

**В. В. Стрелко¹, В. В. Милютин³, Т. С. Псарева¹, В. А. Краснов², В. Е. Хан², С. И. Мелешевич¹,
И. З. Журавлев¹, О. И. Закутевский¹, В. И. Яковлев¹**

¹Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, ул. генерала Наумова, 13, Киев, 03164, Украина

²Институт проблем безопасности АЭС НАН Украины, ул. Кирова, 36а, Чернобыль, 07270, Украина

³Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119991, Россия

СОРБЦИОННО-КОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ОТ УРАНА И ТРАНСУРАНОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Извлечение урана и трансурановых элементов из жидких радиоактивных отходов проводили методом коагуляции. Показано, что европий и америций практически полностью связываются коагулятами, а содержание урана уменьшается в 10 и более раз. Финишную очистку фильтрата после коагуляции проводили сорбцией через колонки, заполненные индивидуальными сорбентами, а также их комбинацией. Тестирование сорбентов осуществляли извлечением плутония и америция из модельных растворов, содержащих хлориды, сульфаты и бикарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов, а урана - из сильнокислых растворов (3 моль/дм HNO₃) с помощью индикаторных меток соответствующих радионуклидов. Установлено, что образец TiSi-BS высоко-селективен по отношению к радионуклидам ²⁴¹Am, ²³⁹Pu и ионам урана.

Ключевые слова: сорбенты неорганические, жидкие радиоактивные отходы, уран, трансурановые элементы.

Введение

Одной из важнейших экологических проблем атомной энергетики является переработка жидких радиоактивных отходов (ЖРО), образующихся при эксплуатации предприятий ядерного топливного цикла. Здесь в качестве примера можно привести одну из наиболее показательных по сложности задач – проблему утилизации ЖРО на Чернобыльской АЭС (ЧАЭС).

Неорганизованные протечки воды в объекте «Укрытие», представляющие собой ЖРО сложного солевого состава, включают уран, продукты деления и трансурановые элементы (ТУЭ), органические соединения (комплексы, пылеподаватели). Эти ЖРО образовались в результате проведения мероприятий по пылеподавлению, конденсации влаги из-за разности температур внутри и снаружи объекта «Укрытие» и попадания в него атмосферных осадков через имеющиеся трещины и неплотности. Суммарное количество ЖРО оценивается приблизительно в 1000 м³ [1, 2].

Радиоактивность ЖРО (10⁴ - 10⁸ Бк/дм³) возникает в результате контакта водных растворов с остатками топлива разрушенного реактора и определяется радиоактивными изотопами цезия, стронция, урана, европия и ТУЭ (плутоний, америций) [3]. Проблема их очистки от радионуклидов осложняется как большой концентрацией конкурирующих нерадиоактивных катионов, так и ряда анионов (гидрокарбонатов, фосфатов, хлоридов, сульфатов). Помимо этого радиоактивно-загрязненные воды характеризуются повышенным содержанием компонентов применяемой на объекте «Укрытие» эмульсии пылеподавателя, а именно: полимерного соединения силасинакрилатного связующего, неионогенного поверхностно-активного вещества ОП-7, глицерина, щавелевой, олеиновой и оксиэтилендифосфоновой кислот, этилового спирта [4]. Полимерные эмульсии образуют коллоидные или псевдоколлоидные растворы, а щавелевая кислота – устойчивые комплексные соединения с катионами стронция, уранила и ТУЭ.

Известно несколько способов переработки ЖРО и одним из наиболее распространенных способов является упаривание. Однако в случае ЖРО ЧАЭС этот способ мало приемлем, так как сопровождается образованием в испарительных аппаратах полимерной пленки, что выводит их из строя. Кроме того, в результате глубокого упаривания накапливается, так называемый солевой плав, утилизация которого также проблематична. Для очистки воды, загрязненной радионуклидами используется также реагентный метод, т.е. соосаждение солями бария, кальция или обработка известковым молоком [5]. Недостатком способа является то, что при его реализации образуется объемный осадок, а степень очистки невысокая. Более современными являются мембранные методы очистки ЖРО, однако при извлечении радионуклидов из растворов сложного солевого состава мембраны быстро исчерпывают свой ресурс [6].

© В. В. Стрелко, В. В. Милютин, Т. С. Псарева, В. А. Краснов, В. Е. Хан, С. И. Мелешевич, И. З. Журавлев, О. И. Закутевский, В. И. Яковлев, 2016

Сорбционный способ очистки ЖРО в последнее десятилетие находит все большее применение, а его эффективность зависит от селективности и формы сорбентов. Наиболее доступными и дешевыми материалами являются природные сорбенты (цеолиты, глины и др.) [7], однако, они имеют невысокую сорбционную емкость и форму в виде порошков или непрочных гранул, которые не годятся для использования в сорбционных колонках.

Лидирующее положение в ряду материалов, селективных к большинству радионуклидов, содержащихся в ЖРО, занимают неорганические сорбенты и ионообменники, например, фосфаты элементов IV группы периодической системы [8 - 10]. Особое положение в последние 10 - 15 лет заняли кристаллические разновидности силикатов титана и циркония (TiSi и ZrSi) из-за их высокой избирательности при сорбции цезия и стронция [11 - 13]. Также представляют значительный интерес аморфные сферически гранулированные фосфаты титана и циркония (TiP и ZrP) и их модификации, селективные по отношению к ионам уранила и некоторым ТУЭ [14].

В ряде работ предлагается довольно эффективный способ очистки ЖРО объекта «Укрытие» от радионуклидов, аккумулярованных на коллоидных и псевдоколлоидных составляющих (полимерные эмульсии) органических и комплексных соединений. Он заключается в коагуляции коллоидов кремний-аммонийсодержащими коагулянтами-флокулянтами с одновременным каталитическим окислением органических комплексов пероксидом водорода и последующей ультрафильтрацией растворов [4, 15]. Такая очистка позволяет снизить величину содержания урана и ТУЭ до ~ 98 %, однако ее недостатком является многостадийность.

В настоящей работе была поставлена задача - оптимизировать коагуляционно-сорбционный процесс очистки ЖРО от всего спектра радионуклидов, в том числе ТУЭ и урана. Работа проводилась как с использованием модельных растворов, имитирующих сложный солевой и радиоизотопный состав, так и с реальными ЖРО объекта «Укрытие». В качестве реагентов для обработки ЖРО использовались растворы солей титана - коагулянты, а в качестве сорбентов были применены полукристаллические силикотитанаты щелочных металлов и сферически гранулированные фосфаты титана и циркония, разработанные в Институте сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины.

Независимое тестирование сорбционных свойств (селективности) упомянутых сорбентов осуществлялось с использованием соответствующих радиоизотопов в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов Института физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН) и в отделе радиационного мониторинга Института проблем безопасности АЭС НАН Украины.

Экспериментальная часть

Полукристаллический силикотитанат синтезировали с использованием растворов TiOSO_4 и Na_2SiO_3 по методике, описанной в патенте [16] и статье [17]. Аморфные сферически гранулированные фосфаты титана и циркония получали оригинальным золь-гель методом на основе фосфатов и гидроксидов соответствующих металлов IV группы [18, 19].

Коагуляцию проводили с использованием, в качестве прекурсоров, доступных и дешевых соединений титана (отходы производства титановых пигментов). Осадки после коагуляции отделяли фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента».

Сорбцию урана и ТУЭ исследовали на модельных растворах следующего состава, мг-экв/г: Na^+ - 0,29; K^+ - 0,11; Mg^{2+} - 1,21; Ca^{2+} - 2,62; Cl^- - 0,16; SO_4^{2-} - 0,73; HCO_3^- - 3,14; общая жесткость 3,83; общее солесодержание - 305 - 330 мг/дм³; pH 7,3 - 7,5 в лабораторных условиях по методике, описанной в статье [17].

Концентрацию урана и плутония в растворе определяли радиометрическим методом с использованием метки ^{233}U на альфа-радиометре универсального спектрометрического комплекса (УСК) «Прогресс 2000». Удельную активность ^{241}Am определяли радиометрическим методом на гамма-радиометре УСК «Прогресс 2000».

По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d) радионуклида по формуле

$$K_d = A_o - A_p/A_p \times V_p/m_c,$$

где A_o , A_p - соответственно исходная и равновесная активность радионуклида, Бк/дм³; V_p - объем жидкой фазы, дм³; m_c - масса сорбента, г.

Сорбцию урана и ТУЭ из ЖРО объекта «Укрытие» проводили как в статических, так и в динамических условиях. После коагуляции осветленную часть пропускали через сорбционные колонки с объемом сорбента в каждой из них 3 мл. Скорость протока составляла 100 мл/ч, объем пропущенного раствора - 300 мл. Пробы отбирали каждые 60 мин и анализировали на содержание радионукли-

дов. Измерение активности гамма-излучающих нуклидов выполняли на полупроводниковом спектрометре фирмы "ORTEC", альфа-излучающие радионуклиды измеряли на спектрометре фирмы "EG&G ORTEC OСТЕТЕ". Содержание урана определяли спектрофотометрически с арсеназо(III) на фотокалориметре КФК-3.

Результаты и их обсуждение

Предварительные исследования показали, что извлечь радионуклиды из ЖРО объекта «Укрытие» в полном объеме только с помощью сорбции не удастся, поскольку ~ 40 – 50 % радионуклидов находятся в растворе в виде коллоидов и псевдоколлоидов [3]. Поэтому сначала ЖРО обрабатывали неорганическим коагулянтом. Для этого использовали смесь технического $TiOSO_4$ (в его составе есть примесь Fe^{2+}) в сочетании с H_3PO_4 , $KMnO_4$ или H_2O_2 при различном соотношении компонентов. При этом в растворе образуется взвесь высокодисперсных частиц фосфата титана, диоксида марганца и гидроксида железа (III) по схеме



Каждое из этих соединений в свою очередь обладает коагуляционными и сорбционными свойствами. Кроме того, в присутствии окислителей ($KMnO_4$ и H_2O_2) разрушаются комплексы щавелевой кислоты. В результате осаждения взвеси в осадок переходят изотопы ТУЭ и частично извлекается уран.

Для получения коагулянта оптимального состава, эффективно осаждающего коллоидные компоненты ЖРО, было исследовано несколько вариантов различных концентраций компонентов, входящих в коагулянт. Для более эффективного извлечения радионуклидов в ЖРО, вместе с коагулирующей смесью, вносили некоторое количество сорбента $ZrSi$ или $TiSi$. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты коагуляционной очистки радиоактивных вод объекта «Укрытие»

№ опыта	Состав смеси коагулянтов на 0,2 дм ³ ЖРО, мл	Исходные ЖРО			
		pH	¹⁵⁴ Eu, Бк/дм ³	²⁴¹ Am, Бк/дм ³	уран, мг/дм ³
		8,7	$6,3 \cdot 10^3$	$3,7 \cdot 10^4$	8,3
ЖРО после очистки					
1	$TiOSO_4$ (2,5M) – 3,5; Na_2HPO_4 (1M) -40,0; $FeCl_3$ (3M) - 6,0; H_2O_2 (30 %) -0,5; $ZrSi$ или $TiSi$ – 0,5 г	5,6	< мда	< мда	0,83
2	$TiOSO_4$ (2,5M) -14,0; Na_3PO_4 (насыщ.) - 100,0; $Fe SO_4$ -1,7 г; $FeCl_3$ (3M) - 17,5; $KMnO_4$ -0,29 г; H_2O_2 (30 %) - 0,5; $ZrSi$ или $TiSi$ -1,0 г	6,2	< мда	< мда	0,39
3	$TiOSO_4$ (3,24M) – 2,8; Na_2HPO_4 (1M) - 89,0; $FeCl_3$ (3M) -5,0; $CaCl_2$ (20 %) - 1,5; H_2O_2 (30 %) - 0,5; $ZrSi$ или $TiSi$ -0,5 г	5,5	< мда	< мда	0,31

Пр и м е ч а н и е. < мда – меньше минимальной детектируемой активности.

Растворы после коагуляции осветляются. При этом, как видно из табл. 1, европий и америций полностью связываются коагулянтами, а содержание урана уменьшается в 10 и более раз. Кроме коагуляции, проводилась также дополнительная сорбционная очистка осветленных растворов на $TiSi$ или $ZrSi$ в статическом режиме, что и обеспечивает практически полное извлечение ТУЭ из ЖРО. Исходя из количества урана в фильтрате, можно сделать вывод, что наиболее эффективным является комплексный коагулянт в опыте № 3. После фильтрации для дальнейшей очистки от урана был взят раствор, содержащий 0,83 мг/дм³. Фильтрат пропускали через сорбционные колонки, содержащие как отдельные, так и комбинированные неорганические иониты, селективные к радионуклидам. В табл. 2 представлены результаты комплексной очистки радиоактивных вод объекта «Укрытие» от урана.

Таблица 2. Эффективность комплексной очистки радиоактивных вод объекта «Укрытие» от урана

№ опыта	Сорбент	Стадия	Концентрация уран, мг/дм ³
1	$ZrSi$	коагуляция	0,83
		сорбция	0,40
2	3 слоя: $ZrP(H)$, $ZrP(Na)$, TiP	коагуляция	0,83
		сорбция	< 0,2
3	$TiSi-BS$	коагуляция	0,83
		сорбция	< мда

Как видно из табл. 2, все сорбенты извлекают уран, а силикотитанат ($TiSi-BS$) полностью его сорбирует. Это объясняется свойствами $TiSi$, прежде всего характером его пористой структуры, а именно наличием ультрамикроразмеров с радиусом ~ 0,4 - 1,0 нм и транспортных мезопор с широким рас-

пределением пор по радиусам $\sim 2,5 - 30$ нм [17]. Известно, что радиус гидратированного уранил-иона составляет $0,26 - 0,30$ нм [20], что хорошо согласуется с размерами радиусов ультрамикропор TiSi-BS, а наличие мезопор снимает транспортные (кинетические) ограничения [21]. В работе [17] на основе потенциометрических данных было также показано, что TiSi-BS содержит кислые протоногенные группы с $pK \sim 1,5 - 2,5$, что свидетельствует о возможности ионообменной сорбции. Это означает, что уранил-ион сорбируется на исследуемом силикотитанате по ионообменному механизму.

Хорошую сорбционную способность также показали аморфные сферически гранулированные фосфаты титана (при различном соотношении $P : Ti$) и циркония по отношению к уранил-иону. В этом случае извлечение урана из раствора протекает по ионообменно-осадительному механизму, что было подтверждено образованием кристаллической фазы фосфата уранила на поверхности сорбента [14]. Благодаря такому механизму на аморфных сферически гранулированных фосфатах титана возможно выделение сверхэквивалентного количества урана (до 1 г урана на 1 г сорбента). Это позволит использовать эти сорбенты не только для очистки ЖРО, но и для аккумулялирования урана из растворов на фосфатах титана и циркония.

Как уже говорилось выше, ЖРО объекта «Укрытие» представляют собой слишком сложную систему (коллоидный раствор). Поэтому после проведения комплекса указанных исследований, включающих в себя коагуляционные и сорбционные опыты, представлялось целесообразным изучить сорбционные свойства использовавшихся в работе фосфатов и силикатов титана и циркония из индивидуальных растворов, содержащих радионуклиды урана, плутония и америция. С этой целью была изучена сорбция плутония и америция из модельных растворов, содержащих хлориды, сульфаты и бикарбонаты щелочных и щелочноземельных металлов. Уран сорбировали из сильноокислых растворов ($3 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$). Такой подход объясняется условиями, при которых происходит подземное выщелачивание урана при его промышленном получении из урановых руд. Во все исследуемые растворы вносили индикаторные метки соответствующих радионуклидов. Результаты представлены в табл. 3 и 4.

Таблица 3. Значения статической обменной емкости (СОЕ) по урану для различных сорбентов

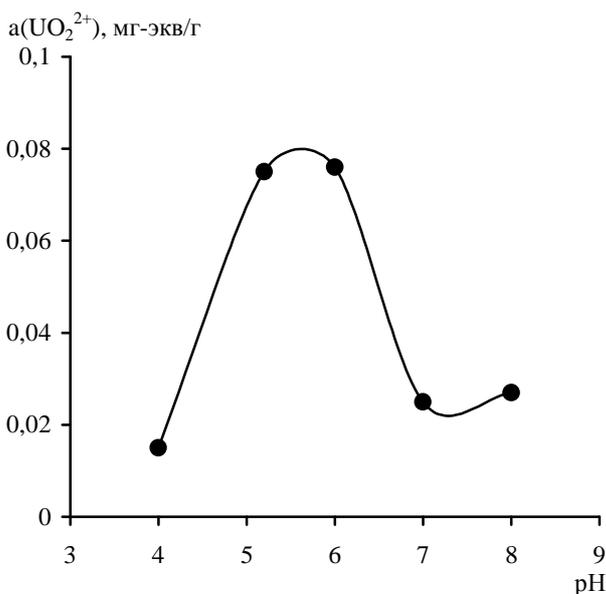
№ образца	Сорбент	СОЕ, U мг/г
1	ФЦ (темплатный)	31
2	0,6 ZrSi	<3
3	ФТ - P/Ti = 0,8	<3
4	ФТ - P/Ti = 1,2	36
5	ФТ - P/Ti = 1,65	28
6	ФЦ(Al ³⁺)	-
7	TiSi	88
8	TiSi-BS	115
9	АМП	94
10	PFA-600	98
11	S-957	-

Как следует из табл. 3, наилучшими характеристиками по отношению к ионам уранила обладают силикотитанаты, являющиеся, как было сказано выше, высокоселективными к уранил-ионам. Сорбционные характеристики силикотитанатов сопоставимы с ионитами марок АМП и PFA-600, являющихся эталоном для извлечения уранил-иона в промышленных условиях. Фосфаты титана и циркония, которые показали хороший результат при извлечении урана из ЖРО объекта «Укрытие», в данном случае при поглощении его из сильноокислых растворов не столь эффективны. Этот результат иллюстрируется рисунком, на котором приведена кривая рН-зависимости сорбции уранил-иона на фосфате титана.

Таблица 4. Значения коэффициента распределения (K_d) ²³⁹Pu и ²⁴¹Am при сорбции из ЖРО на различных сорбентах

Сорбент	ФЦ	ФТ-P/Ti(0,8)	ФТ-P/Ti(1,25)	ФТ-P/Ti(1,65)	0,6 ZrSi	TiSi-BS
$K_d^{239}\text{Pu}, \text{см}^3/\text{г}$	$> 5 \cdot 10^5$	550 ± 50	580 ± 60	2400 ± 300	530 ± 50	2800 ± 300
$K_d^{241}\text{Am}, \text{см}^3/\text{г}$	$(6,0 \pm 0,8) \cdot 10^3$	$(1,5 \pm 0,5) \cdot 10^4$	$(1,0 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(2,5 \pm 0,8) \cdot 10^4$	$(7,5 \pm 1,0) \cdot 10^3$	$> 10^5$

Представленные результаты показывают, что среди изученных сорбентов наилучшими характеристиками по отношению к радионуклиду ²³⁹Pu (IV) обладает сферически гранулированный высокопористый фосфат циркония, значение $K_d^{239}\text{Pu}$ на котором достигает более $5 \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$ [22]. Относи-



pH-зависимость сорбции ионов U(VI) на фосфате титана ($C_0(\text{UO}_2^{2+}) = 2,1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³, время контакта 2 ч).

онуклидам ^{241}Am , ^{239}Pu и ионам урана, то можно считать, что полукристаллический силикотитанат (TiSi-BS) является универсальным сорбентом при очистке ЖРО.

Сорбенты, синтезированные в ИСПЕ НАН Украины, как сферически гранулированные фосфаты, так и порошкообразные полукристаллические силикаты титана и циркония могут быть использованы для очистки ЖРО сложного химического и радионуклидного состава, образующиеся при работе предприятий ядерно-топливного цикла, АЭС, а также при ликвидации последствий радиационных аварий (ЧАЭС и др.).

тельно высокой сорбционной активностью по отношению к плутонию (K_d ^{239}Pu более $2 \cdot 10^3$ см³/г) обладают фосфат титана, $P/\text{Ti} = 1,65$ и силикотитанат (TiSi-BS).

Наилучшими характеристиками по отношению к радионуклиду ^{241}Am обладает силикотитанат (TiSi-BS), значение K_d ^{241}Am на котором достигает более 10^5 см³/г. Высокую сорбционную активность по отношению к америцию (K_d ^{241}Am более 10^4 см³/г) показали сорбенты на основе фосфата титана.

В связи с тем, что радионуклиды плутония и америция в данных условиях находятся в нерастворимой гидролизованной форме, их сорбция носит, по-видимому, не ионообменный, а адсорбционный характер.

Поскольку ранее нами было показано [17], что силикотитанаты обладают высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr , особенно образец TiSi-BS, а в настоящей работе установлено, что он высокоселективен также по отношению к радионуклидам ^{241}Am , ^{239}Pu и ионам урана, то можно считать, что полукристаллический силикотитанат (TiSi-BS) является универсальным сорбентом при очистке ЖРО.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Криницын А. П., Симановская И. Я., Стрихарь О. Л. Исследование взаимодействия воды с конструкционными и топливосодержащими материалами в помещениях объекта «Укрытие» // Радиохимия. - 1998. - Т. 40, № 3. - С. 279 – 288.
2. Андронов О. Б., Криницын А. П., Стрихарь О. Л. Очистка локальных скоплений жидких радиоактивных отходов объекта «Укрытие» от трансурановых элементов // Радиохимия. - 2002. - Т. 44, № 6. С. 553–557.
3. Стрелко В. В., Закутевский О. И., Псарева Т. С. и др. Сорбция радионуклидов и аккумуляция урана фосфатами и фосфатосиликатами титана и циркония // Сб. докл. Междунар. конф. «Двадцать пять лет Чернобыльской катастрофы. Безопасность будущего». Выводы и рекомендации. Ч. 1. 20–22 апреля 2011. Киев, Украина. С. 96 – 100.
4. Руденко Л. И., Хан В. Е., Джужа О. В. и др. Комплексный способ очистки жидких радиоактивных отходов от органических соединений и радионуклидов // Доп. НАН України. - 2012. - № 10.- С. 136 - 140.
5. Корнилович Б. Ю., Сорокин О. Г., Павленко В. М., Кошик Ю. Й. Природоохоронні технології в уранодобувній та переробній промисловості. – К.: Наук. думка, 2011. – 156 с.
6. Kryvoruchenko A. P., Kornilivich B. Yu. Water deactivation by reverse osmosis // Desalination. - 2003. – Vol. 157. – P. 403 - 407.
7. Тарасевич Ю.И. Природные сорбенты в процессах очистки воды. – К.: Наук. думка, 1981. - 208 с.
8. Bortun A. I., Bortun L. N., Clearfield A. Ion exchange properties of a cesium ion selective titanosilicate // Solv. Extr. Ion. Exch. 1997. - Vol. 5, № 5. - P. 909 – 929.
9. Lehto I., Harjula R. Selective separation of radionuclides from nuclear waste solution with inorganic ion exchangers // Radiochim. Acta. - 1999. - Vol. 86. - P. 65 - 70.
10. Clearfield A. Inorganic ion exchanger, past, present and future // Solv. Extr. Ion. Exch. 2000. - Vol. 18, № 4. - P. 655 - 678.
11. Rocha I., Anderson M. W. Microporous Titanosilicates and other Novel Mixed Octahedral-Tetrahedral Framework Oxides // Eur. J. Inorg. Chem. - 2000. - P. 801 - 818.
12. Wilmarth W. R., Lumetta G. J., Johnson M. E. et al. Review: Waste-Pretreatment Technologies for Remediation of Legacy Defense Nuclear Wastes // Solv. Extr. Ion. Exch. - 2011. – Vol. 29, № 1. - P. 1 - 48.
13. Zhang Yi, Xia Shibin, He Feng et al. // Phosphate removal of acid wastewater from high-phosphate hematite pick-

- ling process by in-situ self-formed dynamic membrane technology // *Desalination*. - 2012. - Vol. 293.- P. 78 - 86.
14. *Zakutevskii O. I., Psareva T. S. and Strelko V. V.* Sorption of U(VI) Ions on Sol-Gel-Synthesized Amorphous Spherically Granulated Titanium Phosphates // *Russian Journal of Applied Chemistry*. - 2012. - Vol. 85, No. 9. - P. 1366 - 1370.
 15. *Корнеев А.А., Криницын А.П., Стрихарь О.Л., Щербинин В.Н.* Жидкие радиоактивные отходы внутри объекта «Укрытие» // *Радиохимия*. - 2002. - Т. 44, № 6. - С. 545 - 552.
 16. *Пат. 76786* Україна. Спосіб одержання титаносилікатного іонообмінника / В. А. Каніболоцький, С. І. Мелешевич, В. В. Стрелко, В. Г. Каленчук. - Опубл. 15.09.2005. - Бюл. № 9. - 11 с.
 17. *Стрелко В. В., Милютин В. В., Гелис В. М. и др.* Сорбция радионуклидов цезия на полукристаллических силикотитанатах щелочных металлов // *Радиохимия*. - 2015. - Т. 57, № 1. - С. 64 - 68.
 18. *Беляков В.Н., Бортун А.И., Стрелко В.В. и др.* // А. с. 940398 (1982). - Бюл. изобр. № 20, 1982.
 19. *Бортун А.И., Яковлев В.И., Малиновский Г.А. и др.* // А. с. 1605343 (1990). - Бюл. изобр. № 43, 1990.
 20. *Ласкорин Б.Н., Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Денисов В. И.* Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии, химические свойства, применение. - М.: Атомиздат, 1977. - 303 с.
 21. *Стрелко В. В., Карасева Т. А.* О причинах специфической сорбции ионов на неорганических ионитах типа фосфата циркония // *Адсорбция и адсорбенты*. - 1997. - №5. - С. 71 - 77.
 22. *Strelko V. V.* New sol-gel processes in the synthesis of inorganic sorbents and ion exchangers based on nanoporous oxides and phosphates of polyvalent metals // *J. of Sol-Gel Science and Technology*. - 2013. - Vol. 68, No. 3. - P. 438 - 446.

**В. В. Стрелко¹, В. В. Милютин³, Т. С. Псарьова¹, В. О. Краснов², В. С. Хан²,
С. І. Мелешевич¹, І. З. Журавльов¹, О. І. Закутевський¹, В. І. Яковлев¹**

¹*Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна*

²*Інститут проблем безпеки АЕС НАН України, вул. Кірова, 36а, Чорнобиль, 07270, Україна*

³*Інститут фізичної хімії і електрохімії ім. А. Н. Фрумкіна РАН, Ленінський просп., 31, корп. 4, Москва, 119991, Росія*

СОРБЦІЙНО-КОАГУЛЯЦІЙНЕ ОЧИЩЕННЯ РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ ВІД УРАНУ ТА ТРАНСУРАНОВИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Видалення урану і трансуранових елементів з рідких радіоактивних відходів проводили методом коагуляції. Показано, що європей та америцій практично повністю зв'язуються коагулятами, а вміст урану зменшується в 10 і більше разів. Фінішне очищення фільтрату після коагуляції проводили сорбцією через колонки, заповнені індивідуальними сорбентами, а також в їхній комбінації. Тестування сорбентів здійснювали видаленням плутонію та америцію з модельних розчинів, що містять хлориди, сульфати та бікарбонати лужних і лужноземельних металів, а урану - із сильноокислих розчинів (3 моль / дм³ HNO₃) за допомогою індикаторних міток відповідних радіонуклідів. Установлено, що зразок TiSi-BS високоселективний по відношенню до радіонуклідів ²⁴¹Am, ²³⁹Pu та іонів урану.

Ключові слова: сорбенти неорганічні, рідкі радіоактивні відходи, уран, трансуранові елементи.

**V. V. Strelko¹, V. V. Milyutin³, T. S. Psareva¹, V. A. Krasnov², V. E. Khan²,
S.I. Meleshevych¹, I. Z. Zhuravlev¹, O. I. Zakutevskyy¹, V. I. Yakovlev¹**

¹*Institute for Sorption and Problems of Endoecology NAS of Ukraine, General Naumov str., 13, Kyiv, 03163, Ukraine*

²*Institute for Safety Problems of Nuclear Power Plants NAS of Ukraine, Kirov str., 36a, Chornobyl, 07270, Ukraine*

³*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr., 31, korp. 4, Moscow, 119071, Russia*

SORPTION-COAGULATION TREATMENT OF LIQUID RADIOACTIVE WASTE URANIUM AND TRANSURANIUM ELEMENTS

This work addresses the sorption of uranium and transuranium element (TUE) microquantities from liquid radioactive wastes (LRW) of complex salt composition by sorbents on the basis of amorphous spherically granulated titanium and zirconium phosphates, as well as hemicrystalline silicotitanates and silicozirconates of alkaline metals. Uranium and TUE were retrieved from LRW by coagulation method. It is demonstrated that europium and americium are, practically, bond by coagulates, and uranium content decreases in 10 and more times. Final treatment of filtrate after coagulation was made with using sorption through the columns filled by individual sorbents and by their combination. The sorbents were tested by way of retrieving plutonium and americium from model solutions containing chlorides, sulphates and bicarbonates of alkaline and alkali-earth metals, and from uranium - from strong-acid solutions (3 mole/dm HNO₃) with using indicator marks corresponding to radionuclides. It was stated that TiSi-BS sample is highly selective in relation to ²⁴¹Am, ²³⁹Pu radionuclides and uranium ions.

Keywords: sorbents inorganic, liquid radioactive waste, uranium, transuranium element.

REFERENCES

1. *Krinityn A.P., Simanovskaya I.Ya., Strikhar O.L.* Research of interaction of water with construction and fuel-carrying materials in "Ukruttya" object apartments // *Radiokhimiya*. - 1998. - Vol. 40, № 3. P. 279 – 288. (Rus)
2. *Andronov O.B., Krinityn A.P., Strikhar' O.L.* Cleaning of "Ukruttya" object local liquid radioactive wastes accumulations from transuranium elements // *Radiokhimiya*. - 2002. - Vol. 44, № 6. - P. 553–557. (Rus)
3. *Strelko V.V., Zakutevskiy O.I., Psareva T.S. et al.* Radionuclides sorption and accumulation of titan and zirconium by uranium-phosphates and phosphate-silikates // *Sbornik dokladov mezhdunarodnoy konferencii "Dvadtsat' pyat' let Chernobyl'skoy katastrofy. Bezopasnost' buduschego"*. Vyvody i rekomendatsii. Part. 1. 20 - 22 aprelya 2011. Kiev, Ukraina. P. 96 – 100. (Rus)
4. *Rudenko L.I., Khan V.E., Dzchuzcha O.V. et al.* Complex method of liquid radioactive wastes cleaning from organic compounds and radionuclides // *Dop. NAN Ukrayiny*. - 2012. - № 10. - P. 136 - 140. (Rus)
5. *Kornilovich B.Yu., Sorokin O.G., Pavlenko V.M., Koshyk Yu.J.* Nature-preserving technologies in uranium-extractive and processing industry. - Kyiv: Naukova dumka, 2011. – 156 p. (Ukr)
6. *Kryvoruchenko A. P., Kornilivich B. Yu.* Water deactivation by reverse osmosis // *Desalination*. - 2003. – Vol. 157. – P. 403 - 407.
7. *Tarasevich Yu.I.* Natural sorbents in water treatment processes. - Kiev: Naukova dumka, 1981. - 208 p. (Rus)
8. *Bortun A.I., Bortun L.N., Clearfield A.* Ion exchange properties of a cesium ion selective titanosilicate // *Solv. Extr. Ion. Exch.* 1997. - Vol. 5, № 5. - P. 909 – 929.
9. *Lehto I., Harjula R.* Selective separation of radionuclides from nuclear waste solution with inorganic ion exchangers // *Radiochim. Acta.* 1999.- V 86. - P. 65 - 70.
10. *Clearfield A.* Inorganic ion exchangers, past, present and future // *Solv. Extr. Ion. Exch.* 2000. – Vol. 18, № 4. - P. 655 - 678.
11. *Rocha I., Anderson M. W.* Microporous Titanosilicates and other Novel Mixed Octahedral-Tetrahedral Framework Oxides // *Eur.J. Inorg. Chem.*- 2000.-P. 801 - 818.
12. *Wilmarth W. R., Lumetta G. J., Johnson M. E. et al.* Review: Waste-Pretreatment Technologies for Remediation of Legacy Defense Nuclear Wastes // *Solv. Extr. Ion. Exch.* - 2011. – Vol. 29, № 1. - P. 1 - 48.
13. *Zhang Yi, Xia Shibin, He Feng, Xu Dong, Kong Lingwei & Wu Zhenbin* // Phosphate removal of acid wastewater from high-phosphate hematite pickling process by in-situ self-formed dynamic membrane technology // *Desalination*. - 2012. - 293.- P. 78 - 86.
14. *Zakutevskii O. I., Psareva T. S., Strelko V. V.* Sorption of U(VI) Ions on Sol-Gel-Synthesized Amorphous Spherically Granulated Titanium Phosphates // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2012. - Vol. 85, No. 9. - P. 1366 – 1370.
15. *Korneev A.A., Krinityn A.P., Strikhar' O.L., Scherbin V.N.* "Ukruttya" object liquid radioactive wastes // *Radiokhimiya*. - 2002. - Vol. 44, № 6. - P. 545 – 552. (Rus)
16. *Patent 76786 Ukraine.* Titan-silicat ion-exchanger obtaining method / V. A. Kanibolozkyi, S. I. Meleshevich, V. V. Strelko, V. G. Kalenchuk. - Publ. 15.09.2005. - Bul. № 9. – 11 p. (Rus)
17. *Strelko V.V., Milyutin V.V., Gelis V.M., Psareva T.S. et al.* Caesium radionuclides persorption on alkaline metals semicrystalline silico-titanates // *Radiokhimiya*. - 2015. - Vol. 57, № 1. - P. 64 – 68. (Rus)
18. *Belyakov V.N., Bortun A.I., Strelko V.V. et al.* // A. c. 940398 (1982). - Bul. izob. № 20, 1982. (Rus)
19. *Bortun A.I., Yakovlev V.I., Malinovskiy G.A. et al.* // A. c. 1605343 (1990). – Bul. izob. № 43, 1990. (Rus)
20. *Laskorin B.N., Strelko V.V., Strazhesko D.N., Denisov V.I.* Sorbents on the basis of silicogel in radio-chemistry, chemical properties, applying. – Moskva: Atomizdat, 1977. – 303 p. (Rus)
21. *Strelko V.V., Karaseva T.A.* About reasons of ions specific persorption on zirconium phosphate type inorganic ion-exchangers // *Adsorbciya i adsorbenty*. – 1997. - № 5. – P. 71 -77. (Rus)
22. *Strelko V. V.* New sol-gel processes in the synthesis of inorganic sorbents and ion exchangers based on nanoporous oxides and phosphates of polyvalent metals // *J. of Sol-Gel Science and Technology*. - 2013. - Vol. 68, No. 3. - P. 438 – 446.

Надійшла 09.03.2016
Received 09.03.2016