

Л. И. Руденко, О. В. Джужа, В. Е. Хан

## Трансурановые элементы в жидких радиоактивных отходах из объекта “Укрытие”

(Представлено академиком НАН Украины В. П. Кухарем)

*We present the data on the phase distribution of the activity and the forms of existence of the isotopes of Cs, Sr, U, Pu, Am, and Cm of the coarse-dispersion solid phase with a size of particles of 0.1–1  $\mu\text{m}$  and more than 1  $\mu\text{m}$ , colloidal particles with a size of 0.01–0.1  $\mu\text{m}$ , and in the dissolved state in liquid radioactive wastes (LRW) from the “Ukrytie” object. The presence of a great content of transuranium elements in LRW, which exceeds the allowable norms for the existent evaporation apparatus of the Chernobyl NPP, is established.*

Главной особенностью объекта “Укрытие” Чернобыльской АЭС продолжает оставаться его потенциальная радиационная и ядерная опасность [1]. Существуют следующие факторы повышенной опасности: наличие на объекте большого количества радиоактивных элементов, распространение которых в окружающую среду не ограничено достаточно надежными физическими барьерами; имеющиеся топливосодержащие материалы, оставшиеся на объекте “Укрытие” после аварии, контролируются не полностью, и поэтому нет способа воздействия на их критичность.

До создания нового безопасного объекта “Укрытие-2” главной причиной изменения физико-химических свойств топливосодержащих материалов является вода. Под воздействием воды на их поверхности образуется слой вторичных продуктов эрозии, представляющих собой растворимые соли урана, трансурановых элементов и других радионуклидов. Существует тенденция к некоторому повышению содержания нуклидов в жидких радиоактивных отходах (ЖРО) из внутренних помещений объекта “Укрытие” [2]. Переработка ЖРО связана с соблюдением ряда критериев безопасности, важнейшими из которых является содержание  $\alpha$ -излучателей в перерабатываемых отходах. На объекте “Укрытие” основными  $\alpha$ -излучателями являются плутоний и америций.

Цель данной работы — изучение фазового распределения и форм нахождения изотопов цезия, стронция, урана, плутония, америция, кюрия в образцах ЖРО из объекта “Укрытие” на грубодисперсной твердой фазе, коллоидных частицах и в растворенном состоянии. Эти сведения необходимы для выбора метода очистки ЖРО.

Для исследования фазового распределения активности пробу ЖРО пропускали через ядерные мембраны с размером пор 1, 0,5, 0,1 мкм [3] и через мембрану Мифил со средним диаметром пор 0,01 мкм [4]. Фильтрат и осадки на фильтрах направляли на измерение активности  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{238-240}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  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. Обычно к коллоидно-дисперсным системам относят частицы размером 0,001–0,1 мкм. В данном сообщении рассмотрен более узкий интервал коллоидных частиц — 0,01–0,1 мкм. Поэтому ионно-дисперсная фаза может включать также некоторую часть коллоидных частиц.

Фильтрат после ультрафильтрации делили на две части, одну часть пропускали через катионообменную смолу КУ-2-8 ч СВ в водородной форме, а вторую — через анионообменную смолу АВ-17-8 ч СВ в гидроксильной форме. После измерения активности изотопов цезия, стронция, плутония, америция, кюрия и концентрации урана в исходных ЖРО, воде после мембраны с размером пор 0,01 мкм и в воде после сорбции на ионообменниках, получали долю каждого из радионуклидов в процентах активности (концентрации) в исходной воде в виде грубодисперсной твердой фазы размером  $> 1$  мкм, 0,1–1 мкм коллоидно-дисперсной и ионно-дисперсной фаз (отдельно катионная и анионная формы).

Для изучения состава и активности проб ЖРО использовали  $\gamma$ -спектрометр со сверхчистым германиевым детектором. Определение  $^{90}\text{Sr}$  проводили методом, основанным на извлечении его из азотнокислых растворов в колонке с насадкой, модифицированной краун-эфиром. Активность  $^{90}\text{Sr}$  измеряли с помощью радиометра РУБ-01П с блоком детектирования БДЖБ-06П1. Концентрацию урана определяли в растворах по интенсивности люминесценции ионов уранила при ее возбуждении ультрафиолетовым излучением азотного импульсного лазера. Активность изотопов плутония, америция и кюрия измеряли на  $\alpha$ -спектрометрическом комплексе фирмы Canberra.

Изучены радиохимический, фазово-дисперсный составы и формы нахождения радиоэлементов некоторых типичных образцов ЖРО, отобранных в 2004–2006 годах из помещений 012/16 (точка отбора 6), 012/13 (точка отбора 21) и 012/5–8 (точка отбора 32) (табл. 1). Схема помещений с указанием точек отбора проб приведена в работе [5]. рН данных образцов ЖРО соответственно 9,1, 9,8 и 8,8 составляло.

Активность  $^{137}\text{Cs}$  в изученных пробах воды равна  $(1,9\text{--}3,2) \cdot 10^7$  Бк/дм<sup>3</sup>. Доля растворенного изотопа цезия, находящегося в катионной форме, составляет 97,6–99,5% общего содержания этого изотопа. Активность  $^{137}\text{Cs}$  в составе взвешенной твердой фазы (грубодисперсной твердой фазы и коллоидных частиц) колеблется от  $1,4 \cdot 10^5$  до  $5,2 \cdot 10^5$  Бк/дм<sup>3</sup>. Доля твердой фазы с размером частиц  $> 1$  мкм в суммарной активности  $^{137}\text{Cs}$  в воде составляет 0,01–0,94%, а доля частиц размером 0,1–1 мкм — 0,09–0,38%. На коллоидных частицах размером 0,01–0,1 мкм сосредоточено 0,31–1,35% суммарной активности  $^{137}\text{Cs}$  в воде.

Активность  $^{90}\text{Sr}$  в пробах воды равна  $5,4 \cdot 10^4\text{--}1,8 \cdot 10^7$  Бк/дм<sup>3</sup>. Доля растворенного изотопа стронция, находящегося в катионной форме, составляет 74–95% общей активности этого изотопа в воде. Активность  $^{90}\text{Sr}$  в составе взвешенной твердой фазы колеблется от  $1,4 \cdot 10^4$  до  $9,9 \cdot 10^5$  Бк/дм<sup>3</sup> воды. Доля твердой фазы с размером частиц больше 1 мкм в суммарной активности  $^{90}\text{Sr}$  в воде составляет 2,4–9,2%, а доля частиц размером 0,1–1 мкм — 0,9–10,8%. На коллоидных частицах находится 0,4–6,9% суммарной активности  $^{90}\text{Sr}$  в воде.

Концентрация урана в пробах воды равна 4,2–30 мг/дм<sup>3</sup>. Доля растворенных изотопов урана составляет 91–95% общего их содержания в воде. Содержание изотопов урана на взвешенной твердой фазе в пересчете на 1 дм<sup>3</sup> воды 0,3–2,7 мг/дм<sup>3</sup>. Доля твердой фазы с размером частиц  $> 1$  мкм в суммарном содержании урана в воде 0,5–4,1%, а доля частиц размером 0,1–1 мкм — 1,6–4,9%. На коллоидных частицах сосредоточено 0,8–5,9% суммарного содержания урана.

Активность изотопов плутония ( $^{238}\text{Pu}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{240}\text{Pu}$ ) в воде равна  $1,4 \cdot 10^2\text{--}4,1 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup>. Доля растворенных изотопов плутония составляет 2,9–47,0% общей активности этих изотопов в воде. Активность изотопов плутония в составе взвешенной твердой фазы равна  $7,5 \cdot 10^1\text{--}4 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup> воды. Доля твердой фазы с размером частиц  $> 1$  мкм в суммарной активности изотопов плутония в воде составляет 11–69%, а доля частиц размером

0,1–1 мкм — 15–41%. На коллоидных частицах находится 0,9–28% суммарной активности изотопов плутония в воде.

Активность  $^{241}\text{Am}$  в воде равна  $2,1 \cdot 10^2$ – $5,4 \cdot 10^5$  Бк/дм<sup>3</sup>. Доля растворенного изотопа америция составляет 0,3–20% общей активности этого изотопа в воде. Активность  $^{241}\text{Am}$  в составе взвешенной твердой фазы равна  $1,9 \cdot 10^2$ – $5,3 \cdot 10^5$  Бк/дм<sup>3</sup> воды. Доля твердой фазы с размером частиц > 1 мкм в суммарной активности  $^{241}\text{Am}$  в воде — 18–73%, а доля частиц размером 0,1–1 мкм — 20–65%. На коллоидных частицах находится 0,6–19% суммарного содержания америция.

Активность  $^{244}\text{Cm}$  в воде равна  $11$ – $1,1 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup>. Доля растворенного изотопа кюрия составляет 0,6–24% общей активности этого изотопа в воде. Активность  $^{244}\text{Cm}$  в составе взвешенной твердой фазы равна  $10$ – $1,1 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup> воды. Доля твердой фазы с размером частиц > 1 мкм в суммарной активности  $^{244}\text{Cm}$  в воде составляет 18–51%, а доля частиц размером 0,1–1 мкм — 18–67%. На коллоидных частицах отмечается 1,6–18% суммарного содержания кюрия.

Авторами настоящего сообщения получены некоторые необычные данные о формах нахождения изотопов трансурановых элементов и урана. В предыдущих наших исследова-

Таблица 1. Фазовое распределение и формы нахождения радионуклидов в ЖРО из объекта “Укрытие”, процент активности (концентрации) данного изотопа в исходной воде

Номер помещения (точка отбора проб)	Изотоп, химический элемент	Активность данного изотопа в воде, Бк/дм <sup>3</sup>	Фаза (размер частиц, мкм)				
			грубодисперсная твердая		коллоидная (0,01–0,1)	ионно-дисперсная	
			> 1	0,1–1		катионная форма	анионная форма
012/16 (т. о. 6), отбор в 2004 г.	$^{137}\text{Cs}$	$2,1 \cdot 10^7$	0,68	0,09	1,35	97,67	Не опр.
	$^{90}\text{Sr}$	$7,3 \cdot 10^6$	9,23	0,92	2,42	88,66	—
	U	30*	1,49	1,84	1,48	95,21**	
	Pu	$3 \cdot 10^3$	44,24	14,78	27,66	13,32**	
	$^{241}\text{Am}$	$2,4 \cdot 10^4$	40,62	19,61	19,41	20,33**	
	$^{244}\text{Cm}$	$9 \cdot 10^2$	39,91	18,02	18,13	23,94**	
012/13 (т. о. 21), отбор 2005 г.	$^{137}\text{Cs}$	$1,9 \cdot 10^7$	0,01	0,26	0,47	99,47	Не опр.
	$^{90}\text{Sr}$	$5,4 \cdot 10^4$	8,39	10,76	6,93	73,94	—
	U	4,2*	0,54	1,56	5,90	91,98**	
	Pu	$1,4 \cdot 10^2$	11,00	38,61	4,25	46,81**	
	$^{241}\text{Am}$	$2,1 \cdot 10^2$	17,76	64,95	7,48	9,81**	
	$^{244}\text{Cm}$	11	18,02	66,67	8,11	7,21**	
012/16 (т. о. 6), отбор 2006 г.	$^{137}\text{Cs}$	$2,7 \cdot 10^7$	0,37	0,38	0,31	98,94	Не опр.
	$^{90}\text{Sr}$	$8,4 \cdot 10^6$	2,95	2,76	0,37	94,27	—
	U	27*	3,08	4,88	0,88	91,15**	
	Pu	$4,1 \cdot 10^3$	55,56	40,57	0,93	2,94**	
	$^{241}\text{Am}$	$3,7 \cdot 10^5$	57,84	41,22	0,57	0,37**	
	$^{244}\text{Cm}$	$9,3 \cdot 10^2$	34,37	63,26	1,61	0,75**	
012/5–8 (т. о. 32), отбор 2006 г.	$^{137}\text{Cs}$	$3,2 \cdot 10^7$	0,94	0,29	0,38	98,38	Не опр.
	$^{90}\text{Sr}$	$1,8 \cdot 10^7$	2,41	2,37	0,73	94,50	—
	U	29,7*	4,16	4,17	0,81	90,88**	
	Pu	$3,7 \cdot 10^3$	69,45	25,13	1,88	3,54**	
	$^{241}\text{Am}$	$5,4 \cdot 10^5$	72,86	23,42	3,38	0,33**	
	$^{244}\text{Cm}$	$1,1 \cdot 10^3$	50,53	39,14	9,72	0,61**	

\*Концентрация, мг/дм<sup>3</sup>; \*\* ионно-дисперсная фаза.

ниях [6–8] изотопы урана, плутония задерживались на анионообменной смоле АВ-17–8 ч СВ в гидроксильной форме и указанные изотопы были представлены в растворе анионными их соединениями. Так, уран в воде из объекта “Укрытие” определялся в воде аниона  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ . Здесь же происходило одинаковое поглощение ионов урана, плутония, америция и кюрия как на анионообменной смоле АВ-17–8 ч СВ в  $\text{OH}^-$ -форме, так и на катионообменной смоле КУ-2–8 ч СВ в  $\text{H}^+$ -форме. Указанное поведение нуклидов, вероятно, было вызвано преимущественным наличием в растворе коллоидной фазы (частиц размером 0,01–0,001 мкм), которые в слабощелочной среде (8,8–9,8) могли поглощаться и катионитом, и анионитом, в связи с возможной частичной перезарядкой коллоидных частиц [9].

В водных растворах состояние трансурановых элементов и урана обусловлено процессами гидролиза [10, 11]. Эти процессы сводятся к образованию на первой стадии моноядерного гидроксокомплекса, а затем и полиядерного продукта гидролиза. Могут также образовываться и оксокомплексы за счет взаимодействия моноядерных гидроксокомплексов или при отщеплении ионов водорода от полиядерных продуктов гидролиза. Скорость процесса гидролиза определяется второй стадией — образованием полиядерных гидроксо- и оксокомплексов. Следствием процесса гидролиза является присутствие в растворе как растворенных моно- и полиядерных комплексов различной степени ядерности, так и нерастворимых частиц — полимеров коллоидных размеров и осадков. Нами установлено, что доля изотопов плутония, америция и кюрия, адсорбированных на частицах  $> 1$  мкм, составляет 11–73%, на частицах 0,1–1 мкм — 15–67% суммарной активности нуклидов в ЖРО, а на коллоидных частицах — 0,6–28%. В растворе имеется лишь некоторая небольшая их часть — 0,4–24% общей активности трансурановых элементов (исключение составляет плутоний в образце из помещения 012/13).

Установлено большое содержание трансурановых элементов (см. табл. 1): активность изотопов  $^{238,239,240}\text{Pu}$  достигает  $4 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup>,  $^{241}\text{Am}$  —  $5 \cdot 10^5$  Бк/дм<sup>3</sup>,  $^{244}\text{Cm}$  —  $1 \cdot 10^3$  Бк/дм<sup>3</sup> и урана — до 30 мг/дм<sup>3</sup> ЖРО. При упаривании ЖРО по штатной технологии ЧАЭС суммарное содержание  $\alpha$ -излучателей может превышать допустимые нормы для существующих выпарных аппаратов. Для значительного снижения содержания трансурановых элементов, урана и присутствующих в ЖРО органических веществ нами разработаны деструктивные методы очистки с использованием перекиси водорода, перманганата калия и ультрафильтрации [12, 13]. Для существенного уменьшения содержания изотопов цезия и стронция в ЖРО предлагается использовать клиноптилолит [14] и другие неорганические сорбенты [15].

1. Ключников А. А., Краснов В. А., Рудько В. М., Щербин В. Н. Объект “Укрытие”: 1986. – 2006. – Чернобыль: Ин-т пробл. безопасности АЭС НАН Украины, 2006. – 168 с.
2. Боровой А. А. Ядерное топливо в объекте “Укрытие” // Атом. энергия. – 2006. – **100**, № 4. – С. 258–267.
3. Флеров Г. Н. Синтез сверхтяжелых элементов и применение методов ядерной физики в смежных областях // Весн. АН СССР. – 1984. – № 4. – С. 35–48.
4. Святченко В. В., Бильдюкевич А. В. Пористая структура промышленных и экспериментальных ультрафильтрационных мембран // Журн. прикл. химии. – 1991. – **64**, № 7. – С. 1571–1573.
5. Корнеев А. А., Кришцын А. П., Стрихарь О. Л., Щербин В. Н. Жидкие радиоактивные отходы внутри объекта “Укрытие” // Радиохимия. – 2002. – **44**, № 6. – С. 545–552.
6. Руденко Л. И., Скляр В. Я., Хан В. Е. Изучение фазового распределения и форм нахождения радионуклидов в воде из внутренних помещений объекта “Укрытие” и в грунтовых водах промплощадки методом ультрафильтрации // Доп. НАН України. – 1998. – № 6. – С. 153–157.
7. Руденко Л. И., Хан В. Е. Механизм миграции радионуклидов из объекта “Укрытие” в грунтовые воды // Там же. – 2001. – № 4. – С. 193–197.

8. Руденко Л. И., Хан В. Е., Панасюк Н. И. Физико-химическое обоснование механизма миграции радионуклидов из объекта “Укрытие” и его промплощадки в грунтовые воды // Радиохимия. – 2003. – 45, № 3. – С. 268–272.
9. Радиевый институт имени В. Г. Хлопина. К 50-летию со дня основания. – Ленинград: Наука, 1972. – 244 с.
10. Несмеянов А. Н. Радиохимия. – Москва: Химия, 1978. – 560 с.
11. Аналитическая химия урана. – Москва: Изд. АН СССР, 1962. – 432 с.
12. Руденко Л. И., Джуржа О. В., Хан В. Е. Окислительная и мембранная очистка жидких радиоактивных отходов от органических соединений и трансурановых элементов // Доп. НАН України. – 2006. – № 6. – С. 150–153.
13. Руденко Л. И., Джуржа О. В., Хан В. Е. Окислительная очистка жидких радиоактивных отходов от органических соединений и радионуклидов перманганатом калия // Там само. – 2007. – № 2. – С. 143–146.
14. Руденко Л. И., Скляр В. Я., Хан В. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов из объекта “Укрытие” от трансурановых элементов, Sr и  $\gamma$ -излучателей // Радиохимия. – 2004. – 46, № 2. – С. 184–187.
15. Мясоедова Г. В., Никишина В. А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева). – 2006. – 50, № 5. – С. 55–63.

*Институт биоорганической химии  
и нефтехимии НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 14.03.2007*