

3. Лопатин В. В., Берестенев В. А., Анжей А. Г. и др. Новое поколение полиакриламидных гелей для имплантации. Биодеструкция и другие проблемы применения полиакриламидных гелей // *Анналы пласт., реконструктив. и эстет. хирургии.* — 2004. — № 2. — С. 25–30.
4. Кебулалдзе И. М. Медико-биологическая характеристика полимерных материалов на основе полиакриламида // *Реконструктив.-пласт. хирургия.* — 2006. — 4, № 2. — С. 5–14.

*Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 03.10.2007

УДК 621.039.741

© 2008

Л. И. Руденко, О. В. Джужа, В. Е. Хан

Окислительная очистка кубовых остатков жидких радиоактивных отходов от органических веществ и трансурановых элементов

(Представлено академиком НАН Украины В. П. Кухарем)

Regularities of the oxidizing purification of deep blue residues of liquid radioactive wastes (LRW) from organic compounds and transuranium elements (TUE) with the use of hydrogen peroxide, and permanganate of potassium and the subsequent ultrafiltration are studied. The optimum modes of oxidization are established. Under the indicated conditions, the initial dichromate oxidizability of deep blue tailings of LRW goes down from 6000–9500 to 500–1000 mgO₂/dm³, the activity of TUE diminishes on the isotopes of ^{238,239,240}Pu by ≥ 74–87%, ²⁴¹Am by ≥ 94–95%, ²⁴⁴Cm by ≥ 90–95%, and the concentration of uranium by 94–99%. Introduction of the developed method on the Chernobyl NPP is offered.

Переработка жидких радиоактивных отходов (ЖРО) из объекта “Укрытие” Чернобыльской АЭС связана с соблюдением ряда критериев безопасности, важнейшими из которых являются содержание органических веществ и активность α-излучающих радионуклидов. Практика химического цеха ЧАЭС показала, что наличие органических соединений в кубовых остатках является препятствием в работе выпарных аппаратов, поскольку при определенных концентрациях этих веществ в процессе дальнейшего концентрирования остатков змеевики забиваются и выходят из строя указанные аппараты. Присутствие α-излучающих трансурановых элементов (ТУЭ) с удельной активностью больше $3,7 \cdot 10^2$ Бк/дм³ недопустимо с точки зрения безопасного обслуживания хранилищ ЖРО на ЧАЭС и последующего их глубокого концентрирования перед переработкой в твердые отходы.

В мировой практике нет необходимого опыта очистки ЖРО, образовавшихся в результате техногенной ядерной аварии. Существует способ окислительной очистки кубовых остатков ЖРО (Ленинградская АЭС) перекисью водорода и перманганатом калия для уменьшения содержания органических соединений и последующего применения ферроцианидного сорбента для снижения активности радионуклидов (^{134,137}Cs, ⁶⁰Co) [1]. Однако для несравненно более сложных систем, в которых присутствуют большое количество различных органических соединений, значительное содержание α-излучающих нуклидов — ЖРО

и кубовых остатков ЖРО ЧАЭС, отсутствуют данные по эффективному методу снижения содержания органических веществ и ТУЭ. В связи с этим актуальными являются исследования по разработке метода окислительной очистки ЖРО и кубовых остатков ЖРО, использование которого позволит решить важнейшее направление деятельности ЧАЭС — захоронение ЖРО из объекта “Укрытие” с большим содержанием органических веществ в виде твердых радиоактивных отходов.

Изучение закономерностей окислительной очистки кубовых остатков ЖРО от органических соединений и ТУЭ с использованием перекиси водорода, перманганата калия и ультрафильтрации предопределило цель работы авторов настоящего сообщения.

Количество органических веществ определяли методом бихроматной окисляемости (ХПК) [2]. Концентрацию урана в пробах устанавливали фотометрическим методом в виде комплекса с арсеназо III и по интенсивности люминесценции ионов уранила при их возбуждении ультрафиолетовым излучением азотного импульсного лазера. Активность изотопов Pu, ^{241}Am и ^{244}Cm находили на α -спектрометрическом комплексе фирмы Canberra. Для исследований брали кубовые остатки ЖРО с характеристиками: органические вещества 7,4–15 г/дм³, ХПК 6000–9500 мгО₂/дм³, неорганические соли 50–251 г/дм³, рН 13,1–13,5. С использованием концентрированной азотной кислоты кубовые остатки ЖРО доводили до рН 3,7–4,0. При этом происходило интенсивное газообразование за счет наличия в растворах карбонатов и поверхностно-активных веществ, а также выпадение осадков. Осадок удаляли центрифугированием, ХПК снижалась от 6000–9500 до 3300–4600 мгО₂/дм³. Затем фугат кубовых остатков окисляли пероксидом водорода на катализаторе FeSO₄ 1 г/дм³ при 70–80 °С в течение 1 ч. Изучали влияние массовой концентрации пероксида водорода (5–35%), массового соотношения органическое вещество — 100% пероксид водорода (α) на ХПК кубовых остатков ЖРО (табл. 1). Ориентировочно содержание органических веществ в кубовых остатках находили на основании определения ХПК модельной системы (растворы ОП-7, глицерина и щавелевой кислоты) с известным содержанием органических веществ и неизвестного количества органических соединений в кубовых остатках, зная его ХПК. Уменьшение концентрации приводит к существенному снижению α . Оптимальная массовая концентрация пероксида составляет 5–10%, а массовое соотношение α равно 1 : 1. При массовом соотношении кубовых остатков ЖРО и H₂O₂ (100%) 100 : (0,5–0,7) ХПК снижается от 3300–4600 до 1400–2000 мгО₂/дм³.

Кубовые остатки ЖРО после окислительной очистки H₂O₂ в оптимальных условиях с ХПК (1800–2000 мгО₂/дм³) дополнительно окисляли 5–10% раствором перманганата калия при рН 12, температуре 70–80 °С и продолжительности процесса 3 ч (табл. 2). Опти-

Таблица 1

ХПК, мгО ₂ /дм ³		Концентрация H ₂ O ₂ , % по массе	Массовое соотношение, α	ХПК окисленной пробы, мгО ₂ /дм ³
исходные кубовые остатки (рН 13,1–13,5)	после доведения до рН 4 и центрифугирования			
6000	4600	35	1 : 7	2400
6000	4600	17,5	1 : 2	2300
9500	4600	10	1 : 0,5	2600
9500	4600	10	1 : 1	1400–1500
9500	4600	10	1 : 2,5	800–1200
6100	3300	5	1 : 0,5	3100–3200
6100	3300	5	1 : 1	1800–2000
6100	3300	5	1 : 2,5	550

мальное массовое соотношение органическое вещество — 100% перманганат калия (β) составляет 1 : (0,5–1,0). При массовом соотношении кубовые остатки ЖРО — 100% перманганат калия 100 : (0,28–0,30) ХПК окисленной пробы составляла 500–1000 мгО₂/дм³.

Недостатком описанного метода окислительной очистки пероксидом является применение кислоты для доведения начальных кубовых остатков от рН 13,1–13,5 до рН 4 и на следующем этапе, при окислении перманганатом, добавка концентрированной щелочи — для создания рН раствора 12, что приводит к дополнительным расходам реагентов. Для устранения этого кубовые остатки сначала окисляли 5% раствором перманганата калия при рН 13,1–13,5 при 70–80 °С 3 ч, а затем доводили их до рН 4 и окисляли пероксидом водорода на катализаторе FeSO₄ 1 г/дм³ при той же температуре и длительности процесса 1 ч. Изучали влияние массового соотношения органическое вещество — 100% перманганат калия (β_1) на ХПК кубовых остатков ЖРО (табл. 3). Увеличение массового соотношения β_1 приводит к уменьшению ХПК окисленной пробы. Оптимальное массовое соотношение β_1 составляет 1 : (0,5–1,0), при котором ХПК снижается от 6000–9500 до 3400–4900 мгО₂/дм³. Массовое соотношение кубовых остатков ЖРО и KMnO₄ (100%) зависит от начального ХПК и равно 100 : (0,4–1,5).

Затем исследовали влияние концентрации пероксида и массового соотношения органическое вещество — 100% пероксид водорода (α_1) на ХПК окисленной пробы. Для опытов брали кубовые остатки ЖРО, окисленные перманганатом калия с характеристиками, приведенными в табл. 3. Уменьшение концентрации пероксида водорода приводит к существенному снижению массового соотношения α_1 . Оптимальная массовая концентрация пероксида 5–10%, а массовое соотношение α_1 составляет 1 : 1. При массовом соотношении кубовых остатков ЖРО и H₂O₂ (100%) 100 : (0,7–0,8) ХПК снижается от 4600–4900 до 800–2000 мгО₂/дм³.

Таким образом, независимо от последовательности окисления кубовых остатков и с учетом погрешности опытов, испытанные методы окисления приводят к примерно одинаковой бихроматной окисляемости, а значит, и к такому же содержанию органических веществ.

Ранее при использовании ЖРО было показано [3–5], что при окислении таких систем разрушаются комплексные соединения органических веществ с металлами, радионуклиды,

Таблица 2

Концентрация H ₂ O ₂ , % по массе	Исходное ХПК, мгО ₂ /дм ³	Массовое соотношение β_1	ХПК окисленной пробы, мгО ₂ /дм ³
10	2000	1 : 0,5	800–1000
10	2000	1 : 1	600–700
5	1800	1 : 0,5	500–600

Таблица 3

ХПК исходных кубовых остатков, мгО ₂ /дм ³	Массовое соотношение β_1	ХПК окисленной пробы, мгО ₂ /дм ³
6000	1 : 0,38	5400
6000	1 : 0,57	4700
6000	1 : 0,85	4500
9500	1 : 0,5	4700–4900
9500	1 : 1	3400–3600
9500	1 : 2,5	1800–2300
6100	1 : 0,5	4600–4800

Таблица 4

Объект исследования	Концентрация H_2O_2 , % (по массе)	Активность, Бк/дм ³					Уран, мг/дм ³
		¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	^{238,239,240} Pu	²⁴¹ Am	²⁴⁴ Cm	
Исходные кубовые остатки № 1	—	$1,7 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^4$	6,3	42	2	0,6
Окисленные кубовые остатки № 1: H_2O_2 – KMnO_4	35	$1,1 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^4$	1,63	2,7	< 0,1	0,032
KMnO_4 – H_2O_2	35	$1,1 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^4$	6,7	1,8	0,79	0,034
H_2O_2 – KMnO_4	17,5	$1,1 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^4$	0,8	2,2	0,12	0,004
KMnO_4 – H_2O_2	17,5	$1,1 \cdot 10^7$	$1,1 \cdot 10^4$	2,79	12,7	0,63	0,22
Исходные кубовые остатки № 2	—	$1,9 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^3$	$9,6 \cdot 10^3$	$4,7 \cdot 10^2$	17
Окисленные кубовые остатки № 2: H_2O_2 – KMnO_4	5	$1,7 \cdot 10^7$	$5,7 \cdot 10^3$	45	175	8	0,1
KMnO_4 – H_2O_2	5	$1,9 \cdot 10^7$	$3,0 \cdot 10^6$	230	640	90	2,4

способные участвовать в сорбционных процессах, переходят в ионную форму. Кроме того, в очищаемом растворе происходит образование гидроксидов железа и двуокиси марганца хороших сорбентов для нуклидов. В соответствии с этим, в растворах происходит существенное снижение концентрации урана и активности ТУЭ.

Проведено сравнительное изучение радионуклидного состава исходных и окисленных кубовых остатков с использованием двух указанных выше методов в оптимальных режимах ведения процесса. Более эффективна последовательная окислительная очистка пероксидом водорода, а затем перманганатом калия и последующая ультрафильтрация на мембране ПС-100 (по сравнению с другим рассмотренным методом окисления), применение которого снижает активность изотопов Pu на ≥ 74 –87%, ²⁴¹Am на ≥ 94 –95%, ²⁴⁴Cm на ≥ 90 –95% и концентрацию урана на 94–99% (табл. 4).

Таким образом, установлена эффективность применения предварительной очистки кубовых остатков ЖРО от органических соединений, ТУЭ и урана при пероксидном и перманганатном окислении с последующей ультрафильтрацией, что будет иметь принципиальное значение для совершенствования технологии подготовки отходов для существующих выпарных аппаратов. Реализацию разработанного окислительного метода очистки ЖРО предложено для внедрения на ЧАЭС.

1. Савкин А. Е., Моренова А. Г., Захарова Е. В., Родыгина Н. И. Окислительно-сорбционная очистка кубовых остатков Ленинградской АЭС от радионуклидов // Радиохимия. – 2003. – **45**, № 4. – С. 363–365.
2. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1971. – 376 с.
3. Руденко Л. И., Джуужа 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.
4. Руденко Л. И., Джуужа О. В., Хан В. Е. Окислительная очистка жидких радиоактивных отходов от органических соединений и радионуклидов перманганатом калия // Там само. – 2007. – № 2. – С. 149–151.
5. Пат. 27863 Україна, МПК⁷ G 21 F 9/00 – F 9/04. Спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від трансуранових елементів / Л. І. Руденко, О. В. Джуужа, В. Є. Хан. – № а 2006 07335; Заявл. 03.07.06; Оpubл. 26.11.07, Бюл. № 19.

Институт биоорганической химии и нефтехимии
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 12.11.2007