

Л. И. Руденко, О. А. Гуменная, В. Е. Хан, О. В. Джужа

Механизм очистки жидких радиоактивных отходов от трансурановых элементов и урана методом комплексообразования и ультрафильтрации

(Представлено академиком НАН Украины В. П. Кухарем)

Отримано дані за фазовим розподілом концентрації урану та активності трансуранових елементів (ізотопів плутонію, америцію, кюрію) на грубодисперсній твердій фазі, колоїдних частинках розміром 0,01–0,10 мкм і в розчиненому стані в рідких радіоактивних відходах (РРВ) з об'єкта “Укриття”. Вказані дані використовували для з'ясування можливого механізму очищення РРВ методом ультрафільтрації із застосуванням комплексоутворення з біанкерними поверхнево-активними олігоетерами.

Метод задерживания радионуклидов полимерными реагентами при мембранной ультрафильтрации основан на том, что полимерные реагенты образуют с ионами металлов устойчивые высокомолекулярные комплексы. Последние отделяются от низкомолекулярных веществ ультрафильтрацией на химически инертных твердых мембранах. Комплексы металлов с полимерными реагентами удерживаются в водных растворах над мембраной, в то время как не связанные в комплексы неорганические ионы удаляются вместе с фильтратом. Обычно при мембранном разделении и концентрировании могут быть использованы полимерные реагенты со сравнительно высокой молекулярной массой (ММ), обеспечивающей легкость отделения макромолекул комплексов от не связанных с полимером ионов металлов. Наиболее предпочтительны для этой цели полимеры с ММ от 10000 до 40000 [1]. Полимеры с ММ < 10000 использовать нельзя, так как их комплексы проходят через мембрану.

Нами разработаны селективные методы выделения урана и трансурановых элементов (ТУЭ) из водных растворов либо жидких радиоактивных отходов (ЖРО) методом ультрафильтрации с использованием низкомолекулярных функциональных олигомеров как комплексообразующих агентов [2–6]. Для эффективного выделения урана и ТУЭ применяются бианкерные поверхностно-активные олигоэфиры линейной и разветвленной структуры, содержащие на концах цепи фосфорнокислые группы. Структура комплексообразующих веществ приведена в публикациях [5, 6]. ММ этих фосфоросодержащих олигомеров составляла 500–1020 г/моль [4]. Для выделения из растворов комплексов ионов урана и ТУЭ были использованы мембраны с размером пор 0,05–0,10 мкм. Наиболее высокие разделительные характеристики (коэффициент задержания и объемный поток очищаемой жидкости) получены на гидрофобной мембране на основе ароматического полисульфона ПС-100 (фирма Мифил, Минск) со средним размером пор 0,08 мкм.

Цель работы авторов данного сообщения — изучение фазового распределения изотопов урана и ТУЭ в образцах ЖРО из объекта “Укрытие” на грубодисперсной твердой фазе, коллоидных частицах и в растворенном состоянии. Эти сведения необходимы для выяснения возможного механизма очистки ЖРО методом ультрафильтрации с использованием комплексообразования с бианкерными поверхностно-активными олигоэфирами.

Для исследования фазового распределения активности пробу ЖРО пропускали через ядерные мембраны с размером пор 1,0, 0,5, 0,1 мкм и через мембрану Мифил со средним размером пор 0,01 мкм. Фильтрат и осадки на фильтрах направляли на измерение активности $^{238,239,240}\text{Pu}$, ^{241}Am , ^{244}Cm и концентрации урана. Определяли долю радиоактивных веществ, ассоциированных с твердой фазой, и распределение активности (концентрации) на частицах твердой фазы различного размера. Радиоактивные вещества, находящиеся в фильтрате после мембраны 0,01 мкм, считали растворенными. К коллоидно-дисперсным системам обычно относят частицы размером 0,001–0,100 мкм. Нами рассмотрен более узкий интервал коллоидных частиц — 0,01–0,10 мкм. Поэтому ионно-дисперсная фаза может включать также некоторую часть коллоидных частиц.

Концентрацию урана в ЖРО определяли по интенсивности люминесценции иона уранила при ее возбуждении ультрафиолетовым излучением азотного импульсного лазера. Активность изотопов плутония, америция и кюрия измеряли на α -спектрометрическом комплексе фирмы Санбегга.

В ходе исследований изучали фазово-дисперсный состав радиоизотопов урана и ТУЭ некоторых типичных образцов ЖРО, отобранных в 2007 г. из помещений 001/3 (точка отбора 30), 012/16 (точка отбора 6), 012/5-8 (точка отбора 32) (табл. 1). Схема помещений с указанием точек отбора проб приведена в работе [7].

В водных растворах состояние ТУЭ и урана обусловлено процессами гидролиза [8], и как следствие — в растворе присутствуют растворенные моно- и полиядерные комплексы различной степени ядерности и нерастворимые частицы — полимеры коллоидных размеров и осадков. Нами установлено, что доля изотопов плутония, америция и кюрия, адсорбированных на частицах более 1 мкм, составляет 3,1–72,9%, на частицах 0,1–1,0 мкм — 23,4–88,3% суммарной активности нуклидов в ЖРО, а на коллоидных частицах — 0,6–9,7%. В растворе имеется лишь некоторая их часть — 0,3–12,4% общей активности ТУЭ в воде.

На первой стадии гидролиза уранил-иона при pH 1,5 образуются ионы UO_2OH^+ , а затем полимеры $\text{U}_2\text{O}_5^{2+}$ и $\text{U}_3\text{O}_8^{2+}$. В процессе дальнейшего гидролиза по мере возрастания

Таблица 1. Фазовое распределение радионуклидов в ЖРО из объекта “Укрытие”, активность (концентрация) изотопа в исходной воде

Номер помещения	Изотоп, химический элемент	Активность изотопа в воде, Бк/дм ³	Фаза (размер частиц, мкм)			
			грубодисперсная твердая		коллоидная (0,01–0,10)	ионно-дисперсная
			> 1	0,1–1,0		
001/3	U	5,9*	0,05	5,42	0,35	94,18
	Pu	450	3,10	77,61	6,87	12,42
	^{241}Am	2500	3,21	86,38	8,47	1,93
	^{244}Cm	125	4,25	88,28	5,62	1,85
012/16	U	27*	3,08	4,88	0,88	91,15
	Pu	4100	55,56	40,57	0,93	2,94
	^{241}Am	37400	57,84	41,22	0,57	0,37
	^{244}Cm	930	34,37	63,26	1,61	0,75
012/5-8	U	30*	4,16	4,17	0,81	90,86
	Pu	3700	69,45	25,13	1,88	3,54
	^{241}Am	53800	72,86	23,42	3,38	0,33
	^{244}Cm	1140	50,53	39,14	9,72	0,61

*Концентрация, мг/дм³.

pH среды образуются $U_3O_8(OH)^+$, $U_3O_8(OH)_3^-$, $U_3O_8(OH)_4^{2-}$ [8, 9]. Для многоядерных гидролизованных форм в растворах предложены формулы $(UO_2)_3(OH)_5^+$, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, $(UO_2)_3(OH)_4^{2+}$, $(UO_2)_4(OH)_6^{2+}$, $(UO_2)_2OH_3^+$, $(UO_2)_4(OH)_7^+$. Гидролизованные формы уранил-иона, вероятно, присутствуют в коллоидной фазе с размером частиц от 0,001 до 0,01 мкм либо в ионно-дисперсном (растворенном) состоянии.

Ранее было установлено, что при ультрафильтрации на мембране ПС-100 с использованием комплексообразующих агентов — бианкерных поверхностно-активных веществ (ПАВ) (ММ 500–1020 г/моль) наблюдается эффективная очистка ЖРО не только от урана, но и от ТУЭ. Коэффициент задержания (R) урана и ТУЭ в форме их комплексных соединений с фосфоросодержащими олигоэфирами определяется массовым соотношением олигоэфир : уран (β). При соотношении β , равном (2–6) : 1, R для урана и ТУЭ превышает 91% и, как правило, составляет 99,0–99,6%. Синтезированные в ИХВС НАН Украины бианкерные ПАВ являются высокоселективными агентами при извлечении урана и ТУЭ. R при выделении изотопов стронция и цезия равен лишь 30–40%.

Вероятно, задерживание радионуклидов на мембране с размером пор 0,08 мкм — многостадийный процесс. Эти явления могут быть объяснены механизмом фильтрования с образованием осадка и закупориванием пор мембраны осадком [10]. На первой стадии ультрафильтрации из-за наличия изотопов ТУЭ и урана на грубодисперсной твердой фазе с размером частиц больше 0,1 мкм наблюдается эффективное задержание этих осадков на мембране. На следующей стадии при уменьшении размера пор мембраны происходит постепенное закупоривание пор мембраны мелкодисперсной твердой фазой и коллоидными частицами ЖРО. На заключительной стадии ультрафильтрации основная роль в задерживании радионуклидов отводится комплексным соединениям гидролизованных ионов урана и ТУЭ с бианкерными ПАВ, находящимися в растворенном состоянии и (или) в коллоидно-дисперсной фазе.

1. *Осипова Е. А.* Водорастворимые комплексообразующие полимеры // Соросов. образоват. журн. – 1999. – № 8. – С. 40–47.
2. *Руденко Л. И., Хан В. Е., Вортман М. Я. и др.* Взаимодействие урана с аминоксодержащим олигоэфиром при очистке вод методом комплексообразования и ультрафильтрации // Доп. НАН України. – 2006. – № 5. – С. 141–144.
3. *Руденко Л. И., Хан В. Е., Джужа О. В. и др.* Очистка жидких радиоактивных отходов от урана методом комплексообразования и ультрафильтрации // Там само. – 2007. – № 1. – С. 157–160.
4. *Руденко Л. И., Гуменная О. А., Хан В. Е. и др.* Очистка жидких радиоактивных отходов от урана реагентной ультрафильтрацией // Полимер. журн. – 2009. – **30**, № 4. – С. 186–191.
5. Пат. 84915 Україна. МПК(2006) С 02 F 1/00, С 02 F 1/54, С 02 F 1/58, С 02 F 1/56 (2006.01), С 02 F 1/64. Спосіб очищення води / М. Я. Вортман, Л. І. Руденко, В. Є.-І. Хан, О. В. Джужа, Н. С. Клименко, О. В. Шевчук, В. В. Шевченко. – № а 2006. – 11791; Заявл. 09.11.2006; Опубл. 10.12.2008; Бюл. № 23.
6. Пат. 85806 Україна. МПК (2006) С 02 F 1/00, С 02 F 1/54, С 02 F 1/58, С 02 F 1/62. Спосіб очищення води або рідких радіоактивних відходів від трансуранових елементів і урану / Л. І. Руденко, О. А. Гуменная, О. В. Джужа, В. Є.-І. Хан, М. Я. Вортман, Н. С. Клименко, О. В. Шевчук, В. В. Шевченко. – № а 2008. – 04739; Заявл. 14.04.2008; Опубл. 25.02.2009; Бюл. № 4.
7. *Корнеев А. А., Крилицын А. П., Стрихарь О. Л., Щербин В. Н.* Жидкие радиоактивные отходы внутри объекта “Укрытие” // Радиохимия. – 2002. – **44**, № 6. – С. 545–552.
8. *Химия актинидов : В 3 т. Т. 1 / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса; Пер. с англ. – Москва: Мир, 1991. – 525 с.*
9. *Химия актинидов : В 3 т. Т. 3 / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса; Пер. с англ. – Москва: Мир, 1999. – 647 с.*

10. Жужиков В. А. Фильтрование : Теория и практика разделения суспензий. – Москва: Химия, 1980. – 400 с.

*Институт биоорганической химии
и нефтехимии НАН Украины, Киев
Институт проблем безопасности атомных
электростанций НАН Украины, Чернобыль*

Поступило в редакцию 30.03.2009

L. I. Rudenko, O. A. Gumenna, V. E. Khan, O. V. Dzhuzha

A mechanism of purification of liquid radioactive waste from transuranium elements and uranium by the method of complex-formation and ultrafiltration

Data on the phase distribution of the concentration of uranium and the activity of transuranium elements (isotopes of plutonium, americium and curium) on a rough-dispersion hard phase, colloid particles with a size of 0.01–0.10 μm , and in the dissolved state in liquid radioactive wastes (LRW) from the object of “Ukrytiye” are got. They are used for finding out a possible mechanism of purification of LRW by the method of ultrafiltration with application of the complex-formation with a bianchor by superficially active oligoether.