

Л. И. Руденко, В. Е. Хан, О. А. Аксеновская, В. И. Капковський,
О. В. Джужа, В. Н. Горбенко, А. В. Зубенко

Реагентная очистка жидких радиоактивных отходов от органических веществ и урана

(Представлено академиком НАН Украины В. П. Кухарем)

Вивчено очищення рідких радіоактивних відходів і модельних систем від органічних (полімерних) речовин і урану з використанням неорганічного коагулянта-флокулянта типу Сизол-2500. Застосування препарату Сизол-2500 дозволяє при меншому використанні доданого реагента досягти значного вилучення органічних (полімерних) сполук і альфа-випромінювального радіонукліда урану при істотному зниженні частки вторинних відходів.

Препараты группы “Сизол” являются высокоэффективными алюмокремнийсодержащими реагентами, обеспечивающими по сравнению с другими известными коагулянтами более глубокую очистку за счет улучшения процесса хлопьеобразования и интенсификации процесса осаждения хлопьев [1]. Коагулянты представляют собой соединения, способные гидролизаться в воде с образованием различных структур, обладающих высокими адсорбционными и адгезионными свойствами. Коллоидные частицы загрязнений, сталкиваясь с хлопьями гидролизованного коагулянта, прилипают к ним или 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 свойств загрязняющих воду веществ.

Рассматриваемые препараты интенсифицируют разделение суспензии 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 гидроксида алюминия, способствуют более быстрому росту их частиц. Другими словами, золь кремниевой кислоты является своеобразным флокулянтом, существенно ускоряющим процесс коагуляции. Кроме того, присутствие в реагенте золя кремниевой кислоты обуславливает образование гидроксида алюминия при более низких значениях рН.

Возможность очистки сточных вод нефтеперерабатывающих заводов с использованием кремниевых и алюмосодержащих коагулянтов-флокулянтов типа Сизол-2500 описана в работе [2]. При флотационной очистке при дозировании 0,5–0,6 мл 2,26% реагента Сизол-2500 (количество оксида кремния и алюминия 2,26%) на 1 дм³ сточных вод химическая потребность в кислороде (бихроматная окисляемость, ХПК) составляет 256–513 мг О₂/дм³. Недостатком этого метода является неполная очистка от органических соединений (гексанорастворимых соединений).

В работе [3] описана очистка жидких радиоактивных отходов (ЖРО) из объекта “Укрытие” Чернобыльской АЭС (ЧАЭС) от органических веществ и урана методом реагентной обработки известковым молоком, хлоридом железа (III) и полиакриламидом. Однако после такой обработки ЖРО ХПК уменьшается от 2100–2500 до 1000–1200 мг О₂/дм³ (степень очистки 42,9–60% по массе), а концентрация урана снижается от 16,1 до 9,5 мг/дм³ (степень очистки 41,1% по массе). Доля сгущенной суспензии (вторичных отходов) составляет примерно 6% общего объема ЖРО.

Авторами настоящего сообщения изучена возможность создания эффективного способа очистки ЖРО от органических соединений и урана при одновременном уменьшении доли вторичных отходов. В качестве объектов исследования служили: 1) модельный пылепоглощающий раствор (ППР). В концентрат ППР (~23% по массе) входит полимерное вещество силасинакрилатное связующее (~50% по массе), остаток — неионогенное поверхностно-активное вещество (ПАВ) ОП-7, глицерин, щавелевая, олеиновая и оксиэтилендифосфоновая кислоты и этиловый спирт; 2) ЖРО, содержащие соли, ПАВ, пленко- и комплексообразующие вещества, минеральные масла и другие органические соединения и продукты их деструкции. Содержание урана 12–34 мг/дм³, а их рН 9,03–9,18.

Концентрацию урана в воде устанавливали фотометрически в виде комплекса уранила с арсеназо (III) на фотометре КФК-2 при длине волны 670 нм [4]. Содержание органических (полимерных) веществ в исходном растворе и фильтрате определяли методом бихроматной окисляемости [5]. В ходе исследования определяли возможность очистки модельного ППР (0,17% по массе) с использованием раствора Сизол-2500 (6,5% по массе) [6, 7]. Предварительными опытами было установлено, что оптимальное значение рН для модельного раствора, при котором происходит максимальное разделение ППР на осадок и осветленную жидкость, равно 6–7.

Изучено влияние количества добавленного Сизола на 1 дм³ ППР при рН 6 на величину ХПК полученного фильтрата и массу сухого остатка органических веществ и введенного коагулянта-флокулянта после фильтрования на бумажном фильтре с размером пор больше 3 мкм. Масса сухого остатка осадка определялась упариванием осадка при температуре 105 °С в расчете на 1 дм³ ППР и доли сухого остатка осадка. При количестве введенного Сизола 20–30 мл водного раствора на 1 дм³ ППР ХПК фильтрата уменьшается от 2400 до 320–600 мг О₂/дм³ при доле сухого остатка осадка 0,116–0,128%.

На следующем этапе работы определяли возможность очистки модельного ППР (0,17% по массе) с использованием раствора Сизола (6,5% по массе) при содержании солей, г/дм³: NaNO₃ 29, NaCl 1, Na₂HPO₄ 0,1 (табл. 1). Влияние рН раствора, количество введенного

Таблица 1

рН	Количество добавленного Сизола, мл/дм ³ ППР	ХПК фильтрата, мг О ₂ /дм ³	Масса сухого остатка осадка, г/дм ³ ППР	Доля сухого остатка осадка, %
10,4	5, 10, 15, 20, 25, 30	Разделение ППР на осадок и осветленный раствор не происходит	—	—
6,54	0	2400	—	—
	20	700	1,94	0,194
	25	320	2,32	0,232
	30	200	2,37	0,237

Сизола (6,5% по массе) на 1 дм³ ППР на величину ХПК полученного фильтрата и массу сухого остатка осадка органических веществ и сухого коагулянта-флокулянта иллюстрирует табл. 1.

В щелочной среде ППР не разделяется на осадок и осветленный раствор. Другая ситуация наблюдается при рН ~7. ППР разделяется на сгущенную суспензию и осветленный раствор. Затем ППР фильтруется на бумажном фильтре. При количестве введенного раствора Сизол 20–30 мл на 1 дм³ ППР ХПК полученного фильтрата уменьшается от 2400 до 200–700 мг О₂/дм³ при доле сухого остатка осадка 0,194–0,237%. С увеличением содержания солей от 0 до 30,1 г/дм³ доля сухого остатка осадка увеличивается в 1,65–1,85 раза от 0,128 до 0,194–0,237%.

На завершающем этапе исследований изучена очистка проб ЖРО из внутренних помещений 001/3 (точка отбора 30) и 012/5 (точка отбора 31) из объекта “Укрытие” ЧАЭС [6, 7]. Схема внутренних помещений точек отбора приведена в статье [8]; характеристика образцов ЖРО — в табл. 2. Жидкие радиоактивные отходы содержат неорганические соли, силасинакрилатное связующее, ионогенное ПАВ ОП-7 и другие компоненты ППР, минеральные масла и иные органические соединения.

Влияние рН раствора, количества добавленного Сизола (6,5% по массе) на 1 дм³ ЖРО на величину ХПК, концентрацию урана в фильтрате и массу (долю) сухого остатка осадка иллюстрирует табл. 3. При добавлении к 1 дм³ ЖРО из помещения 001/3 (содержание урана 12 мг) 20–30 мл раствора Сизол при рН 6–7 и температуре 30 °С наблюдаются следующие показатели: ХПК уменьшается от 2520 до 270–317 мг О₂/дм³, степень очистки составляет 87,4–89,3%; концентрация урана снижается до 2,7–2,8 мг/дм³ при степени очистки 76,7–77,5%; при осветлении на бумажном фильтре и на мембране (размер пор 0,2 мкм) масса сухого остатка осадка составляет 0,359–0,371 г/дм³ ЖРО, а доля сухого остатка осадка — 0,0359–0,0371 г/дм³ ЖРО. Похожие данные получены также при осветлении ЖРО из помещения 012/5. При добавке 20–30 мл Сизола на 1 дм³ ЖРО при содержании урана 34 мг/дм³ и температуре 10–20 °С были получены следующие данные: ХПК уменьшается от 2100 до 35–40 мг О₂/дм³ при степени очистки 98,1–98,3%; концентрация урана снижается

Таблица 2

Помещение	рН	ХПК, мг О ₂ /дм ³	Концентрация урана, мг/дм ³	Активность, Бк/дм ³	
				¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr
001/3	9,03	2520	12	9,3 · 10 ⁶	2,7 · 10 ⁶
012/5	9,18	2100	34	4,2 · 10 ⁷	5,2 · 10 ⁶

Таблица 3

рН	Объем добавленного Сизола, мл/дм ³ ЖРО	ХПК фильтрата, мг О ₂ /дм ³ (степень очистки, %)	Концентрация урана в фильтрате, мг/дм ³ (степень очистки, %)	Масса сухого остатка осадка, г/дм ³ (доля сухого остатка осадка, %)
6	20	317 (87,4)	Пом. 001/3 точка отбора 30 2,7 (77,5)	0,359 (0,0359)
7	30	270 (89,3)	2,8 (76,7)	0,371 (0,0371)
6	20	40 (98,1)	Пом. 012/5 точка отбора 31 9,2 (72,9)	0,305 (0,0305)
7	30	35 (98,3)	9,5 (72,1)	0,300 (0,0300)

до 9,2–9,5 мг/дм³ при степени очистки 72,1–72,9%; масса сухого остатка осадка составляет 0,300–0,305 г/дм³ ЖРО при доле сухого остатка осадка 0,0300–0,0305 г/дм³ ЖРО.

В то же время при реагентной обработке ЖРО из помещений 001/3 и 012/5 известковым молоком при рН 10–11, а затем раствором FeCl₃ (600 мг) и раствором полиакриламида (0,6 мг) после отстаивания в течение 1 сут массовая доля сгущенной суспензии равна 5,2–5,8% общей массы ЖРО. ХПК фильтрата составляет 1084–1440 мг О₂/дм³ при степени очистки 42,9–51,6%. Концентрация урана снижается от 12–34 до 6,96–20,7 мг/дм³ при степени очистки 39,1–42,0%, а доля сухого остатка осадка равна 0,52–0,58%.

Предложенный способ очистки ЖРО [6, 7] имеет значительные преимущества по сравнению с аналогом и прототипом [2, 3]. При меньших затратах добавленного реагента в сравнении с прототипом достигается значительно большая эффективность очистки от органических соединений, в том числе и от полимерного продукта — силасинакрилатного связующего и других трудноудаляемых веществ (ионогенных ПАВ, минеральных масел и иных соединений) и альфа-излучающего радионуклида — урана. Значительным преимуществом при использовании Сизола является снижение доли вторичных отходов — массы сухого остатка (г/дм³ ЖРО) и доли сухого остатка осадка (%).

Таким образом, описанный нами способ очистки ЖРО имеет важное значение для ДСП “Чернобыльская АЭС”, поскольку он позволяет провести предварительную очистку ЖРО от трудноудаляемых веществ и других органических соединений, а также от урана при одновременном весомерном снижении доли вторичных отходов.

1. Пат. 80425 Україна, МПК (2006) С 02 F 1/52, С 01 F 7/00, С 01 F 7/26 (2007.01), С 01 F 7/28 (2007.01), С 01 F 7/48 (2007.01), С 01 F 7/56 (2007.01), С 01 F 7/60 (2007.01), В 01J 14/00. Спосіб одержання коагулянту / В. І. Кашковський, В. В. Войновський, О. В. Зубенко. – № 20041109134; Заявл. 08.11.2004; Опубл. 25.09.2007; Бюл. № 15.
2. Кашковський В. І., Войновський В. В., Зубенко А. В. Реагентная очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. — <http://waste.com.ua/cooperation/2008/theses/kashkovskia2.html>.
3. Руденко Л. И., Скляр В. Я., Хан В. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов из объекта “Укрытие” от трансураниевых элементов, Sr и γ-излучателей // Радиохимия. – 2004. – 46, № 2. – С. 184–187.
4. Упор Э., Мохай М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. – Москва: Мир, 1985. – 385 с.
5. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1976. – 375 с.
6. Пат. 51288 Україна, МПК (2009) С 02 F 1/00, G 21 F 9/04. Спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від органічних речовин і урану / Л. І. Руденко, В. Є. Хан, О. А. Гуменна, В. І. Кашковський, О. В. Джужа, В. М. Горбенко, О. В. Зубенко. – № у 201000467; Заявл. 18.01.2010; Опубл. 12.07.2010; Бюл. № 13.
7. Пат. 91810 Україна. МПК (2009) С 02 F 1/00, G 21 F 9/04. Спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від органічних речовин і урану / Л. І. Руденко, В. Є. Хан, О. А. Гуменна, В. І. Кашковський, О. В. Джужа, В. М. Горбенко, О. В. Зубенко. – № а 201000465; Заявл. 18.01.2010; Опубл. 25.08.2010; Бюл. № 16.
8. Корнеев А. А., Криницын А. П., Стрихарь О. Л., Щербин В. Н. Жидкие радиоактивные отходы внутри объекта “Укрытие” // Радиохимия. – 2002. – 44, № 6. – С. 545–552.

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

Поступило в редакцию 05.10.2010

L. I. Rudenko, V. E. Khan, O. A. Aksenovska, V. I. Kashkovskiy,
O. V. Dzhuzha, V. M. Gorbenko, O. V. Zubenko

Reagents purification of liquid radioactive waste from organic substances and uranium

Purification of liquid radioactive waste and model systems from organic (polymeric) substances and uranium with the use of inorganic coagulant-flocculant Sizol-2500 is studied. Application of Sizol-2500 enables one, at less expenses of the added reagent, to attain the substantial removal of organic (polymeric) compounds and α -emitting radionuclide, uranium, at a considerable decrease of a part of secondary wastes.