



Российская Академия Наук

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ
БЕЗОПАСНОГО РАЗВИТИЯ
АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**



RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES

**NUCLEAR SAFETY
INSTITUTE**

Препринт ИБРАЭ № ИБРАЕ-2018-10

Preprint IBRAE- 2018-10

Р.В. Арутюнян, А.А. Солодов

**РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ
ТРИТИРОВАННЫХ ВОД ФУКУСИМА**

Москва 2018

Moscow 2018

УДК: 621.039.73, 621.039.74

Р. В. Арутюнян, А. А. Солодов. Решение проблемы тритированных вод Фукусима. – Препринт ИБРАЭ № ИБРАЭ-2018-10. – Москва: ИБРАЭ РАН, 2018. – 17 с. – Библиограф.: 18 назв. – 37 экз.

Предложена технология ликвидации 10^6 тонн аварийных вод, накопленных к настоящему времени на площадке АЭС Фукусима. Ключевой операцией служит опреснение аварийных вод методом дистилляции. Эта операция дает $\sim 10^6$ тонн целевого дистиллята, содержащего тритий и только тритий, и относительно компактный отвал в виде рассолов, аккумулирующих сумму нелетучих радионуклидов. Дистилляция отделяет тритий от нелетучих радионуклидов и разводит их по разным технологическим потокам. Как вариант финишной операции, опресненная тритированная вода закачивается на суше в подходящие подземные коллекторы для консервации здесь трития на срок 100 – 200 лет. Рассмотрен также дополнительный вариант, в котором опресненная тритированная вода закачивается в глубинные горизонты Тихого океана в области, удаленной от больших океанических течений и от бассейнов тропических циклонов. Относительно компактные отвалы дистилляционного процесса (рассолы) подлежат временному хранению на площадке АЭС Фукусима. Отвалы могут перерабатываться на месте с целью их подготовки к длительному хранению, либо перемещаются на существующие радиохимические заводы для окончательной утилизации.

©ИБРАЭ РАН, 2018

R.V. Arutunyan, A.A. Solodov. The solution of the Fukushima tritiated waters problem. – Preprint № ИБРАЭ –2018-10. Moscow: Nuclear Safety Institute of the Russian Academy of Sciences (IBRAE RAN), 2018. – 17 p. – Refs.: 18 items

The purpose of the paper is description and analysis of simplified technology of the disposal of $\sim 10^6$ tons of disaster waters now stored at Fukushima site. The starting “head” operation is distillation of the waters discussed. This operation separates and sends tritium and the rest of radionuclides to the two distinct products: first – 10^6 tons of the “target” distillate, containing tritium and only tritium, and second – relatively compact “waste”, that is concentrated chloride brines, accumulating the total of nonvolatile radionuclides. As the first choice of final operation, the tritiated distillate may be pumped at land into the appropriate underground structures (so - called collectors) to conserve tritium here for some 100 – 200 years. The second choice is to pump tritiated distillate to the deep ocean waters at the place remote of ocean currents and of tropical cyclons pools. The relatively compact waste (chloride brines) is to be provisionally stored at Fukushima site. The brines may be treated at the place and prepared for long-time storage or removed to the radiochemical plants for the final utilization.

©Nuclear Safety Institute, 2018

Решение проблемы тритированных вод Фукусима

Р.В. Арутюнян, А.А. Солодов

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ БЕЗОПАСНОГО РАЗВИТИЯ АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

113191, Москва, ул. Б. Тульская, 52

тел.: (095) 955-26-20, факс: (095) 230-20-29, эл. почта: mnk@ibrae.ac.ru

Содержание

1	Введение.....	3
2	Оптимальный вариант ликвидации вод Фукусима.....	7
3	Подготовка к дистилляции и процедура опреснения.....	9
3.1	Удаление жесткости воды.....	9
3.2	Конструкция опреснительной установки.....	12
5	Обсуждение.....	14
6	Приложение 1. Выбор участка Тихого океана для слива тритированной воды.....	15
3	Приложение 2. Характеристики серийных дистилляционных аппаратов.....	16
7	Литература.....	16

1 Введение

К настоящему времени на площадке АЭС Фукусима – Даичи находится около 10^6 м³ активированных соленых вод. Накопленные воды хранятся в герметизированных стальных емкостях [1]. Хранение столь больших объемов активированной воды затратно и несет очевидные риски. Поэтому необходима ее переработка на “полезный” продукт в виде очищенной или условно очищенной воды и компактный “отвал”, содержащий радиоактивные нуклиды. Для решения этой задачи можно использовать максимальную или оптимальную программы. Технологические цепочки максимальной и гипотетической оптимальной программ показаны на рис. 1, 2 и 3.

Максимальная программа (рис. 1) имеет две цели:

- 1 – выведение всех без исключения радиоактивных нуклидов из воды и превращение аварийных вод в техническую воду с допустимым содержанием радионуклидов;
- 2 – концентрирование радиоактивных нуклидов в компактных продуктах, удобных для длительного хранения.

Подобная программа распадается на два этапа.

1. Подготовительный этап. Подготовительные операции направлены на “кондиционирование” воды. Здесь используются стандартные методы очистки: фильтрование, адсорбция на цеолитах и другие простейшие операции. Далее проводится опреснение кондиционированной воды – в установках обратного осмоса (теоретический вариант) или в дистилляционных установках (практический вариант). Опреснители разбивают исходную воду на два продукта: большие объемы опресненной тритированной воды и относительно компактный отвал – активированные рассолы, состоящие главным образом из NaCl.

2. Финишная детритизация опресненной воды. В рамках максимальной программы на втором этапе с помощью ректификационных колонн разделения изотопов проводится детритизация кондиционированной воды; при этом нарабатывается тритиевый концентрат [14,16].

При опреснении исходных вод дистилляцией в отвал уходят опасные нелетучие примеси (актиноиды, редкоземельные элементы, Rb, Cs, Sr, Ba). Они остаются в рассолах – в кубовом остатке дистилляционной установки. Как вариант, рассолы далее переводятся в твердые хлориды. В этой компактной форме отвалы направляются на длительное хранение.



Рис. 1. Максимальная программа переработки вод Фукусима 1. F - исходная вода (питающий поток), P – очищенная по тритию вода, W – хлоридный отвал.

Аварийные воды Фукусима содержат тритий; его концентрация в разных пробах в 5 – 100 раз превышает принятые в Японии нормы. Тритий находится в молекулярной форме НТО и свободно проходит установки опреснения. Поэтому дистиллят есть тритированная вода. Предполагалось, что на втором этапе будут использованы стандартные технологии детритизации и обессоленная вода, наработанная на первом этапе, будет подвергнута финишной очистке по тритию [14 – 17]. Ниже проводится обзор отдельных операций переработки аварийных вод Фукусима; указываются причины, по которым японские специалисты отказались от детритизации аварийных вод, и предлагается новый подход к их ликвидации.

Опреснение следует считать центральной операцией подготовки аварийных вод к детритизации. Так как соленость аварийных вод Фукусима достигает 10 г/кг, то при опреснении будет получено $\sim 10^4$ т NaCl в сухом виде или в виде рассолов, содержащих опасные компоненты в форме хлоридов, взвесей и осадков твердых частиц. Собственно опреснение – сравнительно недорогая операция. Удельные затраты энергии при однократной перегонке воды в серийной дистилляционной установке оцениваются цифрой ~ 8 кВт-час/1000 кг получаемой пресной воды (долларовый эквивалент ~ 1 долл/1000 кг при цене энергии 0,1 долл/кВт-час) [4]. Таким образом, расходы на энергию при опреснении всего объема аварийных вод Фукусима в дистилляционной установке равны ~ 1 млн. долл. Полные расходы при переработке 10^6 т накопленных вод Фукусима на опресненную тритированную воду и рассолы намного больше и, вероятно, могут достичь нескольких десятков млн. долл.

В дистилляционных установках вода кипит. Образующаяся водяная пыль уносит соли в получаемую пресную воду. Чтобы ослабить этот эффект, используют сепараторы пара. В выполненных установках содержание солей в опресненной воде однократной перегонки снижено в 10^3 раз относительно исходной воды (данные для солености исходной воды 45 г/кг) [4]. Следовательно, при однократной перегонке аварийных вод содержание опасных нуклидов в дистил-

ляте будет на три порядка ниже, чем в соленой воде на входе в установку. Повидимому, нужна двукратная перегонка, чтобы по наиболее жестким нормам гарантировать отсутствие опасных нуклидов (Cs, Sr) в опресненной воде. Однако даже повторная перегонка не более чем на 0.1 % увеличивает общие расходы на ликвидацию последствий аварии на Фукусима – Даичи.

В ходе первого этапа нарабатываются “хвосты” в компактной форме – в виде насыщенных рассолов или твердых хлоридов. Соленость аварийных вод Фукусима оценивается как 10 г/кг. В обычных установках опреснения рассолы выводятся в отвал при содержании солей ~ 80 г/кг воды [4]. Следовательно, при опреснении вод Фукусима методом дистилляции объемы отвальных рассолов составят не более ~ 12 % от объемов исходной воды, то есть ~ 10^5 м³. Для дальнейшего сокращения отвалов нужно переработать рассолы на твердые хлориды. Предположительно, для этого будут использованы вымораживание и выпаривание. Блок – схема переработки вод Фукусима на пресную тритированную воду и сухие хлориды показана на рис. 1.

Хлориды гигроскопичны и во влажном состоянии агрессивны по отношению к конструкционным материалам. Опыт показал, что хранение активированных рассолов – серьезная инженерная проблема [10]. Однако решения этой проблемы известны. Поскольку переработка отвалов может быть отложена, то далее этот вопрос не обсуждается.

На втором этапе (рис. 1) ликвидируются запасы полученной обессоленной воды, содержащей только тритий. Теоретически тритий можно вывести из воды в колоннах разделения изотопов. Однако детритизация воды с использованием освоенных колонн – весьма дорогой процесс. По данным нескольких авторов, удельные затраты на детритизацию легкой воды, в лучшем случае, оцениваются как ~ 1 долл/кг очищенной воды [14,17]. Доля расходов на энергию в этих затратах значительна и составляет не менее 0,3 долл/кг. Таким образом, включение финишной детритизации в программу ликвидации ~ 10^6 тонн аварийных вод Фукусима означает увеличение затрат на сумму, кратную 1 млрд. долл.

На площадке Фукусима – Даичи был частично реализован только первый этап рассмотренной максимальной программы. Было переработано около 200 000 тонн аварийных вод (данные 2016 года). Использовались фильтрование, адсорбция на цеолитах и другие простейшие методы. Применение адсорбентов позволило вывести из воды примерно 80 % наиболее опасных компонентов, таких как Cs и Sr. Очевидно, переработанная вода была очищена по органическим и грубым минеральным примесям, полученным при контакте воды с почвой или бетонами.

Таким образом, предварительная очистка аварийных вод осуществима. Однако детритизация вод Фукусима оценивается как нереальная процедура. Действительно, было выполнено два проекта заводов детритизации для Фукусима: канадский [16] и Радиевого института [14]. В Радиевом институте была построена и испытана опытно – промышленная ректификационная колонна для детритизации легкой воды. Особенность этой колонны – использование технологического пара для обогрева испарителя колонны. Это слабое место проекта, поскольку из шести блоков АЭС Фукусима – Даичи два блока вышли из строя, остальные четыре заглушены. В итоге технологический пар здесь недоступен. Канадский проект не имеет указанного недостатка, так как в нем принята классическая схема рекуперации тепла за счет сжатия пара с помощью механического компрессора (ректификация с тепловым насосом) [16].

В голове технологической цепочки детритизации легкой воды необходимо использовать насадочные дистилляционные колонны разделения изотопов [14 – 17]. По этой причине пред-

ложенные для Фукусима заводы детритизации получили серьезный недостаток – весьма громоздкое оборудование. Это видно из презентаций [14,16]. Например, канадский проект детритизации вод Фукусима предусматривает в головной части процесса использовать 40 дистилляционных блоков, работающих параллельно. Каждый блок содержит две включенные последовательно колонны с насадками Зульцер из фосфористой меди. Диаметр рабочих каналов каждой из колонн ~ 1 м, высота колонн ~ 20 м (слайд 8 презентации [16]).

В связи с тритиевой проблемой Фукусима в ИБРАЭ РАН был проведен общетеоретический анализ дистилляционных колонн детритизации легкой или тяжелой воды. Рассматривались многоканальные колонны разделения изотопов – колонны Кюна [15,18]. Колонны Кюна могут иметь очень большую единичную производительность, и в них можно использовать не только насадки Зульцер, но также эффективные насыпные лабораторные насадки и различные регулярные насадки, например, плоскопараллельную листовую насадку. Анализ показал, что переход к колоннам Кюна позволяет снизить материалоемкость дистилляционных колонн детритизации в несколько раз. Однако излагаемые ниже простейшие аргументы убеждают, что даже такие совершенные аппараты, как колонны Кюна, мало полезны при решении тритиевой проблемы вод Фукусима.

Ректификационные колонны разделения изотопов удобно оценивать по удельной продуктивности g (g определяется как масса целевого компонента, снимаемого за единицу времени с единицы насадочного объема колонны). В колоннах канадского проекта или Радиевого Института используются промышленные насадки Зульцер. При детритизации легкой воды в колоннах с этими насадками достигается величина $g \cong 1$ г НТО / (с·м³). В колоннах Кюна с насадками Диксона этот показатель возрастает в 2 раза. Используя регулярные мелкие насадки, в колонне Кюна можно получить $g \geq 10$ г НТО/(с·м³). Очевидно, что подобные колонны дают серьезный выигрыш по материалоемкости и стоимости оборудования детритизации воды. В этом смысле колонны Кюна были бы полезными и эффективными аппаратами.

Однако завод детритизации вод Фукусима с колоннами Кюна практически не выигрывает по сравнению с основными вариантами, представленными в [14,16]. Последнее объясняется тем, что капитальные затраты имеют малый вес в общих расходах на детритизацию вод Фукусима. В силу специфики используемых технологий затраты на энергию и вспомогательные операции, повидимому, составляют от 80 до 90 % общих затрат на удаление трития из этих вод. Поэтому детритизация легкой воды неизбежно попадает в стоимостный диапазон ~ 1 долл/кг. Как следствие, детритизация вод Фукусима (рис. 1) в любом случае потребует затрат на уровне 1 млрд долл. Из-за затратности, громоздкого оборудования и других инженерных соображений оба проекта детритизации (канадский и Радиевого институтат) были отвергнуты и в настоящее время власти вынуждены обсуждать варианты слива аварийных вод Фукусима в океан [1].

На площадке Фукусима сложилась ситуация, близкая к катастрофе. Продолжается накопление аварийных вод [1]. Считается, что в случае землетрясения стальные сварные емкости с водой могут быть разрушены. Это приведет к повторному массовому загрязнению прибрежной полосы в районе Фукусима – Даичи опасными радионуклидами. Поэтому нужен поиск работоспособных способов ликвидации вод Фукусима. Ниже описывается простой вариант решения этой проблемы, основанный на использовании дистилляционных опреснительных установок.

2 Оптимальный вариант ликвидации вод Фукусима

На предварительном этапе максимальной программы (рис. 1) используются опреснительные установки. При этом исходные воды разбиваются на два продукта: 1 – большие объемы опресненной воды, не содержащей никаких радиоактивных нуклидов кроме трития; 2 – относительно компактный хлоридный отвал, аккумулирующий нелетучие опасные нуклиды.

Очевидно, что на этом этапе можно поставить две более простые задачи: 1 – удаление с площадки АЭС тритированной пресной воды в объемах $\sim 10^6 \text{ м}^3$; 2 – подготовка “компактных” активированных хлоридных отвалов к захоронению или длительному хранению. Решение второй задачи может быть отложено, поэтому далее обсуждается только проблема наработанной тритированной воды. Оказывается, что передача трития и нелетучих опасных нуклидов в разные технологические потоки кардинально упрощает исходную задачу. Обессоленная аварийная вода не содержит иной активности, кроме трития. Благодаря последнему обстоятельству появляются варианты ликвидации аварийных вод, не наносящие ущерба биосфере. Наиболее интересны два варианта.

Вариант 1. *Опресненная тритированная вода закачивается на суше в подземный водоносный горизонт (коллектор) с неподвижной водой, не имеющий подпитки поверхностными водами и выходов на поверхность.*

Закачанная вода хранится в течение 100 – 200 лет. После указанного срока содержание трития в законсервированной воде снизится на 2 – 4 порядка и не превысит норм, установленных в Японии для технических вод. Связь водоносного горизонта с поверхностью или ее отсутствие устанавливается достаточно просто тритиевым методом: горизонты с неподвижной, изолированной и потому древней водой не содержат трития [3]. Если подземный водный резервуар подпитывается поверхностными водами, то в нем находят тритий; его содержание определяется возрастом воды (отсчет от момента фильтрации с поверхности).

Этот вариант потенциально содержит несколько осложнений. Во – первых, тектоника Японских островов отличается большой сложностью, поэтому нужен поиск подходящих коллекторов в районе АЭС Фукусима и их тщательное изучение, включая сейсморазведку и бурение. Во-вторых, данное решение требует проведения нескольких нетривиальных операций и содержит: перегрузку тритированной воды из емкостей временного хранения в авто – или железнодорожные цистерны; транспортную операцию; повторную перегрузку в буферные емкости и собственно закачку тритированных вод в подземные коллекторы, выбранные на роль хранилищ. Наконец, землетрясения, характерные для Японских островов, способны нарушить изоляцию выбранного коллектора и привести к излиям тритированной воды на поверхность.

Вариант 2. *Тритированная вода сливается в глубинные горизонты океана; участок для слива выбирается с учетом последующих миграций трития в этой среде.*

Природный тритий поступает в океаны из атмосферы. В условиях Атлантического океана перемешивание трития в поверхностном водном слое толщиной 50 м занимает $\sim 1 - 2$ года; в промежуточном слое 50 – 160 м время перемешивания возрастает до 50 лет [3]. Концентрация трития в глубинных водах океанов ничтожна. Для условий Атлантики время вертикальной миграции изотопов (включая тритий) в глубинные воды определялось по ^{14}C и дало характерную цифру ~ 600 лет [3].

На участках дна океанов с придонными струйными холодными течениями содержание трития несколько выше, чем в глубинных водах. В средних широтах возраст вод в придонных холодных течениях (отсчет от момента опускания вод на дно в высоких широтах) достигает нескольких сот лет [3]. Таким образом для миграций трития в океанах характерны: 1 – крайне медленный обмен тритием между глубинными и поверхностными горизонтами; 2 – время перемешивания океанических вод за счет придонных течений измеряется сотнями лет. При закачке тритированной воды в глубинные или придонные слои океана к моменту выхода в поверхностные слои тритий практически полностью распадается. Слив в глубинные горизонты океанов, повидимому, представляет собою наиболее удачный вариант ликвидации опресненных вод, содержащих тритий.

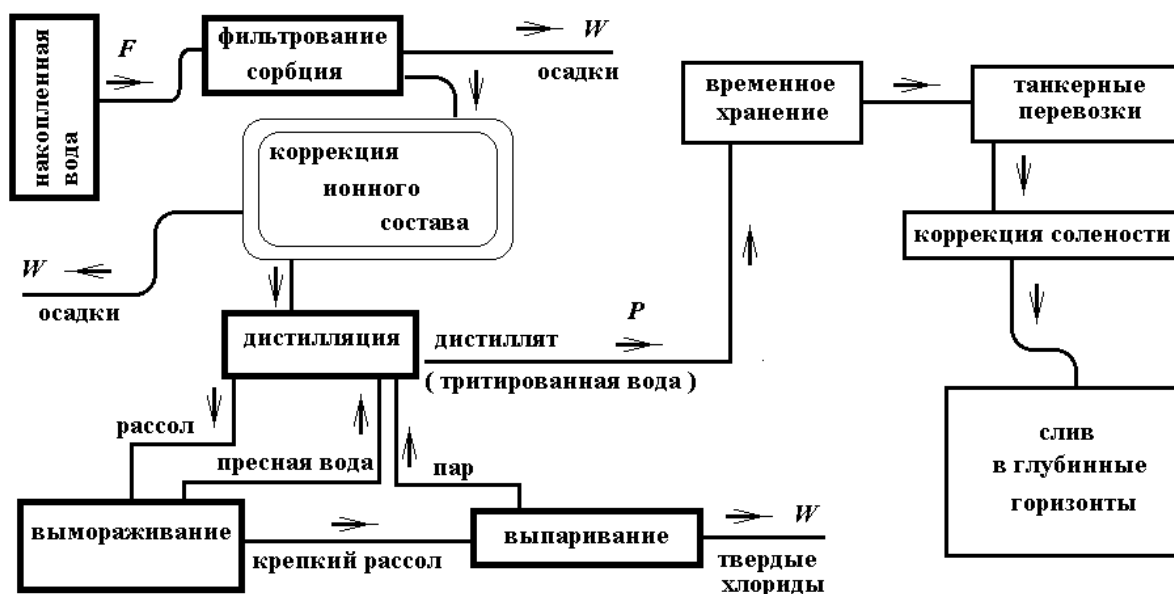


Рис. 2. Оптимальная программа ликвидации аварийных вод Фукусима.

Технологическая цепочка в оптимальном варианте (рис. 2) содержит:

- 1 – предварительную очистку и подготовку аварийных вод к дистилляции;
- 2 – опреснение кондиционированной воды в дистилляционных установках;
- 3 – перемещение обессоленной тритированной воды из береговых емкостей временного хранения в герметизированные цистерны танкера;
- 4 – перевозка танкером тритированной воды на выбранный участок океана; растворение в закачиваемой воде технических хлоридов и доведение ее плотности до некоторой нормированной величины, превышающей плотность океанической воды;
- 5 – закачка в глубинные горизонты (на глубины 500 – 1000 м или больше).

Обсуждаемый второй вариант привлекателен предсказуемостью миграций трития в океане. Кроме того, расходы на транспортные операции в данном случае минимальны, поскольку плечо перемещений тритированной воды на суше короткое – оно ограничено площадкой АЭС Фукусима, а морские танкерные перевозки весьма экономичны.

Следует сделать замечание по поводу повторного введения соли в опресненную воду. Получаемая на первом этапе тритированная вода представляет собою дистиллят. Его плотность на $\sim 20 \text{ г/дм}^3$ меньше, чем плотность морских вод, поэтому в океанической воде дистиллят всплы-

вает. Введение в обессоленную воду 50 – 100 г/дм³ хлоридов создает обратный эффект – слитая вода опускается в толще океанической воды. По справочным ценам на технические хлориды (~ 50 долл/т) расходы на техническую соль оцениваются суммой 2 – 3 млн. долл при объеме ликвидируемых вод 10⁶ т.

Для оптимизации процедуры слива необходимо провести численный расчет течений в затопленной струе воды высокой солености. Расчет позволит строго обосновать режим слива, рассчитать перемешивание сливаемых и вмещающих вод и подобрать свободные параметры задачи, дающие наилучшее начальное размещение тритированной воды по глубине. Выбор участка океана для слива тритированной воды рассмотрен в приложении 1.

3 Подготовка воды к дистилляции и процедура опреснения

Аварийные воды Фукусима имеют смешанное происхождение. Морская вода использовалась для охлаждения корпусов реакторов Фукусима – 1 и Фукусима – 2. Эта вода накапливалась в производственных помещениях. Далее ее откачивали в стальные емкости, собранные на площадке. В подземные этажи зданий натекали дождевые и грунтовые воды. По сути, воды Фукусима – это разбавленная океаническая вода, поэтому ионные пропорции в аварийных водах близки к соотношениям морской воды. В табл. 1 приведены существенные для дистилляционной опреснительной установки компоненты морской воды [7]. Жирным шрифтом выделены ионы, удаляемые или предположительно удаляемые при кондиционировании воды.

Таблица 1. Усредненный молярный и ионный состав океанической воды, моль/кг [7].

H ₂ O	Cl ⁻	Na ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	K ⁺	Sr ²⁺	F ⁻
53.6	0.546	0.469	0.0528	0.0283	0.0103	0.0102	0.000091	0.000068

Теоретически опреснение аварийных вод Фукусима можно проводить несколькими методами, но на практике выбор ограничен. Мембранные технологии опреснения отличает многооперационность [5]. Они требуют применения целого набора вспомогательных реагентов. При переработке аварийных вод это приведет к дополнительной наработке жидких активированных продуктов. Очевидно, что при опреснении вод Фукусима следует использовать простейший и весьма производительный метод дистилляции. При выборе дистилляционной установки необходимо учесть специфические условия и требования:

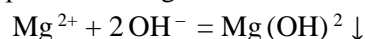
- 1 – программу ликвидации аварийных вод Фукусима следует завершить в течение 3 – 5 лет; ресурс установок опреснения определяется этим сроком;
- 2 – в течение всего ресурсного срока необходимо исключить техобслуживание установки, связанное с доступом к ее рабочим объемам;
- 3 – при подготовке воды к опреснению для удаления жесткости воды допустимо использовать нестандартные приемы и нестандартные дорогие реагенты.

3.1 Удаление жесткости воды

Фундаментальная проблема дистилляционных установок опреснения соленых и солоноватых вод – это отложения накипей на поверхностях нагрева. При опреснении морских вод опасны (в смысле образования накипей) ионы Mg²⁺, труднорастворимые карбонаты Mg, Ca, Fe и других металлов, а также пары ионов Ca²⁺ и SO₄²⁻ или Ca²⁺ и HCO₃⁻. Их наличие в исходной воде ве-

дет к появлению накипей. При идеальной подготовке к дистилляции следует удалить эти компоненты из исходной воды или нейтрализовать их.

Качественно проблему жесткости можно оценить по данным табл. 2, где приведены растворимости соединений, способных выпадать в осадки в дистилляционных установках. Данные табл. 2 относятся к 18 °С. Жирным шрифтом выделены опасные или технологически интересные компоненты. Выше отмечено, что при подготовке вод Фукусима к дистилляции стоимостные ограничения можно не учитывать. Это дает возможность радикальной замены ионов в растворе. Например, обработка растворов солей Mg щелочью выводит магний в осадок по реакции

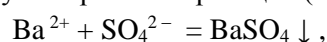


При избытке щелочи содержание Mg в растворе может быть снижено (после фильтрации раствора) до следовых количеств < 1 мг Mg /кг раствора. Добавление HCl переводит остаточный Mg(OH)₂ в хлоридную форму, устойчивую при нагреве или при выпаривании раствора до содержаний общих хлоридов ~ 200 г/кг раствора.

Таблица 2. Растворимости важнейших соединений (г безводной соли на 100 г воды) [8,9].

Анионы	Катионы					
	K ⁺	Na ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
OH ⁻	142.9	116.4	3.7	0.77	0.17	0.001
Cl ⁻	33.0	35.9	37.2	51.1	73.2	55.8
SO ₄ ²⁻	11.11	16.83	0.00023	0.011	0.2	35.4
CO ₃ ²⁻	108.0	19.39	0.00023	0.0011	0.0013	0.1
CrO ₄ ²⁻			0,00035			

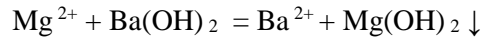
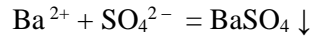
Сульфат кальция CaSO₄ имеет несколько гидратных (метастабильных) форм, определяющих сложное поведение CaSO₄ в водных растворах. Известны гипс CaSO₄·2H₂O, половинный и безводный ангидриты CaSO₄·1/2H₂O и CaSO₄. В интервале 20 – 100 °С растворимость гипса или ангидритов в воде снижается от ~ 2 – 3 г/кг до ~ 1 г/кг [8,9]. Это одна из причин, почему при подготовке аварийной воды к дистилляции из нее следует удалить либо Ca, либо ион SO₄²⁻, либо оба эти компонента. Простой способ – обработка раствора хлоридом бария BaCl₂ или пероксидом бария BaO₂. В первом случае протекает реакция (табл. 2)



причем сернокислые соли выводятся в осадок, а при избытке реагента в раствор вводится избыточный BaCl₂. В отличие от CaSO₄, растворимость сернокислого бария имеет нормальное температурное поведение. Табличная растворимость BaSO₄ в воде при 18⁰ С равна 2,3 мг/кг и примерно вдвое увеличивается в температурном интервале 18 – 100⁰ С [8].

Удаляя с помощью BaCl₂ ион SO₄²⁻ при нормальной температуре и проводя дистилляцию при 90 – 100⁰ С, при выпаривании можно в полтора – два раза повысить содержание солей в растворе, не опасаясь отложений остаточного BaSO₄ на поверхностях нагрева и кипения раствора. Однако при переработке вод Фукусима на дистиллят требуется десятикратное концентрирование (не менее), поэтому нужна более серьезная коррекция ионного состава воды на входе в установку.

Обработка растворов перекисью бария или Ba(OH)₂ более эффективна, так как в данном варианте протекают две реакции, выводящие в осадок сульфиды и магний в форме гидроксида (а также гидроксиды Fe и большой группы переходных металлов, включая актиноиды):



При избытке $\text{Ba}(\text{OH})_2$ содержание SO_4^{2-} и Mg^{2+} в отфильтрованном растворе доводится до следовых количеств ~ 1 мг/кг. При этом некоторая доля MgCl_2 замещается на BaCl_2 . Однако полученный раствор близок к насыщению: при выпаривании половины воды при 90–100 °С остаточный BaSO_4 начинает выпадать в осадок.

Как следует из табл. 2, этот эффект можно подавить. Достаточно удалить из раствора избыточный BaCl_2 , обрабатывая воду содой Na_2CO_3 , и далее (после фильтрации раствора) нейтрализовать карбонаты и гидрокарбонаты с помощью соляной кислоты. Теоретически изложенная процедура оставляет в воде малорастворимые компоненты в количествах, позволяющих проводить десятикратное (не менее) концентрирование растворов, не опасаясь образования накипей. При этом используется очевидное свойство хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов – устойчивость их растворов при нагревании и концентрировании до содержаний общих хлоридов ~ 200 г/кг. Схема подготовки аварийных вод к дистилляции показана на рис. 3.

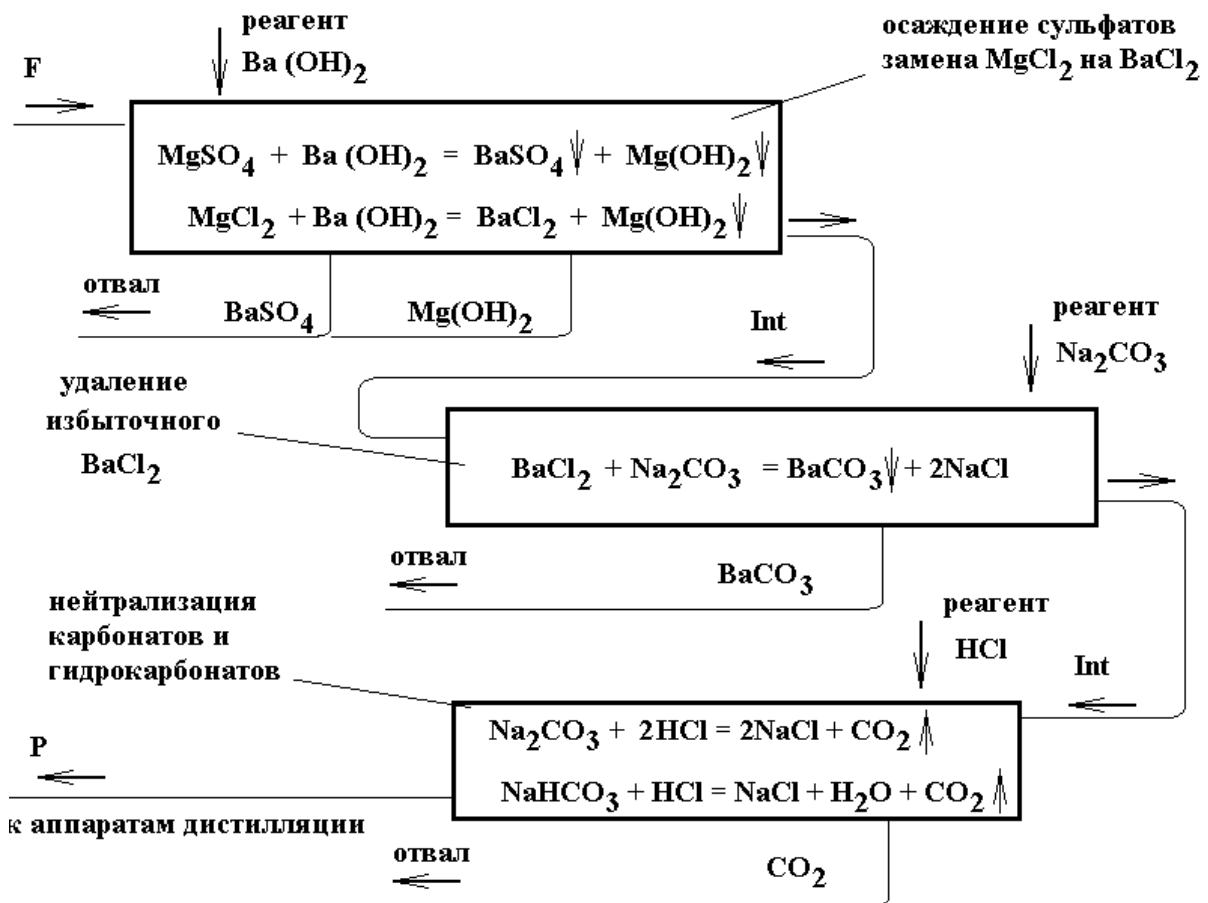


Рис. 3. Схема подготовки аварийных вод к дистилляции : F – исходная вода; Int – промежуточная вода; P – кондиционированная вода .

Аварийные воды Фукусима можно рассматривать как троекратно разбавленную морскую воду. Элементарные оценки с помощью табл. 1 показывают, что подготовка накопленных аварийных вод к опреснению по рассмотренной схеме потребует ~ 1000 тонн BaO_2 . Пероксид бария доступен и вполне обычен; например, значительные объемы соединений бария использу-

ются при производстве фейерверков. Справочные цены технических окислов и солей бария у китайских поставщиков колеблются от 200 долл/т для BaO_2 до ~ 700 долл/т для $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Таким образом, расходы на этот реагент, используемый для удаления сернокислых солей и, возможно, Mg из всего объема вод Фукусима, оцениваются суммой, кратной 1 млн. долл. В любом случае, это не превышает 0.1 % общих расходов на ликвидацию последствий аварии Фукусима.

3.2 Конструкция опреснительной установки

К установке опреснения аварийных вод Фукусима предъявляется очевидное требование – работа без техобслуживания в течение ресурсного срока порядка 3 – 5 лет. Проблемы дистилляционных опреснительных установок почти исключительно сводятся к отложениям малорастворимых соединений на поверхностях теплообмена и, особенно, в зоне кипения. Теплообменные элементы дистилляционных установок высокого уровня в настоящее время выполняются из сплавов титана [13], поэтому коррозия для подобных установок имеет малое значение. В разд. 3.1 была рассмотрена подготовка вод к дистилляции. Поскольку ограничения по стоимости реагентов или их токсичности отсутствуют, то можно весьма тщательно подготовить аварийные воды Фукусима к перегонке (рис. 2). Однако в силу разных причин (ошибки персонала и отклонения от номинальных рабочих параметров, следовые количества малорастворимых примесей, таких как фосфаты Ca, Sr, Ba и фториды CaF_2) накипи будут образовываться, хотя в малых количествах и после длительной работы установки.

Очевидно, что в ответственной установке, предназначенной для перегонки активированной воды, необходимо применить всю сумму мероприятий, направленных на предотвращение отложений (принцип резервирования систем безопасности). Подробное описание этих мероприятий имеется в специальной литературе. Считается, что выпадение накипей в опреснительных дистилляционных установках проходит по цепочке состояний: раствор \rightarrow пересыщенный раствор \rightarrow метастабильные коллоидные системы \rightarrow твердые накипи [11]. Если исключить пересыщение растворов в слоях, граничащих с поверхностями нагрева, то образование накипи становится маловероятным.

Используемые приемы борьбы с накипью разнообразны и зависят от типа опресняемой воды. В установках обычного уровня вынужденно применяют периодическую обработку накипей кислотами и механическое удаление отложений. В продвинутых установках учитывают физику системы. Например, в опреснителях при Шевченковской АЭС в воду вводили инертную меловую добавку; ее частицы служили затравочными центрами кристаллизации [12]. Подобные приемы снижают интенсивность образования накипей, увеличивают время работы между остановками на очистку и сокращают потребность в техобслуживании [4,12]. К числу конструктивных мероприятий относится разнесение зон нагрева воды и кипения. В этом случае используют вертикальные трубчатые нагревательные элементы, так что зона кипения (и объемы с пересыщенными растворами) формируется над трубками (рис. 3). Как показал опыт, в конструкции рис. 3 накипи образуются только на верхних участках трубок.

Практика показала, что воды ряда типов не дают накипи после обработки постоянным магнитным полем [11]. В последнее время некоторые воды готовят к дистилляции, обрабатывая их осциллирующим магнитным полем. Используются импульсы осциллирующего магнитного поля с частотой колебаний $\sim 100 - 200$ кГц и убывающей амплитудой поля внутри импульса [13]. В установках опреснения морских вод с титановыми нагревательными элементами этот

прием полностью блокировал образование новых отложений и, более того, привел к удалению старых накипей [13]. Удовлетворительного объяснения этому эффекту в литературе нет. Возможно, осциллирующее магнитное поле, вызывая размагничивание присутствующих в технических водах магнитных коллоидных частиц, содержащих ионы Fe [11], приводит к быстрому “каталитическому” старению коллоидной системы и активирует коллоидные частицы как центры кристаллизации.

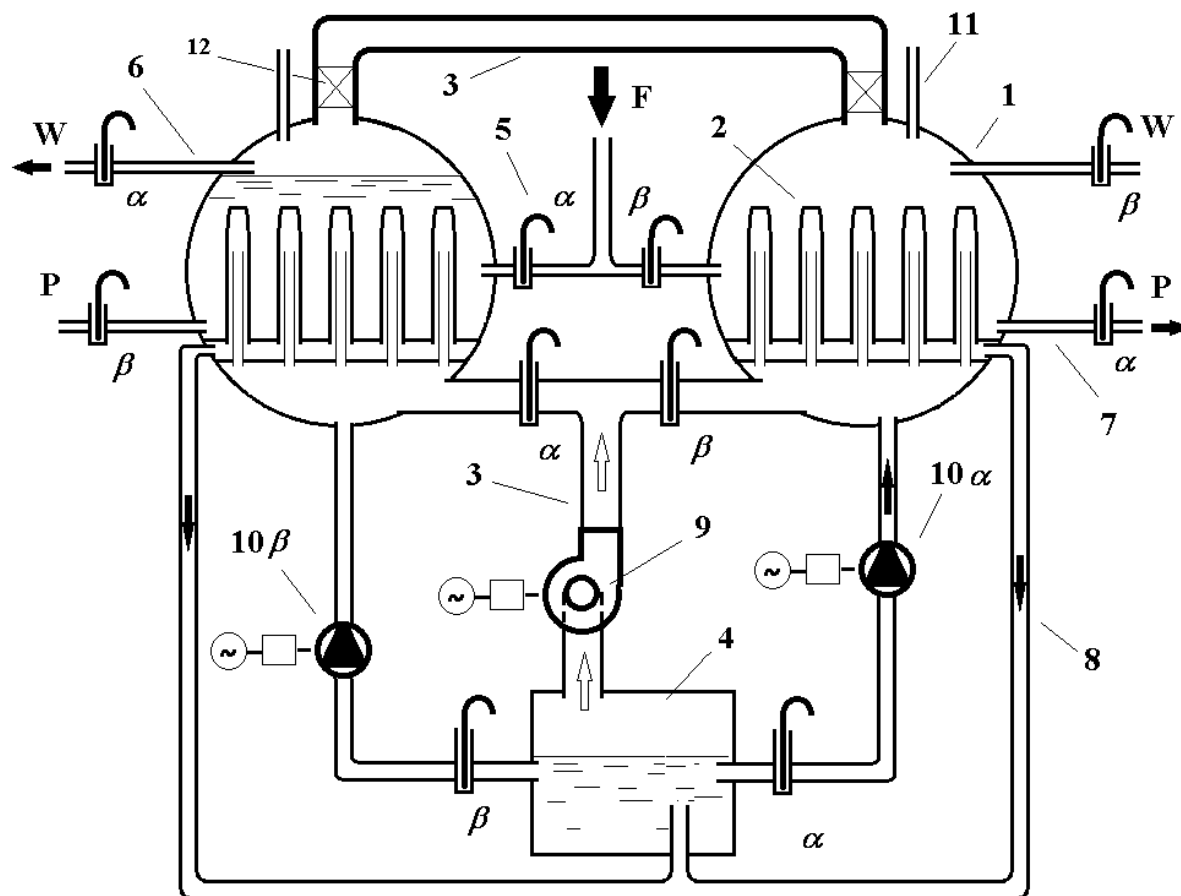


Рис. 4. Схема дистиллятора с симметричными камерами испарения и конденсации. 1 – камеры испарения/конденсации; 2 – теплообменный элемент; 3 – паропровод; 4 – испарительная камера контура теплоносителя; 5 – затвор; 6 – трубка выпуска рассола; 7 – выпуск продуктивного конденсата; 8 – магистраль возврата теплоносителя; 9 – парокomppressor; 10α и 10β – магистральные насосы, работающие, соответственно, в первом и втором такте; 11 – трубка вакуумной системы; 12 – сепаратор пара. F – подача исходной воды; P – выпуск продуктивного дистиллята; W – удаление отвального рассола. Символы α и β указывают затворы, открытые в первом и втором такте рабочего цикла, соответственно.

При опреснении вод Фукусима следует использовать все известные приемы подавления накипей. Чтобы повысить устойчивость процесса, можно также использовать симметричный двухкамерный опреснитель (рис. 4), работающий по двухтактному циклу. В установке используется два теплоносителя – пар, получаемый в испарителе 4, и вода, охлаждаемая в том же испарителе 4 за счет откачки пара.

Работа установки ясна из рис. 4. Парокомпрессор 9 работает в непрерывном режиме. Он квазиadiaбатически сжимает пар, образующийся в испарителе 4, и прокачивает его по паровым магистралям. В течении первого такта затворы α открыты, затворы β закрыты, работает насос 10α и остановлен насос 10β . При этом элементы 2 левой камеры 1 обогреваются паром, а элементы 2 правой камеры охлаждаются водой, подаваемой насосом 10α из испарителя 4. Таким образом, левая камера работает на испарение исходной воды (и концентрирование солей), тогда как на трубках 2 правой камеры проходит конденсация пара, приходящего из левой камеры. В течение второго такта открыты затворы β , затворы α закрыты и включен насос 10β . При этом правая камера работает на испарение исходной воды и концентрирование солей, а в левой камере проходит конденсация пара.

Дистиллированная холодная и нагретая вода служит специфическим коррозионным агентам: она вызывает (медленную) коррозию даже у сталей типа Cr17Ni10. Очевидно, образующийся на элементах 2 конденсат способен растворять отложения. Чтобы активировать растворение, можно периодически подавать в пар, перетекающий между рабочими камерами 1, газообразные реагенты, например, пары двуокиси азота, пары азотной кислоты или пары карбоновых кислот. В данной схеме элементы 2 следует выполнять из сплавов титана или (как компромисс) из высокохромистых сталей, легированных Mo или W. Теоретически при тщательной подготовке ионного состава воды в схеме с двухкамерной дистилляцией полностью исключается проблема накипей. Проблема коррозии решается за счет изготовления теплообменных элементов 2 из сплавов титана [13].

6. Обсуждение

Изложенные материалы показывают, что имеется простое и экономное решение тритиевой проблемы Фукусима. Оно состоит в отказе от ненужной детритизации аварийных вод. Детритизация заменяется опреснением аварийных вод в дистилляционной установке. Проводится тщательная подготовка воды к дистилляции, состоящая в радикальном удалении ионов, образующих накипи. Перегонка аварийных вод, возможно, проводится дважды. Дистилляция отделяет нелетучие опасные компоненты (Cs, Sr, актиноиды) от основной массы воды и выводит их в хлоридные отвалы, тогда как тритий остается в дистилляте. В работе предложено (как дополнение к известным приемам борьбы с накипями) использовать для перегонки аварийных вод Фукусима двухкамерный симметричный дистиллятор, теоретически решающий проблему накипей. Чтобы подтвердить эффективность этого решения, следует исследовать растворение осадков различных типов при конденсации паров воды на поверхностях, покрытых накипями. По результатам этих испытаний можно “конструировать” ионный состав кондиционированной воды.

Ликвидация опресненных вод, если они содержат только тритий, не составляет большой проблемы. В рассмотренной технологии по настоящему серьезные проблемы вод Фукусима перекладываются на хлоридные отвалы, содержащие Cs, Sr, актиноиды и другие опасные компоненты. Однако отвалы относительно компактны, а связанные с ними задачи имеют статус отложенных проблем.

Дистилляционные установки при разумных размерах и стоимости имеют нужную производительность 500 – 1000 т/сутки (см. прил. 2, табл. 4). При приемлемых затратах можно провести почти идеальную подготовку аварийных вод к дистилляции. Изложенная схема позволила

бы ликвидировать аварийные воды Фукусима в течение 3 – 5 лет, временно оставляя на площадке АЭС относительно компактные хлоридные отвалы. Рассмотренная технология исключает выведение в окружающую среду опасных нуклидов – Cs, Sr или актиноидов.

Приложение 1. Выбор участка Тихого океана для слива тритированной воды

При выборе места в океане для слива тритированной воды следует учесть последующую миграцию трития. Горизонтальная и вертикальная миграция изотопов в океанах наиболее интенсивна в области океанических течений и в зонах апвеллинга и даунвеллинга. По океаническим течениям имеется большая специальная литература. Один из последних обзоров эмпирических данных по поверхностным и подповерхностным океаническим течениям доступен в [2].

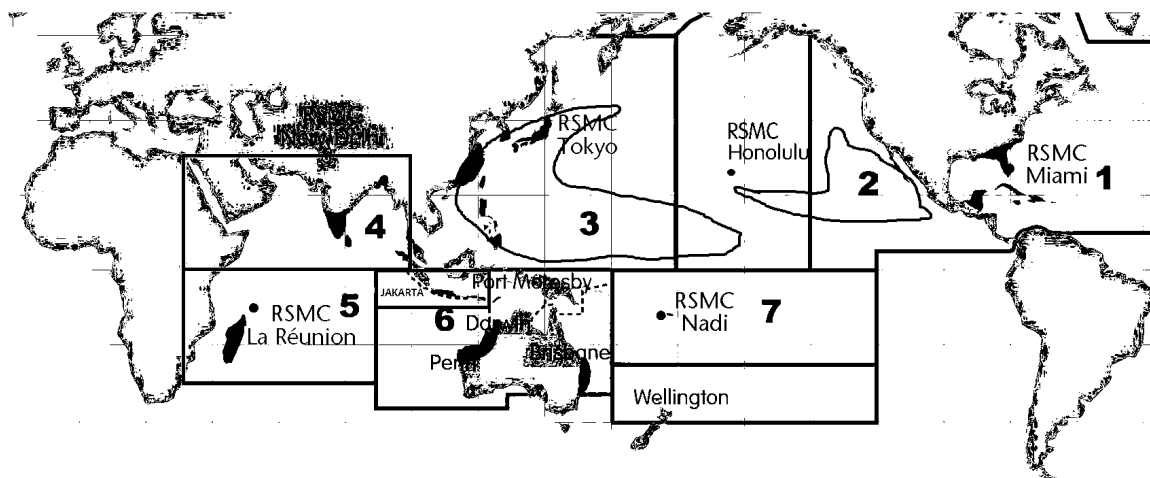


Рис. 5. Бассейны тропических циклонов (номера 1–7) [6]. Контурами выделены Северо-западный тихоокеанский (№ 3) и Северо-восточный тихоокеанский бассейны (№ 2).

Данные наблюдений показывают, что вертикальное перемешивание в океанах незначительно в областях, удаленных от больших течений. Но даже в области больших течений оно сильно затруднено начиная уже с глубин 200 – 300 м [2,3]. В Тихом океане к северу от экватора имеется обширная зона в виде полосы, привязанной к $\sim 30^{\circ}$ северной широты. Здесь выявлены медленные поверхностные течения (масштаб измеренных скоростей ~ 1 см/с) [2]. Эта зона удалена от системы Экваториальных течений и течения Курошиво. Практически интересны участки обсуждаемой зоны, расположенные за пределами т. н. Северо-западного и Северо-восточного бассейнов тропических циклонов (рис. 5). Между этими бассейнами лежат спокойные воды. Они отстоят на $\sim 1000 - 2000$ км от АЭС Фукусима – Даичи. По условиям морских перевозок это незначительное расстояние. Повидимому, именно здесь следует выбирать участки Тихого океана с самой медленной вертикальной и горизонтальной миграцией растворенных изотопных компонентов.

Данные по придонным течениям менее подробны. Практический интерес могут иметь придонные меридиальные течения, пролегающие севернее экватора в Западной части Тихого океана. Они зарождаются у побережья Антарктиды, в целом сдвинуты к Азиатскому побережью Тихого океана и заканчиваются в его северной части – очевидно, в нескольких зонах апвеллинга. Они имеют ответвления в виде серии придонных широтных течений, направленных к Американскому материку.

Предварительный вывод состоит в том, что в Тихом океане на доступном расстоянии от площадки АЭС Фукусима – Даичи имеется обширный район, удаленный от больших поверхностных течений и подходящий по погодным условиям (по крайней мере сезонно) для танкерных перевозок и закачки тритированных вод в глубинные или придонные горизонты (рис. 5). За время вертикальной миграции трития от глубинных горизонтов к поверхности или за время переноса к зонам апвеллинга, измеряемое сотнями лет, произойдет не только разбавление тритированной воды, но также распад трития.

Приложение 2. Характеристики серийных дистилляционных аппаратов.

Для справок ниже приведена табл. 4, содержащая характеристики дистилляционных аппаратов опреснения соленых/солончатых вод Каскад 1 – Каскад 50; (данные с сайта <http://fifpk.ru>; файл <http://промкаталог.рф/ProtectedDocuments/1460824.pdf>). Приведены важнейшие параметры: содержание солей в дистилляте, энергоемкость процесса, размеры установок, доля исходной воды, преобразуемой в дистиллят, ресурс и т.д..

Таблица 4. Характеристики каскадных установок дистилляции с тепловым насосом [4].

Индекс установки ⇨ Параметр ⇩	Каскад 1	Каскад 5	Каскад 10	Каскад 20	Каскад 50
Выработка дистиллята, м ³ /час, (не менее)	1	5	10	20	50
Потребляемая электрическая мощность, кВт	15	45	83	160	430
Коэффициент преобразования исходной воды в дистиллят	0.5 – 0.7	0.5 – 0.7	0.5 – 0.7	0.5 – 0.7	0.5 – 0.7
Удельная энергоемкость, кВт-час/ 1000 кг дистиллята	10	9.0	8.5	8.0	7.5
Соленость исходной воды, г/кг, (не более)	45	45	45	45	45
Содержание соли в дистилляте, г/кг (не более)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Ресурс, годы	15	25	25	25	25
Продолжительность работы, часов в год	8400	8400	8400	8400	8400
Время на техобслуживание, часов/год (не более)	360	360	360	360	360
Размеры производственного помещения, м (не более)	2,5 X3,0 X6,0	-	-	-	~ 30 X30 X6,0

7 Литература

1. Fukushima`s radioactive water grows by 150 tons a day and Japan does not know what to do with it. (<http://strangesounds.org/2017/11/fukushima-radioactive-water-grows-by-150-tons-a-day-japan-worried.html>)
2. Бондаренко А.Л. Крупномасштабные течения и долгопериодные волны Мирового океана. LAMBERT Academic Publishing, 212 с. 2012 г. (http://meteoweb.ru/articles/mono_bondarenko.pdf)
3. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. – 2-е изд. М: Изд-во МГУ, 2000.
4. Дистилляционная установка “Каскад”. (<http://www.salut.ru/ViewTopic.php?Id=644>)

5. Установки обратного осмоса (проспект производителя). (http://agbor-engineering.com/files/agbor_ru/Sea_osmos_rus%202015_web.pdf)
6. Определение понятия “бассейн тропических циклонов ” см. :
(https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B0%D1%81%D1%81%D0%B5%D0%B9%D0%BD%D1%8B_%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BF%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B8%D1%85_%D1%86%D0%B8%D0%BA%D0%BB%D0%BE%D0%BD%D0%BE%D0%B2)
7. Попов Н.И., Федоров К.Н., Ширшова П.П. Морская вода. Справочное руководство. Ред. А. С. Монин. М.: “НАУКА”, 1979 г.
8. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. 6 – е изд. М.: “Химия”, 1989 г.
9. Справочник химика. 2 - е изд. Т. 3. М. – Л.: “Химия”, 1965 г.
10. Кулагин В.А., Кулагина Т.А., Матюшенко А.И. Переработка отработавшего ядерного топлива и обращение с радиоактивными отходами. // Journal of Siberian federal University. Engeneering & Technologies. 2 (6), p. 121 – 149. (2013). (<http://elib.sfu-kras.ru/handle/2311/9696>)
11. Мартынова О.И., Гусев Б.Т., Леонтьев Е.А. К вопросу о влиянии магнитного поля на водные растворы солей. // УФН т. 98, вып. 1, (1969), с.195 – 199.
12. Мартынова О.И., Копылов А.С., Кашинский В.И., Очков В.Ф. Расчет противонакипной эффективности затравочных кристаллов в теплоэнергетических установках.
(http://twt.mpei.ac.ru/ОСНКОВ/МО/art_5_М_К_К_О.htm)
13. Hydropath Marine (проспект производителя).
(<http://cord.su/files/Hydropath/HydropathMarineRUS.pdf>)
14. А.И. Костылев. Технологии детритизации ЖРО. /АО “Радиевый институт им. В.Г. Хлопина” (<http://docplayer.ru/30058119-Tehnologii-detritizacii-zhro-tehnicheskie-i-ekonomicheskie-harakteristiki-processa-ochistki-vody-ot-tritiya.html>)
15. Anthony Busigin. Comparision of water – hydrogen catalytic exchange processes versus water distillation for water detritiation. / Tritium Focus Group Meeting, April 22 – 24, 2014, Aiken, SC.
(<https://energy.gov/sites/prod/files/2015/09/f26/13%20-%20Anthony%20Busigin%20-%20Mass%20Transfer%20Model%20Liquid%20Phase%20Catalytic%20Exchange%20Column%20Simulation.pdf>)
16. A. Busigin, Ph.D., P. Eng. And P. Mason, Ph. Eng. Fukushima Light Water Detritiation System. Water Distillation Option. 34-th tritium Focus Group Meeting. Sept. 23 – 25, 2014. INL, Idaho Falls, Idaho.
(<https://www.energy.gov/sites/prod/files/2015/07/f24/Fukushima%20Light%20Water%20Detritiation%20System.pdf>)
17. Kriston Brooks, Gary Sevigny, Ed Love. Review and Evaluation of Water Detritiation Technologies for Watts Bar Primary Cooling Water. PNNL, may 10, 2017.
(<https://www.energy.gov/sites/prod/files/2017/06/f34/May%2010%20-%20Brooks-Review%20of%20Water%20Detritiation%20Technologies.pdf>)
18. А.В. Лизунов, А.А. Солодов. Метод получения изотопа азота ¹⁵N. Препринт ИБРАЭ № ИБРАЕ – 2015 – 04. М., ИБРАЭ РАН, 2015. (<http://www.ibrae.ac.ru/docs/109/2015i04.pdf>)