

**Л.И. Руденко<sup>1</sup>, В.Е. Хан<sup>2</sup>, В.И. Кашковский<sup>1</sup>, О.В. Джужа<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев

<sup>2</sup> Институт проблем безопасности атомных электростанций НАН Украины, Чернобыль

## **ОЧИСТКА ТРАПНЫХ ВОД И КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И УРАНА НА ЧЕРНОБЫЛЬСКОЙ АТОМНОЙ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ**



*Статья посвящена изучению очистки трапных вод и кубовых остатков от органических (полимерных) соединений, трансурановых элементов и урана. Предложен способ предварительной очистки с использованием коагулянта-флокулянта типа «Сизол», каталитического окисления пероксидом водорода и ультрафильтрации. Указанный способ предотвращает закоксовывание выпарных аппаратов пылеподавателем и другими органическими веществами, которые вулканизируются при нагревании. За счет удаления альфа-излучающих радионуклидов повышается уровень безопасности на атомной электростанции.*

*Ключевые слова:* трапные воды, кубовые остатки, Чернобыльская атомная электростанция, органические соединения, трансурановые элементы, уран.

Проблема обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) весьма актуальна для Чернобыльской АЭС. В соответствии с «Объединенной конвенцией о безопасности обращения с отработавшим топливом и безопасности обращения с радиоактивными отходами» на ЧАЭС ведутся работы по оптимизации схемы переработки ЖРО. При содействии Международного агентства по атомной энергетике (МАГАТЭ) создана пилотная установка, с помощью которой должна быть решена задача предварительной очистки ЖРО от органических полимерных соединений и трансурановых элементов (ТУЭ) для последующей их переработки на существующем оборудовании химического цеха ЧАЭС или на строящемся заводе по переработке ЖРО. В настоящее

время на ЧАЭС накоплено свыше 20 000 м<sup>3</sup> остатков ЖРО. Концентраторы-доупариватели в химическом цеху и на заводе по переработке ЖРО имеют разную конструкцию. Так, если в химическом цеху можно произвести ремонт доупаривателей, очистив их внутренние поверхности от вулканизованных полимерных отложений, то на строящемся заводе аналогичный ремонт доупаривателей выполнить нельзя из-за их конструктивных особенностей. Подобный ремонт может привести к остановке технологического процесса.

Взаимодействие вод техногенного и природного происхождения с топливосодержащими материалами на объекте «Укрытие» Чернобыльской АЭС приводит к образованию радиоактивных вод. Объект «Укрытие» — это комплекс защитных сооружений разрушенного техногенной аварией и законсервированного 4-го энергоблока ЧАЭС.

В водах объекта «Укрытие» находятся гамма-, бета- и альфа-излучатели — Pu, Am, Cm, U и другие радионуклиды. Помимо этого в их состав входят компоненты применяемой на объекте «Укрытие» эмульсии пылеподавителя, а именно: полимерное соединение силасинакрилатное связующее, неионогенное поверхностно-активное вещество ОП-7, глицерин, щавелевая, олеиновая и оксиэтилендифосфоновая кислоты, этиловый спирт. Эти радиоактивные воды попадают в систему спецканализации главного корпуса блока № 3, где смешиваются с трапной водой и далее, по мере ее накопления, транспортируются для глубокого упаривания на технологическое оборудование ЧАЭС. Концентрация органических соединений в этих водах равна 0,4–0,6 г/дм<sup>3</sup>, а величина бихроматного окисления (ХПК — показатель химического потребления кислорода) достигает 2000–3500 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Для последующей переработки ЖРО методом упаривания необходимо снижение содержания в радиоактивных водах количества органических веществ до ХПК ≤ 200 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> и объемной активности альфа-излучателей до уровня ≤ 370 Бк/дм<sup>3</sup>.

В мировой практике нет необходимого опыта очистки ЖРО, образовавшихся в результате техногенной ядерной аварии. Известен способ окислительной очистки кубовых остатков ЖРО на Ленинградской АЭС перекисью водорода и перманганатом калия с целью уменьшения содержания органических соединений [1]. Для снижения активности радионуклидов <sup>134</sup>Cs, <sup>137</sup>Cs и <sup>60</sup>Co используется ферроцианидный сорбент. Для более сложных систем, в которых присутствуют большое количество различных органических (полимерных) соединений и значительное содержание альфа-излучающих нуклидов, отсутствуют данные по эффективному методу снижения содержания органических веществ и ТУЭ.

В рамках работ по обращению с ЖРО проведен ряд исследований, показавших перспективность применения методов коагуляции, ка-

талитического окисления пероксидом водорода и мембранной технологии для очистки от органических соединений и радионуклидов. Достоинствами метода коагуляции являются: 1) невысокая стоимость очистки; 2) простота используемого оборудования; 3) возможность удаления органических веществ и радионуклидов в ионной и коллоидных фазах; 4) возможность переработки засоленных отходов [2].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения активности гамма-излучающих нуклидов <sup>137</sup>Cs и <sup>241</sup>Am выполняли на гамма-спектрометрическом комплексе, состоящем из полупроводникового детектора GL2020R из сверхчистого германия фирмы CANBERRA с разрешением 0,57 кэВ для энергии гамма-квантов 122 кэВ (гамма-линии <sup>57</sup>Co) и 16 000 — канального амплитудного анализатора импульсов CANBERRA. Измерительный диапазон охватывает интервал от 10 до 1400 кэВ. Детектор имеет бериллиевое окно толщиной 500 мкм. Минимально измеряемая активность для геометрии измерений на гамма-линии 59 кэВ <sup>241</sup>Am равна 0,03 Бк/пробу, а для <sup>137</sup>Cs (661,6 кэВ) — 0,4 Бк/пробу. Обработку аппаратных спектров производили с использованием программы GENIE-2000 по алгоритмам, заложенным в программе.

Выделение <sup>90</sup>Sr проводили экстракционно-хроматографическим методом. В качестве носителя использовали порошок фторопласта-4, импрегнированный раствором 0,4 моль/дм<sup>3</sup> эфира дициклогексил-18-краун-6 в хлороформе. Химический выход стронция составлял 90–95 %. Измерения активности <sup>90</sup>Sr выполнялись с помощью бета-радиометра РУБ-01П, в состав которого входят измерительное устройство УИ-38П1 в комплекте с блоком детектирования БДЖБ-06П1. Минимально измеряемая активность <sup>90</sup>Sr за время экспозиции 1800 с — 0,7 Бк (для плоской пробы). Погрешность измерения активности стронция равна ± 25 % при P = 0,95.

Уран, плутоний и америций определяли альфа-спектрометрическим методом после их ионо-

обменного выделения [3]. Концентрирование и разделение U и Pu производили на анионите АВ-17-8 в Cl<sup>-</sup>-форме из 9 моль/дм<sup>3</sup> HCl. Очистку Am и Cm осуществляли ступенчатым элюированием с катионообменной колонки (КУ-2-8 в NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-форме) α-оксиизомаляной кислотой с рН = 4,75. Для определения химического выхода урана, плутония и америция вносили метки <sup>232</sup>U, <sup>242</sup>Pu и <sup>243</sup>Am. Альфа-спектрометрические измерения выполнялись на восьмиканальном альфа-спектрометре фирмы EG&G ORTEC OСТЕТЕ РС с полупроводниковыми кремниевыми детекторами серии ВU-017-450-100 ULTRA с эффективностью регистрации 25 % при расстоянии от источника 12 мм. Собственный фон для энергий выше 3 МэВ — не более 1 имп./ч.

Массовую концентрацию урана в воде также устанавливали фотометрическим методом в виде комплекса уранила с арсеназо III [4].

Содержание органических (полимерных) веществ в исходном растворе и фильтрате определяли методом бихроматной окисляемости [5].

#### **ОЧИСТКА ТРАПНЫХ ВОД ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И УРАНА**

Препараты группы «Сизол» (далее сизол) являются высокоэффективными алюмокремнийсодержащими реагентами, обеспечивающими по сравнению с другими известными коагулянтами более глубокую очистку за счет более полного хлопьеобразования при значительно высшей скорости его протекания [6]. Коагулянты представляют собой соединения, способные гидролизаться в воде с образованием различных структур, обладающих высокими адсорбционными свойствами. Коллоидные частицы загрязнений, сталкиваясь с хлопьями гидролизованного коагулянта, адсорбируются ими или же механически захватываются рыхлыми агрегатами хлопьев и вместе с ними выпадают в осадок. На поверхности хлопьев, наряду с адгезией коллоидных частиц,

может происходить молекулярная адсорбция органических примесей, а также хемосорбция загрязнений. Полнота и скорость осветления воды зависят как от свойств коагулянта, так и от свойства загрязняющих веществ.

Рассматриваемые препараты интенсифицируют разделение суспензий на твердую и жидкую фазы, улучшают процессы фильтрации или седиментации.

При введении реагента сизол в очищаемую воду из-за его разбавления создаются условия для повышения рН и образования коллоидного гидроксида алюминия, обладающего огромной активной поверхностью. Частицы, загрязняющие воду, адсорбируются на этой поверхности, выпадая в осадок. Частицы золя кремниевой кислоты — центры конденсации коагулирующих зелей гидроокиси алюминия — способствуют более быстрому росту их частиц. Другими словами, золь кремниевой кислоты является своеобразным флокулянтom, существенно ускоряющим процесс коагуляции. Кроме того, присутствие в реагенте золя кремниевой кислоты обуславливает образование гидроокиси алюминия при более низких значениях рН.

Нами изучена возможность создания эффективного способа очистки радиоактивных вод объекта «Укрытие» от органических соединений и урана при одновременном уменьшении доли вторичных отходов. Объектами исследования служили воды, содержащие соли, поверхностно-активные вещества (ПАВ), пленко- и комплексообразующие вещества, минеральные масла и другие органические соединения и продукты их деструкции. Содержание урана в двух исследованных образцах — 12 и 34 мг/дм<sup>3</sup>, а их рН — 9,63—9,18.

Влияние рН раствора и количество добавленного сизола (6,5%-й раствор масс.) на величину ХПК, концентрацию урана в фильтрате и массу (долю) сухого осадка проиллюстрировано в табл. 1 [7, 8]. При добавлении к 1 дм<sup>3</sup> радиоактивной воды из помещения объекта «Укрытие» с содержанием урана 12 мг/дм<sup>3</sup> 20—30 мл сизола при рН = 6—7 и температуре

30 °С наблюдаются следующие показатели: ХПК уменьшается от 2500 до 270–320 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, степень очистки составляет 87–89 %; концентрация урана снижается до 2,7–2,8 мг/дм<sup>3</sup> при степени очистки 76–77 %; при осветлении на бумажном фильтре и на мембране (размер пор 0,2 мкм) масса сухого остатка составляет 0,359–0,371 г, а доля сухого остатка осадка – 0,0359–0,0371 % от массы исходной воды.

Похожие данные получены также при осветлении радиоактивной воды из другого помещения объекта «Укрытие». При добавке 20–30 мл сизола на 1 дм<sup>3</sup> воды при содержании урана 34 мг/дм<sup>3</sup> и температуре 10–20 °С были получены следующие данные: ХПК уменьшается от 2100 до 35–40 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> при степени очистки 98 %; концентрация урана снижается до 9,2–9,5 мг/дм<sup>3</sup> при степени очистки 72–73 %; масса сухого остатка составляет 0,300–0,305 г при доле сухого остатка осадка 0,0300–0,0305 % от массы исходной воды.

Проведено сопоставление этих данных с использованием сизола с другими данными, полученными ранее на объекте «Укрытие» [7, 8]. При реагентной обработке тех же образцов радиоактивных вод известковым молоком при pH = 10–11, а затем раствором FeCl<sub>3</sub> (600 мг) и раствором полиакриламида (0,6 мг) после отстаивания в течение 1 сут массовая доля органических веществ в сгущенной суспензии составляет 1100–1400 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> при степени очистки 43–52 %. Концентрация урана в осветленной воде снижалась от 12–34 до 7,0–

21 мг/дм<sup>3</sup> при степени очистки 39–42 %, а доля сухого осадка, выделенного фильтрованием осветленной воды через бумажный фильтр, составляла 0,52–0,58 % от массы воды.

Предложенный нами способ очистки радиоактивных вод имеет значительные преимущества по сравнению с известным способом. При меньших затратах добавленного реагента сизола достигается значительно большая эффективность очистки от органических соединений, в том числе от полимерного продукта – силасинакрилатного связующего и других трудноудаляемых веществ (ионогенных ПАВ, минеральных масел и иных соединений) и урана. Значительным преимуществом при использовании сизола является снижение доли вторичных отходов – массы сухого остатка осадка.

На следующем этапе работы мы брали три пробы радиоактивных вод из помещений объекта «Укрытие» и обрабатывали коагулянт-флокулянт сизол (6,5%-ый раствор) при pH = 6–7. Добавляли оптимальное количество сизола – 20–30 мл на 1 дм<sup>3</sup> ЖРО. Затем фильтраты проб каталитически окисляли пероксидом водорода. Пробы нагревали до температуры 70–80 °С и при перемешивании добавляли сульфат железа (II) и пероксид водорода. Мольное соотношение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: органические вещества составляло 1 : 1, а мольное соотношение H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Fe<sup>2+</sup> – 50 : 1. Время окисления составляло 1 ч [9].

В табл. 1–3 приведены результаты комплексной обработки исходных проб радиоактивных вод.

Сравнение данных этих таблиц показывает, что применение способа, включающего реагентную обработку сизолом, каталитическое окисление пероксидом водорода и последующую ультрафильтрацию, приводит к существенному уменьшению содержания трудноудаляемых полимерных и других органических веществ, ТУЭ и урана при существенном снижении количества вторичных отходов [9].

На завершающем этапе проводили пилотные испытания разработанного способа очис-

Таблица 1

Характеристика проб радиоактивных вод объекта «Укрытие»

Проба	Химическое потребление кислорода, мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>		
	Исходное	После очистки сизолом	После каталитического окисления
1	2400	240	40
2	7000	510	30
3	5200	460	40

тки радиоактивных вод объекта «Укрытие» в химическом цеху ГСП «Чернобыльская АЭС». Определялась эффективность технологий очистки от органических (полимерных) веществ, в том числе от эмульсии пылеподавателя (силасинакрилатного связующего), а также от ТУЭ и урана [9].

Пилотная установка включает расходную ( $V = 300 \text{ дм}^3$ ), осадительную ( $V = 300 \text{ дм}^3$ ), и накопительную ( $V = 150 \text{ дм}^3$ ) емкости ЖРО. Установка снабжена дозирующими и перекачивающими насосами, а также запорной и регулирующей арматурой для обеспечения дозирования реактивов. Имеются перемешивающие устройства, а также фильтры для напорной, механической и ультрафильтрационной очистки очищаемых сред в разных режимах.

В эксперименте использовались трапные воды блока № 3 — из бака трапных вод (образец БТВ-3) и из помещения 0005 (образец 0005). Эти воды содержат различное количество радиоактивной воды из объекта «Укрытие». Применялись реагенты: пероксид водорода, сульфат железа (II), азотная кислота. Для очистки радиоактивных вод использовались: патронный фильтр с поверхностью фильтрования  $0,08 \text{ м}^2$ ,

экипированный мембранным фильтром с диаметром пор  $0,2 \text{ мкм}$ ; ультрафильтрационная установка с поверхностью фильтрования  $0,08 \text{ м}^2$ , экипированная фильтром мембранным типа ПС-100 из ароматического полиамида с размером пор  $0,08 \text{ мкм}$ .

В процессе испытания в трапные воды при перемешивании добавляли сизол (6,5%-й раствор) в количестве  $10 \text{ дм}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  воды. После отстаивания суспензии осветленную воду фильтровали через патронный фильтр либо использовали ультрафильтрационную установку. Параллельно также проводили комплексную очистку трапных вод, включающую реагентную очистку сизолом ( $10 \text{ дм}^3$  на  $1 \text{ м}^3$  воды) и каталитическое окисление пероксидом водорода при  $pH = 4$ . Мольное соотношение  $\text{H}_2\text{O}_2$  : органические вещества составляло  $1 : 1$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  :  $\text{Fe}^{2+}$  —  $50 : 1$ . Окисление проводили в течение 1 ч. После этого воду фильтровали через мембрану с диаметром пор  $0,2 \text{ мкм}$ .

В исходных трапных водах и после каждой стадии их обработки определяли содержание органических (полимерных) веществ по величине ХПК и активность альфа-излучателей. Результаты пилотных испытаний приведены в

Таблица 2

Радионуклидный состав исходных проб радиоактивных вод объекта «Укрытие»

Проба	Активность, Бк/дм <sup>3</sup>					Концентрация урана, мг/дм <sup>3</sup>
	<sup>137</sup> Cs	<sup>90</sup> Sr	<sup>238+239+240</sup> Pu	<sup>241</sup> Am	<sup>244</sup> Cm	
1	$9,7 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^3$	$3,4 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$	9,0
2	$2,2 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^3$	$6,2 \cdot 10^3$	$1,8 \cdot 10^2$	2,1
3	$3,6 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^4$	$5,5 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^4$	180

Таблица 3

Радионуклидный состав радиоактивных вод объекта «Укрытие» после комплексной обработки

Проба	Активность, Бк/дм <sup>3</sup> (степень очистки, %)			Концентрация урана, мг/дм <sup>3</sup> (степень очистки, %)
	<sup>238+239+240</sup> Pu	<sup>241</sup> Am	<sup>244</sup> Cm	
1	$1,3 \cdot 10^2$ (96,1)	$1,6 \cdot 10^3$ (95,3)	$5,9 \cdot 10^1$ (94,6)	2,8 (68,9)
2	$9,4 \cdot 10^1$ (95,7)	$3,2 \cdot 10^2$ (94,8)	$9,1 \cdot 10^1$ (94,9)	0,13 (93,8)
3	$3,7 \cdot 10^1$ (99,8)	$2,3 \cdot 10^4$ (95,8)	$8,6 \cdot 10^2$ (95,7)	33 (81,7)

табл. 4. Показана высокая степень очистки трапных вод от органических веществ, в том числе и от полимерного соединения — силасинакрилатного связующего и других трудноудаляемых веществ при использовании сизола и последующей ультрафильтрации. ХПК фильтрата составляет 6—40 мг  $O_2/дм^3$  (степень очистки 95,8—99,4 %). Значительным преимуществом предложенного способа является эффективная очистка от ТУЭ: активность  $^{238+239+240}Pu$  снижается на 95,7—99,8 %;  $^{241}Am$  — на 90,5—99,8 %;  $^{244}Cm$  — на 94,6—95,7 %. Степень очистки от урана составляет 92,1—98,1 %.

Недостатком применяемого способа является следующее. Установлено, что при реагентной обработке трапных вод сизолом образуется сгущенная суспензия и осветленная жидкость. Очистка осветленной жидкости на мембране с размером пор 0,2 мкм протекает с высокой производительностью. В то же время при фильтровании сгущенной суспензии на той же мембране производительность фильтра падает в 5—7 раз. Для увеличения производительности процесса нами опробован метод фильтрования с применением вспомогательных фильтрующих материалов (ВФМ) [10].

ВФМ являются тонкодисперсными, проникаемыми для жидкости материалами, задерживающими твердые частицы. Для очистки труднофильтруемых суспензий ВФМ предварительно наносят на фильтровальную перегородку, что предотвращает закупоривание ее пор частицами разделяемой суспензии. Перед началом фильтрования в исходную суспензию добавляют ВФМ, что улучшает структуру образующегося осадка и уменьшает его удельное сопротивление. В качестве ВФМ применяются диатомит, перлит, целлюлоза, древесная мука, асбест, а также смеси некоторых из этих материалов. При эмпирическом выборе ВФМ в первую очередь руководствуются требованием получения достаточно чистого фильтрата.

В работе [11] экспериментально показано, что применение древесной муки марок 140 или 180 по ГОСТ 16391-87 позволяет существенно увеличить скорость фильтрования сгущенной суспензии и получить фильтрат высокой степени очистки. Осадок после фильтрования, содержащий органические (полимерные) вещества, в том числе силасинакрилатное связующее и другие трудноудаляемые вещества, нерастворимые соли, оксиды кремния и алю-

Таблица 4

Комплексная очистка трапных вод на пилотной установке

Наименование пробы	Химическое потребление кислорода, мг $O_2/дм^3$ (степень очистки, %)	Активность, Бк/ $дм^3$ (степень очистки, %)		Концентрация U, мкг/ $дм^3$ (степень очистки, %)
		$^{238+239+240}Pu$	$^{241}Am$	
Исходная проба БТВ-3	280	40	$3,4 \cdot 10^3$	110
Очищенная проба БТВ-3.	80	1,7	76	52
Способ очистки № 1	(71,4)	(95,9)	(97,8)	(52,7)
Исходная проба 0005	960	530	$6,3 \cdot 10^3$	610
Очищенная проба 0005.	6—40	0,90—2,6	16—110	12—18
Способ очистки № 1	(95,8—99,4)	(99,5—99,8)	(98,3—99,7)	(97,0—98,0)
Очищенная проба 0005.	14	3,0	$6,1 \cdot 10^2$	48
Способ очистки № 2	(98,5)	(99,4)	(90,5)	(92,1)
Очищенная проба 0005.	18	2,3	13	11
Способ очистки № 3	(98,1)	(99,6)	(99,8)	(98,1)

*Примечание.* Способы очистки: № 1 — очистка сизолом, фильтрование через мембрану 0,2 мкм; № 2 — очистка сизолом, ультрафильтрация через мембрану 0,08 мкм; № 3 — очистка сизолом, каталитическая очистка  $H_2O_2$ , фильтрование через мембрану 0,2 мкм.

миния, радионуклиды и древесную муку, высушивают при температуре 105 °С, а затем сжигают при температуре более 700 °С. При сжигании этого осадка образуются радиоактивные аэрозоли, которые задерживаются на многослойных фильтрах Петрянова [12]. При сжигании осадка после фильтрования количество зольного остатка в расчете на 1 дм<sup>3</sup> трапной воды составляет 0,020–0,046 г, а доля зольного остатка – 0,002–0,0046 % от массы воды. Вместо древесной муки можно использовать целлюлозу фирмы Dicalite торговой марки Solka-Floc.

Опытным путем была также показана эффективность использования товарного перлита по ГОСТ 30566-98 для фильтрования сгущенной суспензии. Однако существует проблема переработки перлитовых пульп из-за абразивности перлита.

Обезвоживание сгущенной суспензии возможно также методом центрифугирования [13].

Таким образом, авторами данного исследования, выполненного в 2010–2011 гг., показано, что способ предварительной очистки с использованием коагулянта-флокулянта, каталитического окисления пероксидом водорода и ультрафильтрации позволяет устранить возможные нарушения технологического процесса на выпарных аппаратах при переработке трапных вод. Предложенный способ предотвращает закоксовывание выпарных аппаратов силасинакрилатным связующим и другими органическими веществами, которые вулканизируются при нагревании. За счет удаления альфа-излучающих радионуклидов повышается

уровень безопасности при переработке ЖРО в твердые отходы.

### ОЧИСТКА КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И УРАНА

Изучены закономерности окислительной очистки кубовых остатков от органических соединений, ТУЭ и урана с использованием перекиси водорода, перманганата калия и ультрафильтрации [14].

Для исследований брали кубовые остатки ЖРО со следующими характеристиками: органические вещества – 7,4–15 г/дм<sup>3</sup>, ХПК – 6000–9500 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>, неорганические соли – 50–251 г/дм<sup>3</sup>, pH = 13,1–13,5 [14].

Кубовые остатки сначала окисляли 5%-м раствором перманганата калия при pH = 13,1 – 13,5, температуре 70–80 °С на протяжении 3 ч. Затем с помощью азотной кислоты доводили величину pH кубовых остатков до 4 и окисляли 5%-м раствором пероксида водорода в присутствии 1 г FeSO<sub>4</sub> (в качестве катализатора) на 1 дм<sup>3</sup> остатков при той же температуре и длительности процесса 1 ч. Окисление перманганатом калия и перекисью водорода на катализаторе приводит к снижению ХПК от 6000–9500 до 1800–2300 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. В табл. 5 приведены результаты окисления исходных кубовых остатков с использованием описанного метода.

Альтернативная каталитическая очистка пероксидом водорода (5 масс. %) и перманганатом калия (5 масс. %) с последующей ультрафильтрацией приводит к уменьшению содержания органических соединений от 6000–9500

Таблица 5

Характеристика проб кубовых остатков

Объект исследования	Активность, Бк/дм <sup>3</sup> (степень очистки, %)					Уран, мг/дм <sup>3</sup>
	<sup>137</sup> Cs	<sup>90</sup> Sr	<sup>238+239+240</sup> Pu	<sup>241</sup> Am	<sup>244</sup> Cm	
Исходные кубовые остатки	1,9 · 10 <sup>7</sup>	3,2 · 10 <sup>6</sup>	1,6 · 10 <sup>3</sup>	9,6 · 10 <sup>3</sup>	4,7 · 10 <sup>2</sup>	17
Окисленные кубовые остатки	1,9 · 10 <sup>7</sup> (0 %)	3,0 · 10 <sup>6</sup> (6,3)	2,3 · 10 <sup>2</sup> (85,6)	6,4 · 10 <sup>2</sup> (93,3)	9,0 · 10 <sup>1</sup> (80,9)	2,4 (85,9)

до 800–2000 мг  $O_2/дм^3$ , к снижению активности изотопов Pu на 74–87 %,  $^{241}Am$  — на 94–95 %,  $^{244}Cm$  — на 90–95 % и достижению степени очистки от урана на 94–99 % [14].

При окислении кубовых остатков разрушаются комплексные соединения органических веществ с металлами. Радионуклиды, способные участвовать в сорбционных процессах, переходят в ионную форму [1]. Кроме того, в очищаемом растворе происходит образование гидроксидов железа и двуокиси марганца, которые являются хорошими сорбентами для органических соединений и радионуклидов.

Таким образом, установлена эффективность применения предварительной очистки кубовых остатков ЖРО от органических соединений, ТУЭ и урана при перманганатном и пероксидном окислении с последующей ультрафильтрацией, что имеет принципиальное значение для совершенствования технологии переработки кубовых остатков.

Разработанный окислительный метод был предложен для внедрения на ЧАЭС в 2009 г.

На завершающем этапе работы нами велись испытания предложенного окислительного метода очистки кубовых остатков на пилотной установке [9]. Для испытаний брали кубовые остатки из емкости А-201/3 (образец А-201/3). Использовались следующие товарные реактивы: перманганат калия, пероксид водорода,

сульфат железа (II), азотная кислота. Для очистки радиоактивных вод применялась ультрафильтрационная установка с поверхностью фильтрации 0,08 м<sup>2</sup>, экипированная мембраной ПС-100 со средним диаметром пор 0,08 мкм.

При испытаниях метода очистки кубового остатка от органических (полимерных) веществ и радионуклидов кубовый остаток сначала окисляли перманганатом калия при  $pH = 11,35$  и температуре 85 °С в течение 2 ч. При этом ХПК кубового остатка снижалось от 2100 до 1600 мг  $O_2/дм^3$ . Активность  $^{241}Am$  в осветленной части остатков уменьшалась на 20,7 %, а степень очистки урана составила 57,4 %. Полученный окисленный продукт фильтровался на ультрафильтрационной установке. Затем проводили каталитическое окисление пероксидом водорода в кислой среде с использованием концентрированной азотной кислоты. При этом происходило интенсивное образование  $CO_2$  за счет разложения карбонатов и бикарбонатов металлов. Существовала угроза выброса высокоактивных кубовых остатков в помещение химического цеха ЧАЭС. В связи с этим процесс каталитического окисления пероксидом водорода проводили в лабораторных условиях. Было взято 300 мл фильтрата после ультрафильтрации и доведено до  $pH = 3,0$ . Затем добавлено 11 мл пероксида водорода (34%-й раствор) и 0,31 г  $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ . Окисление ве-

Таблица 6

Комплексная очистка кубовых остатков на пилотной установке

Кубовые остатки	Химическое потребление кислорода, мг $O_2/дм^3$ (степень очистки, %)	Активность, Бк/ $дм^3$ (степень очистки, %)		Концентрация урана, мг/ $дм^3$ (степень очистки, %)
		$^{238+239+240}Pu$	$^{241}Am$	
Исходные кубовые остатки из А-201/3	2100	180	$2,9 \cdot 10^3$	6100
Окисленные кубовые остатки Способ очистки 1	1600 (23,8)	170 (5,6)	$2,3 \cdot 10^3$ (20,7)	2600 (57,4)
Окисленные кубовые остатки Способ очистки 2	390 (81,4)	36 (80,0)	18 (99,4)	1700 (72,1)

*Примечание.* Способы очистки: № 1 — окисление перманганатом калия, ультрафильтрация на мембране 0,08 мкм; № 2 — окисление перманганатом калия, ультрафильтрация на мембране 0,08 мкм; каталитическое окисление  $H_2O_2$ , фильтрование через фильтровальную бумагу с размером пор 3 мкм.



ли при температуре 80 °С в течение 1 ч. После обработки пероксидом водорода окисленный продукт фильтровался через фильтровальную бумагу «белая лента». После перманганатного и пероксидного окисления наблюдалось уменьшение величины ХПК от 2100 до 390 мг O<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup> и существенное снижение активности изотопов: <sup>238+239+240</sup>Pu — на 80,0 %, <sup>241</sup>Am — на 99,4 %, а степень очистки от урана составила 72,1 % (табл. 6).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования очистки трапных вод и кубовых остатков от органических (полимерных) соединений и альфа-излучающих нуклидов: плутония, америция, кюрия и урана. Эксперименты выполнены на радиоактивных водах Чернобыльской атомной электростанции. Работа велась поэтапно, включая лабораторные опыты и пилотные испытания. Предложен новый способ очистки трапных вод, основанный на использовании коагулянта-флокулянта типа «Сизол», окислении пероксидом водорода на сульфатжелезном (II) катализаторе и последующей стадии ультрафильтрации. Указанный способ предотвращает закоксовывание выпарных аппаратов пылеподавателем — силасинакрилатным связующим и другими органическими веществами, которые вулканизируются при нагревании. За счет уменьшения содержания альфа-излучающих радионуклидов повышается уровень безопасности при переработке жидких радиоактивных отходов в твердые отходы. Важными также являются опыты по очистке кубовых остатков жидких радиоактивных отходов от органических (полимерных) соединений и альфа-излучающих нуклидов при последовательном окислении перманганатом калия, пероксидом водорода на сульфатжелезном (II) катализаторе и ультрафильтрации.

В период с 29.10 по 02.11. 2012 г. на ЧАЭС проходила экспертная миссия МАГАТЭ для завершения технической спецификации на промышленную «Установку очистки вод объекта «Укрытие» и жидких радиоактивных отходов

от ТУЭ и органических соединений», принятой к финансированию Европейской комиссией в рамках проекта U4/01/11-C [15]. Техническая спецификация предусматривает предварительную очистку радиоактивной воды из объекта «Укрытие» от ТУЭ и эмульсии пылеподавателя (силасинакрилатное связующее), которые поступают в систему спецканализации главного корпуса блока № 3 и хранилища жидких радиоактивных отходов для последующей переработки в твердые отходы.

В проекте предусматривается, что на протяжении всего периода эксплуатации установки (не менее 30 лет) должно быть обеспечено:

1) выполнение всего необходимого набора операций по приему, характеризации, очистке радиоактивных вод объекта «Укрытие» от ТУЭ и эмульсии пылеподавателя и обращение с радиоактивными отходами, которые образуются после очистки вод и кубового остатка;

2) прием и очистка радиоактивных вод, поступающих из объекта «Укрытие», от ТУЭ и эмульсии пылеподавателя с производительностью не менее 20 м<sup>3</sup>/сут из расчета накопления организованных и неорганизованных протечек в объеме не менее 5000 м<sup>3</sup>/год;

3) прием и очистка кубовых остатков от ТУЭ и эмульсии пылеподавателя с производительностью не менее 3,5 м<sup>3</sup>/сут из расчета переработки кубового остатка на заводе по переработке ЖРО 2,5 м<sup>3</sup>/сут;

4) процесс очистки радиоактивных вод из объекта «Укрытие» и кубового остатка должен обеспечивать минимально возможное количество вторичных радиоактивных отходов, не превышающее 5 % от объема очистки.

Техническая спецификация не устанавливает метода очистки. Будущему подрядчику предлагается ознакомиться с отчетом о выполненных пилотных испытаниях, которые проходили на ЧАЭС с 2009 г. по 2012 г. в том числе и с теми работами, которые изложены в данной публикации.

*Авторы благодарят академиков НАН Украины В.П. Кухаря и А.А. Ключникова за помощь в*

проведенні робіт по очистке трапных вод и кубовых остатков от органических веществ и альфа-излучающих радионуклидов; директора технического (главного инженера) Государственного специализированного предприятия «Чернобыльская АЭС» А.А. Билька за содействие в проведении лабораторных и пилотных испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Савкин А.Е., Моренова А.Г., Захарова Е.В., Родыгина Н.И. Окислительно-сорбционная очистка кубовых остатков Ленинградской АЭС от радионуклидов // Радиохимия. — 2003. — Т. 45, № 4. — С. 363—365.
2. Волкова Т.С., Медведев В.П., Федорова О.В. Исследование возможности коагуляционной очистки радиоактивно загрязненных вод с применением феррата натрия // Радиохимия. — 2011. — Т. 53, № 3. — С. 262—266.
3. Одинцов А.А., Пазухин Э.М., Хан В.Е.-И. Методика одновременного определения урана и трансурановых элементов в грунтовой воде и жидких радиоактивных отходах объекта «Укрытие» // Радиохимия. — 2005. — Т. 47, № 5. — С. 467—471.
4. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. — М.: Мир, 1985. — 385 с.
5. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю.Ю. Лурье. — М.: Химия, 1976. — 375 с.
6. Пат. 80425 Україна. МПК (2006) C02F1/52, C01F7/00, C01F7/26 (2007.01), C01F7/28 (2007.01), C01F7/48 (2007.01), C01F7/56 (2007.01), C01F7/60 (2007.01), B01J14/00. Спосіб одержання коагулянту / В.І. Кашковський, В.В. Войновський, О.В. Зубенко. — № 20041109134; Заявл. 08.11.2004; Опубл. 25.09.2007; Бюл. № 15.
7. Пат. 91810 Україна. МПК (2009) C 02 F1/00, GF9/04. Спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від органічних речовин і урану / Л.І. Руденко, В.Е.-І. Хан, О.А. Гуменна, В. І. Кашковський, О.В. Джу́жа, В.М. Горбенко, О.В. Зубенко. — № а 201000465; Заявл. 18.01.2010; Опубл. 25.08.2010; Бюл. № 16.
8. Руденко Л.И., Хан В.Е.-И., Аксеновская О.А. и др. Реагентная очистка жидких радиоактивных отходов от органических веществ и урана // Доп. НАН України. — 2011. — № 5. — С. 140—143.
9. Руденко Л.И., Хан В.Е.-И., Джу́жа О.В., и др. Комплексный способ очистки жидких радиоактивных отходов от органических соединений и радионукли-

дов // Доп. НАН України. — 2012. — № 10. — С. 136—140.

10. Жу́жиков В.А. Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий. — М.: Химия, 1980. — 400 с.
11. Пат. 100594 Україна. МПК C 02 F1/52 (2006.01), G21F9/04(2006.01), G21F9/10(2006.01), B01D61/14 (2006.01). Спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від органічних речовин і урану / Л.І. Руденко, В.Е.-І. Хан, В.І. Пархоменко, В.І. Кашковський, О.А. Аксеновська, О.В. Джу́жа. — № а 201105176; Заявл. 26.04.2011; Опубл. 10.01.2013; Бюл. № 1.
12. Огородников Б.И., Пазухин Э.М., Ключников А.А. Радиоактивные аэрозоли объекта «Укрытие»: 1986—2006 гг. — Чернобыль: Ин-т проблем безопасности АЭС НАН Украины, 2008. — 456 с.
13. Соколов В.И. Центрифугирование. — М.: Химия, 1976. — 408 с.
14. Руденко Л.И., Джу́жа О.В., Хан В.Е.-И. Окислительная очистка кубовых остатков жидких радиоактивных отходов от органических веществ и трансурановых элементов // Доп. НАН України. — 2008. — № 5. — С. 151—154.
15. Tender Europe Aid / Инструмент для Программы взаимодействия в области ядерной безопасности: Взаимодействие с ядерным оператором Украины. Проект JNSC 4.01/11-С. Установка очистки вод объекта «Укрытие» и жидких радиоактивных отходов от ТУЭ и органических соединений. Техническая спецификация.

Л.І. Руденко, В.Є. Хан, В.І. Кашковський, О.В. Джу́жа

ОЧИЩЕННЯ ТРАПНИХ ВОД І КУБОВИХ ЗАЛИШКІВ ВІД ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК, ТРАНСУРАНОВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТА УРАНУ НА ЧОРНОБИЛЬСЬКІЙ АТОМНІЙ ЕЛЕКТРОСТАНЦІЇ

Стаття присвячена вивченню очищення трапних вод та кубових залишків від органічних (полімерних) сполук, трансуранових елементів і урану. Запропоновано спосіб попереднього очищення з використанням коагулянту-флокулянту типу «Сизол», каталітичного окислення пероксидом водню і ультрафільтрації. Зазначений спосіб запобігає закоксуванню випарних апаратів пилепригнічуючими речовинами та іншими органічними сполуками, які вулканізуються при нагріванні. За рахунок видалення альфа-випромінюючих радіонуклідів підвищується рівень безпеки на атомній електростанції.

Ключові слова: трапні води, кубові залишки, Чернобыльская атомна електростанція, органічні сполуки, трансуранові елементи, уран.

*L.I. Rudenko, V.E. Khan, V.I. Kashkovskiy, O.V. Dzhuzha*

PURIFICATION OF THE DRAIN WATER  
AND DISTILLATION RESIDUES FROM ORGANIC  
COMPOUNDS, TRANSURANIC ELEMENTS  
AND URANIUM AT THE CHERNOBYL NPP

Article examines the purification of drain water and distillation residue from organic (polymeric) compounds, transuranic elements and uranium. We propose the pretreatment method with the use of a type «Sizol» coagulant-flocculant

and catalytic oxidation with hydrogen peroxide and ultrafiltration. This method prevents evaporator coking by dust-suppression and other organic substances, which are vulcanized by heating. Removing alpha-emitting radionuclides increases safety level at the nuclear power plant.

*Key words:* drain waters, pot residues, the Chernobyl nuclear power plant, organic compounds, transuranic elements, uranium.

Стаття надійшла до редакції 03.10.13