

# **КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ. ПРОЦЕСС РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРАТА АММОНИЯ**

И.Н. Звонков, А.П. Хомяков

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург*

## **Введение**

На объектах ядерного топливного цикла образуются радиоактивные отходы (РАО) различного физико-химического состава. С целью снижения общего объема и уменьшения вероятности попадания радионуклидов в окружающую среду их подвергают кондиционированию различными методами.

В общем случае, жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) на первом этапе концентрируются с отгонкой относительно чистого растворителя. На втором этапе полученный концентрат вместе с содержащимися в нем радионуклидами включается в устойчивую твердую матрицу и захоранивается.

Наиболее распространенным методом концентрирования является упаривание. Для конечного отверждения концентрата используются методы цементирования и остекловывания.

При этом количество цементного камня (или стекла), подлежащего захоронению, пропорционально количеству включаемых в него сухих остатков, в основном солей и оксидов металлов.

## **1. Обоснование эффективности**

В номенклатуре среднеактивных ЖРО, образующихся при переработке отработанного ядерного топлива, присутствуют растворы со значительным содержанием соли нитрата аммония, а также азотнокислые и щелочные растворы. При совместном концентрировании этих продуктов образуется раствор, содержащий примерно равные количества нитрата аммония и нитрата натрия, а также избыток азотной кислоты.

Известно, что присутствие нитрата аммония в цементной матрице существенно снижает её химическую стойкость, повышает скорость выщелачивания радионуклидов с поверхности цементного камня.

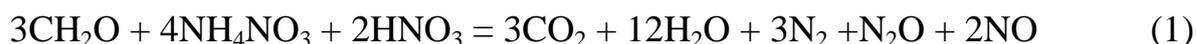
В целях повышения экологичности и сокращения объема захораниваемых твердых отходов предложен метод бессолевого разложения нитрата аммония с образованием газообразных продуктов реакции. Эффект от внедрения этой операции в технологию кондиционирования ЖРО показан в таблице.

Таблица. Сравнение технологий кондиционирования ЖРО

Характеристика	Консервативная двухэтапная технология	Технология с операцией разложения нитрата аммония
Объем партии ЖРО	100 м <sup>3</sup>	100 м <sup>3</sup>
Концентрация солей начальная	NaNO <sub>3</sub> – 2,5 г/л NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> – 2,0 г/л	NaNO <sub>3</sub> – 2,5 г/л NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> – 2,0 г/л
Концентрация солей перед отверждением (предельно допустимая)	NaNO <sub>3</sub> – 139 г/л NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> – 111 г/л	NaNO <sub>3</sub> – 250 г/л <del>NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> – 200 г/л</del>
Объем упаренных ЖРО	1,8 м <sup>3</sup>	1,0 м <sup>3</sup>
Объем полученного цементного камня	4,5 м <sup>3</sup>	2,5 м <sup>3</sup>

## 2. Физическая сущность процесса

Разложение нитрата аммония в кислой среде с участием формальдегида протекает по реакции (1)



Для запуска реакции необходима повышенная температура, более 60 °С. При этом сама реакция является экзотермической: при разрушении 1 моля NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> выделяется 583 кДж теплоты, чего достаточно для образования 0,25 кг водяного пара. Таким образом, после начала реакции раствор быстро доходит до температуры кипения и начинает испаряться. Возникает необходимость обеспечения теплоотвода от реагирующего раствора или конденсации паров из отходящей парогазовой смеси с возвращением конденсата в раствор.

Помимо полезной реакции (1), возможно протекание паразитных реакций взаимодействия формальдегида с азотной кислотой без участия нитрата аммония,

что приводит к увеличению расхода реагентов по сравнению с теоретически рассчитанным по стехиометрическим коэффициентам.

В результате протекания основной (1) и паразитных реакций из раствора постоянно выделяется смесь неконденсирующихся газов переменного состава, в том числе окислов азота, которые необходимо нейтрализовывать перед сбросом газового потока в атмосферу.

Лабораторные исследования показали, что реакция, запущенная в свободных условиях, полностью протекает в течение часа, и при этом 30% всего выделенного газа приходится на первые 10 минут рабочего периода. То есть, имеет место пик газовой выделенности, шестикратно превосходящий среднее по процессу значение.

Очевидно, что интенсивность газовой выделенности пропорциональна скорости протекания реакции, а также интенсивности тепло- и парообразования. Кинетика реакции, в свою очередь, зависит от температуры, концентрации каждого из реагирующих веществ и других факторов.

Для организации процесса в промышленном масштабе необходимо минимизировать пиковые нагрузки на оборудование, получить стабильные во времени показатели процесса. Таким образом, стоит задача управления скоростью реакции, увеличения временного интервала протекания процесса.

### **3. Аппаратурно-технологическое оформление**

В опытно-промышленных условиях процесс разложения нитрата аммония организуется следующим образом.

Раствор нитрата аммония загружается в бак-реактор. В бак-реактор подается сжатый воздух для перемешивания и необходимое количество азотной кислоты. Бак-реактор снабжен змеевиком, в который подается конденсат греющего пара для нагрева раствора до температуры 80-90 °С. Затем начинается дозирование формалина, представляющего собой водно-спиртовой раствор формальдегида.

При начале реакции разрушения нитрата аммония подача теплоносителя в змеевик бака-реактора прекращается. Образующиеся в результате реакции окислы

азота, инертные газы и пар направляются в конденсатор, где конденсируются пары воды и кислоты и происходит охлаждение неконденсирующихся газов. Кислый конденсат возвращается в бак-реактор, а осушенные и охлажденные неконденсирующиеся газы поступают в барботажную колонну, где доокисляются и улавливаются окислы азота.

Очищенный газовый поток направляется в технологическую сдувку, прореагировавший раствор из бака-реактора передается на отверждение.

#### **4. Экспериментальная часть**

Опытный стенд для исследования процесса разложения нитрата аммония в настоящее время монтируется на площадке ОАО «СвердНИИХиммаш», проведение исследований запланировано на лето-осень 2011 года. Целью исследований является установление возможностей управления кинетикой протекания реакции и выбор оптимальных параметров технологического процесса.

В сетке экспериментов заложено следующее:

- концентрация нитрата аммония в модельных растворах варьируется от 2 до 8 моль/л;
- расходный коэффициент азотной кислоты варьируется от 0,6 до 2,0 моль кислоты на 1 моль нитрата аммония;
- расход и скорость дозирования формалина предполагается устанавливать таким образом, чтобы обеспечивать различное время протекания реакции в пределах от одного до шести часов. При этом режим дозирования формалина должен обеспечивать возможно более полное сглаживание начального пика газо- и тепловыделения.

Также в ходе экспериментов будет исследована эффективность колонны улавливания окислов азота в зависимости от нагрузки на нее, установлен оптимальный режим перемешивания раствора барботажем.