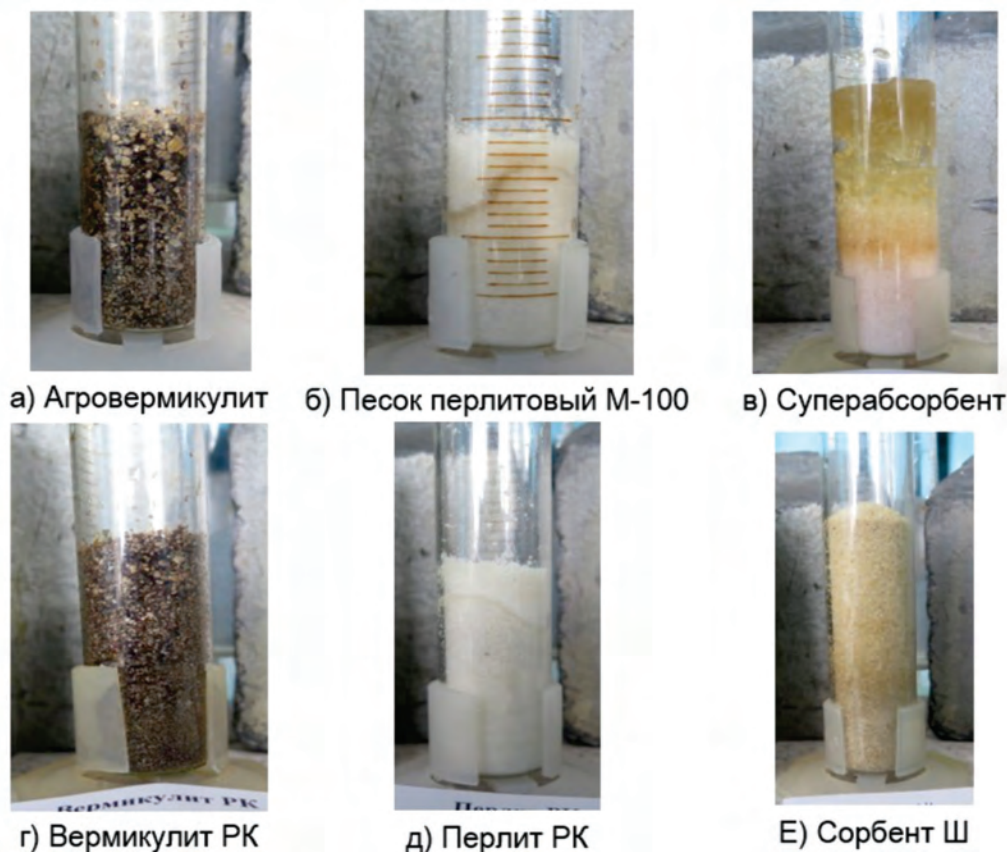


Рисунок 6. Внешний вид сорбентов после термоциклирования

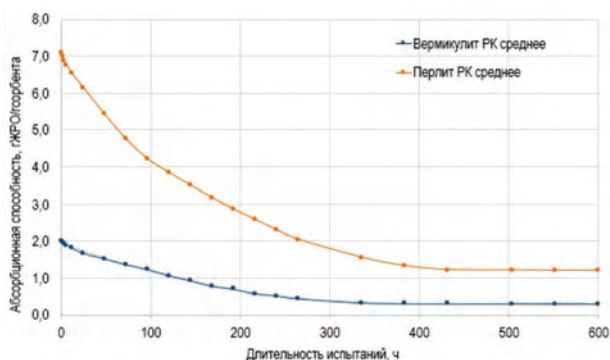


Рисунок 7. Изменение абсорбционной способности системы «ЖРО-сорбент» в процессе длительных термических испытаний

Удержание радионуклида ^{137}Cs в исследованных системах оставалось стабильным на протяжении всего периода испытаний.

Обсуждение

Полученные результаты показывают, что устойчивость системы «ЖРО-сорбент» при термических воздействиях в значительной мере определяется природой сорбционного материала.

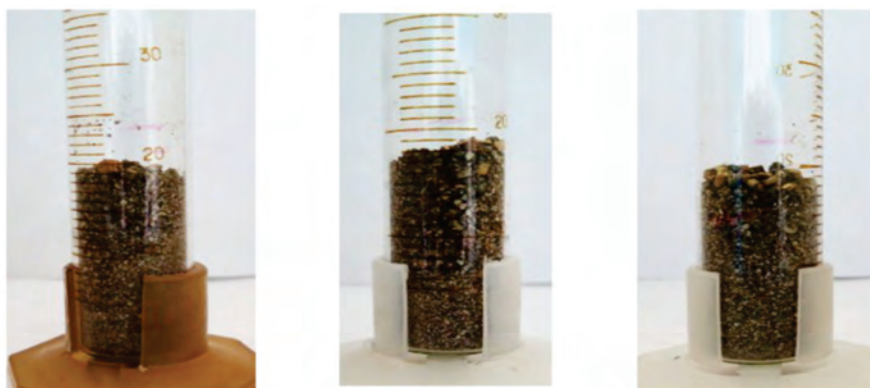
В ранее выполненной авторами работе [6] проводилось сравнение сорбентов по их способности переводить ЖРО в нетекучее состояние. Результаты

настоящего исследования дополняют эти данные и позволяют оценить поведение сорбентов при температурных воздействиях.

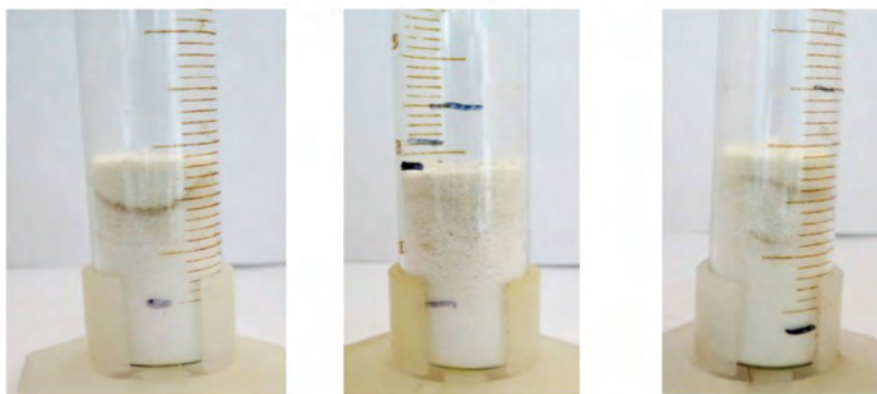
Перлитовые сорбенты, имеющие минеральную основу и развитую пористую структуру, демонстрируют наиболее стабильное поведение в процессе испытаний – высокую устойчивость как при циклических, так и при длительных температурных воздействиях. Сорбционные свойства при этом сохраняются, как и механическая целостность сорбента. Это свидетельствует о высокой устойчивости материала к температурным воздействиям и способности сохранять функциональные характеристики даже после термического старения.

Вермикулитовые материалы в целом также сохраняют гранулометрический состав, но их абсорбционная способность снижается. Для полимерного «Суперабсорбента» отмечено разрушение структуры и снижение эксплуатационных характеристик в условиях термоциклирования. Это ограничивает его применимость для приведения ЖРО в нетекучее состояние в условиях длительного хранения.

Снижение массы сорбента в процессе испытаний связано преимущественно с испарением свободной слабо связанной жидкости и не сопровождается высвобождением радионуклидов, что подтверждается



а) образцы вермикулита РК



б) образцы перлита РК

Рисунок 8 – Внешний вид сорбентов после длительных изотермических испытаний

сохранением активности ^{137}Cs после термических воздействий.

С практической точки зрения удаление влаги из системы может рассматриваться как потенциально положительный фактор, способствующий снижению объема кондиционированных отходов и повышению стабильности системы при последующем хранении.

Полученные результаты соответствуют требованиям к долговременной стабильности материалов, применяемым для обращения с РАО [5,18,19]. Сохранение механической целостности сорбента и стабильность активности ^{137}Cs , т.е. барьерных свойств, указывает на перспективность использования перлитовых сорбентов для перевода ЖРО в нетекучее состояние и их последующего хранения.

Заключение

В настоящей работе предложена и экспериментально апробирована методика оценки термической стабильности системы «ЖРО-сорбент», включающая термоциклические и длительные изотермические испытания. Показано, что предложенный подход позволяет оценивать изменение сорбционных свойств, механической устойчивости и способности к удержанию радионуклидов в условиях, моделирующих длительное хранение.

Установлено, что перлитовые сорбенты марки М-100 (производства РК и РФ) имеют наиболее благоприятное сочетание характеристик, включая высокую абсорбционную способность (сорбционную емкость), устойчивость к термическим воздействиям и сохранение структуры при удалении влаги, что обеспечивает надежный перевод ЖРО в нетекучее состояние. Вермикулитовые сорбенты характеризуются удовлетворительной механической устойчивостью, но, вместе с тем, выраженным снижением абсорбционной емкости. Полимерные сорбенты демонстрируют слабую устойчивость к термическим нагрузкам.

Показано, что в процессе термического воздействия не происходит высвобождения радионуклидов, это подтверждается сохранением активности ^{137}Cs после испытаний. Снижение массы сорбента в процессе испытаний связано преимущественно с испарением свободной и слабо связанной жидкости.

Полученные результаты подтверждают возможность применения предложенной методики для обоснования выбора сорбционных материалов при кондиционировании ЖРО. Перлитовые сорбенты являются наиболее эффективными для иммобилизации высокосолевых ЖРО при условиях длительного хранения.

Работа проводилась при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан в рамках ИРН BR24993140 «НИР по обоснованию выбора и реализации технологии переработки жидких радиоактивных отходов».

ЛИТЕРАТУРА/REFERENCES:

1. Национальный доклад Республики Казахстан по объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами / - Астана, 2014. - 123 с.
2. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. СОВРЕМЕННЫЕ СОРБИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ // Радиоактивные отходы. - 2020. - №№ 4 (13). - С. 80-89. DOI: 10.25283/2587-9707-2020-4-80-89.
3. Abdel-Karima A.M., Zaki A.A., Elwana W. et al. Experimental and modeling investigations of cesium and strontium adsorption onto clay of radioactive waste disposal // Applied Clay Science. - 2016. - С. 391-401.
4. Mansy M.S., Hassana R.S., Selima Y.T. et al. Evaluation of synthetic aluminum silicate modified by magnesia for the removal of ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co and ¹⁵²⁺¹⁵⁴Eu from low-level radioactive waste. Applied Radiation and Isotopes. 2017. № 130. P. 198—205.
5. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М., ДеЛи принт, 2008. 516 с.
6. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами // IAEA-TCS-27, Вена, 2005. [Электронный ресурс]. Точка доступа: https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/TCS-27_R_web.pdf. Дата обращения 15.04.2025.
7. Ноканова Э.Д., Букина О.С., Бакланова Ю.Ю., Коянбаев Е.Т., Бакланов В.В. Определение сорбционных характеристик для перевода ЖРО в нетекучее состояние // Вестник НЯЦ РК. – 2026. – № 1. – С. 36–42.
8. Artamonov, Y.; Krivitskiy, P.; Zhamaldinov, F.; Aseyev, V.; Klivenko, A. The Evaluation of the Effectiveness of Adsorbents Based on Acrylamide Hydrogels and Cryogels for Water Purification from Radioactive Contaminants // Gels. - 2025. - №11(5). - С. 311. <https://doi.org/10.3390/gels11050311>
9. ГОСТ 33622-2015. Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик абсорбентов [Текст]. – Введ. 2017–04–01. – М. : Изд-во стандартов, 2019. – 16 с. : ил. ; 29 см.
10. ГОСТ 33627-2015. Уголь активированный. Стандартный метод определения сорбционных характеристик адсорбентов. [Текст]. – Введ. 2017–04–01. – М. : Изд-во стандартов, 2019. – 16 с. : ил. ; 29 см.
11. ГОСТ 16189-70. Сорбенты. Метод сокращения и усреднения проб. [Текст]. – Введ. 1971–07–01. – М. : Изд-во стандартов, 1970. – 4 с. : ил. ; 29 см.
12. ГОСТ 16187-70. Сорбенты. Метод определения фракционного состава. [Текст]. – Введ. 1971–07–01. – М. : Изд-во стандартов, 1970. – 6 с. : ил. ; 29 см.
13. ГОСТ 16190-70. Сорбенты. Метод определения насыпной плотности. [Текст]. – Введ. 1971–07–01. – М.: Изд-во стандартов, 1970. – 6 с.: ил.; 29 см.
14. ГОСТ 19609.14-89. Каолин обогащенный. Метод определения влаги. [Текст]. – Введ. 1991–01–01. – М. : Изд-во стандартов, 1970. – 3 с. : ил. ; 29 см.
15. Коровина О.Ю., Лукашенко С.Н., Каширский В.В. К вопросу об эффективности технологии переработки жидких радиоактивных отходов реакторной установок БН-350 // Вестник НЯЦ. - 2011. - №2. - С. 20-27.
16. Зверева И.О., Лукашенко С.Н., Коровина О.Ю., Каширский В.В. Разработка технологии переработки неорганических ЖРО РУ БН-350 // Вестник НЯЦ. - 2011. - №3. - С. 111-115.
17. Комиссаренков А. А., Федорова О. В. Сорбционные технологии. Определение свойств сорбентов: учебно-методическое пособие для выполнения курсовой работы / СПбГТУРП. – СПб., 2015. – 44 с.
18. Сютובה Е.А., Джигола Л.А. Исследование кинетических закономерностей твердофазного концентрирования ионов кальция природными сорбентами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 1. С. 64-78.
19. СТ РК 3723-2021 Отходы радиоактивные цементированные. Общие технические требования. [Текст]. – Введ. 2022–07–01. – Нур-Султан. : Госстандарт, 2021. – 16 с.; 29 см.
20. СТ РК 3722-2021. Отходы радиоактивные битумированные. Общие технические требования. [Текст]. – Введ. 2022–07–01. – Нур-Султан. : Госстандарт, 2021. – 16 с.; 29 см.
21. ГОСТ 10832-2009. Песок и щебень перлитовые вспученные. Технические условия. [Текст]. – Введ. 2011–01–01. – М.: Изд-во стандартов, 2011. – 22 с.: ил.; 29 см.
22. Поправочный коэффициент при определении активности Cs-137 в мерных колбах с сорбентом. [Текст] Расчет.; рук. Попов Ю.А. – Курчатова, 2024. – 15 с. – Исполн.: Попов Ю.А.: с. 15. - Инв. №13-240-03/179 от 12.02.24.
23. Брисман Б.А., Генералов В.В., Крамер-Агеев Е.А., Трошин В.С. Внутрореакторная дозиметрия. Практическое руководство. - М.: Энергоиздат, 1985. - 200 с.

СОРБЦИЯЛАНҒАН СҰЙЫҚ РАДИОАКТИВТІ ҚАЛДЫҚТАРДЫҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫН АНЫҚТАУ

О. С. Букина^{1,2*}, Ю. Ю. Бакланова¹, Ә. Д. Ноқанова¹, В. В. Бакланов¹¹ Атом энергиясы институтының филиалы, Курчатов, Қазақстан² Шәкәрім университеті, Семей, Қазақстан

* Байланыс үшін E-mail: bukina@nnc.kz

Мақалада «СРҚ–сорбент» жүйесінің термиялық тұрақтылығын анықтау әдістемесі ұсынылған, ол сұйық радиоактивті қалдықтарды (СРҚ) сорбент материалдарын қолдану арқылы сұйық емес күйге көшіру мүмкіндігін бағалауға арналған. Зерттеу нысандары ретінде әртүрлі текті табиғи және синтетикалық сорбенттер пайдаланылды (перлит, М-100 перлитті құмы, вермикулит, агровермикулит, синтетикалық полимерлі сорбент («суперабсорбент») және Шәкәрім университетінде арнайы әзірленген минералды сорбент).

Сорбенттердің аязға төзімділігі (± 40 °C температурада 50 цикл) және ұзақ мерзімді термиялық тұрақтылығы (+50 °C температурада 600 сағат) бойынша сынақтар жүргізілді. Зерттеу нәтижесінде перлит негізіндегі сорбенттердің қасиеттер жиынтығы бойынша ең тиімді екені анықталды, жоғары сіңіру қабілеті мен термоциклдік әсерлерге төзімділігі үйлестірілді. Шәкәрім университетінде арнайы әзірленген минералды сорбент («Ш» сорбенті) масса мен құрылым бойынша өзгерістерінің ең төмен деңгейін көрсетті, алайда оның сорбциялық сыйымдылығы перлиттермен салыстырғанда төмен. Вермикулит пен агровермикулит жеткіліксіз сұйықтықты ұстап тұру жағдайында механикалық тұрақтылық қабілетін көрсетті, ал суперабсорбент термиялық әсер кезінде құрылымдық бұзылуына байланысты әрі қарай қарастырылудан шығарылды.

Алынған нәтижелер сақтау шарттарына тән температуралық әсерлер жағдайында «СРҚ–сорбент» жүйелерінің мінез-құлқын болжау үшін ұсынылған әдістеменің қолданылу мүмкіндігін растайды. Бұл нәтижелер БН-350 реактор қондырғысының сұйық радиоактивті қалдықтарымен жұмыс істеу технологияларын негіздеуде пайдаланылуы мүмкін.

Түйін сөздер: СРҚ (сұйық радиоактивті қалдықтар), радиоактивті қалдықтар, сорбенттер, перлит, вермикулит, термиялық тұрақтылық, иммобилизация.

DETERMINATION OF THERMAL STABILITY OF SORBENT-BOUND LIQUID RADIOACTIVE WASTE

O. S. Bukina^{1,2*}, Yu. Yu. Baklanova¹, A. D. Nokanova¹, V. V. Baklanov¹¹ Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan² NP JSC “Shakarim University”, Semey, Kazakhstan

* E-mail for contacts: bukina@nnc.kz

The paper presents a methodology for determining the thermal stability of the “LRW–sorbent” system, intended to assess the feasibility of converting liquid radioactive waste (LRW) into a non-flowing state using sorbent materials. Natural and synthetic sorbents of different origins were used as study objects, including perlite, perlite sand M-100, vermiculite, agrovermiculite, a synthetic polymer sorbent (“superabsorbent”), and a mineral sorbent developed at Shakarim University. The sorbents were tested for freeze–thaw resistance (50 cycles at ± 40 °C) and long-term thermal stability (600 hours at +50 °C). It was found that perlite-based sorbents exhibit the most favorable combination of properties, combining high absorption capacity with resistance to thermal cycling. The mineral sorbent developed at Shakarim University (“S-sorbent”) demonstrated minimal changes in mass and structure; however, its sorption capacity is lower than that of perlite. Vermiculite and agrovermiculite showed mechanical stability but insufficient liquid retention capacity, while the superabsorbent was excluded from further consideration due to structural degradation under thermal exposure.

The obtained results confirm the applicability of the proposed methodology for predicting the behavior of “LRW–sorbent” systems under temperature conditions typical for storage. The results may be used to substantiate technologies for the management of LRW from the BN-350 reactor facility.

Keywords: liquid radioactive waste, LRW, sorbents, perlite, vermiculite, thermal stability, immobilization.