

УДК 541.49: 546. 791.6 + 546.73

## Очистка жидких радиоактивных отходов от урана реагентной ультрафильтрацией

Л.И. Руденко<sup>1</sup>, А.А. Гуменная<sup>1</sup>, В.Е. Хан<sup>1</sup>, О.В. Джужа<sup>1</sup>, М.Я. Вортман<sup>2</sup>, А.В. Шевчук<sup>2</sup>, Н.С. Клименко<sup>2</sup>, В.В. Шевченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины  
1, ул. Мурманская, Киев, 02660, Украина

<sup>2</sup>Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины  
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

*Изучена реагентная ультрафильтрация модельных водных растворов и жидких радиоактивных отходов для выделения урана. По своим свойствам синтезированные нами фосфорсодержащие олигомеры являются высокоселективными агентами и находятся на уровне известного полиэтиленimina, использующегося для выделения ионов урана.*

Принципиальная возможность эффективного выделения урана из жидких радиоактивных отходов (ЖРО) объекта «Укрытие» Чернобыльской АЭС методом ультрафильтрации в сочетании с комплексообразованием показана нами в работах [1–3]. Указанный метод предполагает связывание иона  $UO_2^{2+}$  в комплексы с водорастворимыми олигомерами и ультрафильтрацию, при которой происходит отделение связанных в комплексы ионов урана от несвязанных компонентов раствора. Этот метод характеризуется высокой избирательностью к указанному иону урана и малой энергоемкостью процесса ультрафильтрации. Вместе с тем, актуальной задачей остается поиск дешевых и эффективных комплексообразователей полимерного типа. В отличие от общепринятого подхода, основанного на применении в качестве комплексообразователей водорастворимых полимеров высокой молекулярной массы [4], нами развивается направление, связанное с использованием для этой цели функционализированных олигомерных поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1–3].

Цель данной работы – исследование влияния физико-химических параметров модельных водных растворов на выделение урана из ЖРО объекта «Укрытие» ЧАЭС с использованием комплексообразующих поверхностно-активных олигомеров, содержащих в своем составе фосфорнокислые группы, и

ультрафильтрации.

### Экспериментальная часть

Для связывания урана применяли синтезированные нами поверхностно-активные олигоэфиры линейной (I, II) и разветвленной структуры (III), содержащие на концах цепи фосфорнокислые группы (табл. 1). Синтезированные олигоэфиры представляют собой смолистые вещества, растворяющиеся в воде с образованием коллоидных растворов, а также в диметилфосформиде, диметилацетамиде и других полярных растворителях.

Концентрационную зависимость поверхностного натяжения водных растворов этих соединений определяли методом Вильгельми при температуре 20 °С. Использовали тонкую платиновую пластину и стакан из тефлона. Растворы готовили на дважды перегнанной воде с обязательной проверкой ее поверхностного натяжения. Использовали воду, поверхностное натяжение которой было близкое к справочным данным (72,75 мН/м). Необходимые концентрации исследуемых соединений получали методом последовательного разбавления. За поверхностное натяжение растворов принимали усредненные значения не менее трех отдельных измерений. Ошибка измерений была не выше 0,95. На их основе были построены изотермы поверхностного натяжения.

Критерием оценки поверхностной активности является величина предельной поверхностной

Таблица 1. Поверхностно-активные характеристики синтезированных олигоэфиров

Олигоэфир	ММ, г/моль	A*, %	K, Н·м <sup>2</sup> /моль	ККМ, моль/л	$\sigma_{\text{мин.}}$ , мН/м
I	580	33,3	$0,280 \cdot 10^{-2}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	44,3
II	500	39,1	$0,042 \cdot 10^{-2}$	$7,27 \cdot 10^{-2}$	48,5
III	1020	28,6	$5,600 \cdot 10^{-2}$	$3,37 \cdot 10^{-2}$	38,8

\*Содержание фосфорнокислых групп

Таблица 2. Влияние pH модельного раствора\* на коэффициент задержания урана (R) комплексами фосфоросодержащих олигоэфиров (I–III) после ультрафильтрации

pH	Олигоэфир (I)		Олигоэфир (II)		Олигоэфир (III)	
	$C^{**}$ , мг/дм <sup>3</sup>	R, %	$C^{**}$ , мг/дм <sup>3</sup>	R, %	$C^{**}$ , мг/дм <sup>3</sup>	R, %
2	10,0	50,0	9,8–10,0	0–2	10	0
4	2,1	89,5	1,0–2,3	77–90	0–0,050	99,50–100
6	2,0	90,0	0,05–0,61	93,9–99,5	0–0,025	99,75–100
7	2,0	90,0	4,6–6,0	40–54	0,380	96,20

\*Концентрация урана – 20 мг/дм<sup>3</sup> олигоэфир (I), 10 мг/дм<sup>3</sup> олигоэфир (II) и (III);  $\beta = 2:1$ , фоновый электролит CaCl<sub>2</sub> (0,01 моль/дм<sup>3</sup>).

\*\*Концентрация урана в фильтрате.

активности  $K$ , определяемая экстраполяцией концентрационной зависимости поверхностного натяжения раствора к нулевой концентрации [5, 6]. Из изотермы поверхностного натяжения определяли также значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) и минимальное поверхностное натяжение при достижении ККМ ( $\sigma_{\text{мин}}$ ).

В качестве образца сравнения использовали полиэтиленмин разветвленной структуры с молекулярной массой 60 000 г/моль (Aldrich).

Опыты по очистке воды проводились на ультрафильтрационной установке [7–9] с использованием умеренно гидрофобных мембран на основе ароматического полисульфона ПС-100 со средним диаметром пор 0,08 мкм. Объектами исследования были модельные растворы соли UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, пылеподавляющий состав и фоновые электролиты, а также ЖРО из внутренних помещений (012/16 и 012/5) объекта «Укрытие». В пылеподавляющий состав входили водные растворы поверхностно-активного вещества ОП-7, глицерина, водно-эмульсионного силасинакрилатного связующего, щавелевой кислоты и родамина 6Ж [10]. В модельных растворах и ЖРО концентрация урана составляла 1–39 мг/дм<sup>3</sup>, а их pH 5,5–7,0. Очистка этих растворов велась с использованием расчетных количеств раствора олигомера и урана при массовом соотношении от 1:1 до 10:1. Массовая концентрация водных растворов олигомера составляла 0,1 %. Величину pH растворов регулировали раствором гидроксида натрия.

Концентрацию урана в растворах определяли фотометрически в виде комплекса с арсеназо III [11]. Фильтрат после очистки на мембране и исходный раствор направляли на измерение концентрации урана. С использованием этих данных определяли коэффициент задержания урана (R), представляющего отношение разности исходной и конечной концентрации урана к исходной его концентрации, выраженной в процентах.

### Обсуждение результатов

Синтезированные фосфоросодержащие олигоэфиры по своей природе амфифильны, а по своему строению относятся к бианкерным ПАВ [5, 6]. Гидрофобным блоком является ароматический линейный эфир

(I), алифатический линейный (II) или разветвленный эфир (III), а фосфорнокислые группы на концах цепи придают им гидрофильные свойства. Кроме того, данные олигомеры характеризуются различным содержанием фосфорнокислых групп. Присутствие гидрофильных ионогенных центров на концах гибкой линейной или разветвленной гидрофобной составляющей является существенным отличием синтезированных соединений от классических ПАВ.

Поверхностно-активные свойства данных соединений представлены в табл. 1.

Эти олигоэфиры проявляют поверхностно-активные свойства, близкие или превосходящие на 1–2 порядка по величине  $K$  ПАВ традиционного строения. В случае линейных олигоэфиров более высокая поверхностная активность присуща ароматическому олигоэфирному ПАВ (I), который характеризуется и более низкими величинами ККМ и  $\sigma_{\text{мин}}$ . С изменением химического состава и разветвлением строения, а также увеличением молекулярной массы гидрофобной составляющей (олигоэфир III) значение  $K$  возрастает, а ККМ падает. Наиболее эффективным ПАВ в

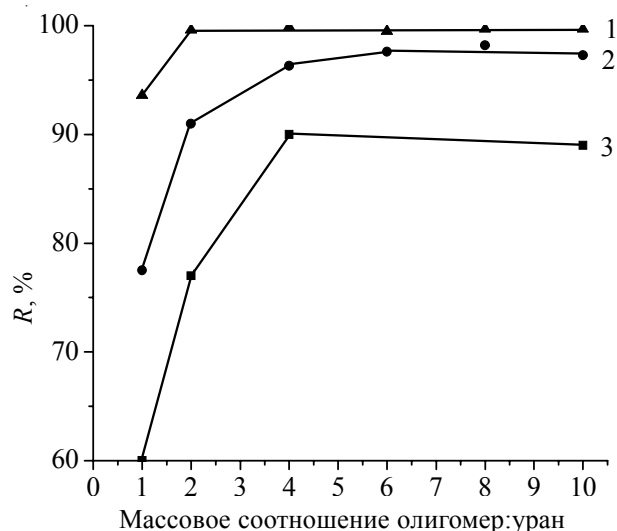


Рисунок. Влияние массового соотношения олигомер:уран ( $\beta$ ) на коэффициент задержания урана (R) после ультрафильтрации модельных растворов: 1 – олигоэфир (III), 2 – олигоэфир (II), 3 – олигоэфир (I). Фоновый электролит CaCl<sub>2</sub> (0,01 моль/дм<sup>3</sup>)

Таблица 3. Эффективность использования олигоэфиров (I–III) при очистке образцов ЖРО из помещения объекта «Укрытие» от урана

Образец ЖРО	Соединение	Концентрация урана в образце ЖРО, мг/дм <sup>3</sup>	$\beta$	Концентрация урана в фильтрате, мг/дм <sup>3</sup>	$R$ , %
012/16	олигомер I [2]	39	4:1	1,20	96,2
		39	6:1	0,13	99,7
		39	10:1	0,04	99,9
	олигомер II	33	2:1	2,90	91,2
		33	4:1	0,21	99,4
		33	6:1	0,14	99,6
	олигомер III	33	2:1	0,52	98,4
		33	4:1	0,56	98,3
		33	6:1	0,77	97,7
	полиэтиленимин	33	2:1	0,12	99,6
		33	4:1	1,20	96,4
		33	6:1	10,00	69,7
012/5	олигомер I [2]	33	4:1	3,70	88,8
		33	6:1	1,10	96,7
		33	10:1	0,63	98,1
	олигомер II	39	2:1	1,30	96,7
		39	4:1	0,43	98,9
		39	6:1	1,40	96,4
	олигомер III	39	2:1	0,56	98,6
		39	4:1	0,22	99,4
		39	6:1	0,21	99,5
	полиэтиленимин	39	2:1	0,23	99,4
		39	4:1	1,20	96,9
		39	6:1	1,70	95,6

исследованном ряду является алифатический олигоэфир разветвленного строения (III).

При определении эффективности синтезированных олигомерных соединений в процессе задержания урана из водных растворов исследовалось влияние таких физико-химических параметров как pH раствора, соотношение олигомер:уран, концентрация урана, ионная сила раствора. Влияние pH раствора на коэффициент задержания урана ( $R$ ) олигоэфирами (I–III) с последующей ультрафильтрацией модельного раствора представлены в табл. 2. При увеличении pH раствора от 2 до 7 происходит повышение коэффициента  $R$ , аналогичное описанное ранее [1–3]. Наиболее полное задержание урана фосфоросодержащими олигоэфирами наблюдается при pH 6. Зависимость коэффициента  $R$  комплексов урана от pH раствора объясняется конформационными изменениями в молекулах изученных олигомеров, а также вкладом электрохимического механизма задерживания. Введение небольшого количества электролита  $\text{CaCl}_2$  способствует разворачиванию макромолекулярного клубка и повышению устойчивости полимерного комплекса.

Следует отметить, что низкие значения величины  $R$  для олигоэфиров (II) и (III) при pH 2 делает их, в отличие от олигоэфира (I), перспективными для последующей регенерации.

Как установлено специальными экспериментами,

коэффициент задержания урана в форме его комплексных соединений с фосфорнокислотными олигоэфирами (I–III) определяется массовым соотношением олигомер:уран ( $\beta$ ). В наших опытах модельные растворы соли урана доводили до величины pH 6 и вносили расчетное количество комплексообразователя для достижения заданного значения  $\beta$ . Полученную суспензию перемешивали, выдерживали в течение 1 ч. и после этого проводили ее разделение на ультрафильтрационной установке. Сопоставление эффективности удаления урана из модельных растворов при его концентрации 20 мг/дм<sup>3</sup> от величины  $\beta$  приведено на рисунке. Коэффициент  $R$  достигает максимального значения при  $\beta$ , равном (2–6):1. При больших значениях  $\beta$  коэффициент  $R$  повышается незначительно, либо остается на прежнем уровне. При всех изученных величинах  $\beta$  более высокий коэффициент  $R$  на модельных растворах наблюдается при использовании олигомера (III). Очевидно, разветвленная структура данного олигоэфира, приводящая к наиболее эффективному снижению межфазного поверхностного натяжения (табл. 1), оказывает более сильное влияние на прочность связывания урана в комплексное соединение с данным олигоэфиром несмотря на наиболее низкое содержание фосфорнокислых групп в нем.

Влияние изменения концентрации урана в исходном модельном растворе в диапазоне от 1 до 20 мг/дм<sup>3</sup>

на коэффициент  $R$  было изучено при рН 6 и  $\beta$ , равном 4:1, в присутствии фонового электролита  $\text{CaCl}_2$  (0,01 моль/дм<sup>3</sup>). Как установлено, концентрация урана не влияет на коэффициент  $R$ . Изученные олигомеры достаточно эффективно задерживают уран (величина  $R$  равна 98–99 %) при всех концентрациях урана в выбранном диапазоне.

Как известно, ионная сила раствора оказывает влияние на эффективность связывания ионов металлов в виде комплексных соединений с водорастворимыми полимерами за счет электростатического отталкивания [4]. Увеличение концентрации фонового электролита (ионной силы) приводит к уплотнению двойного электрического слоя и вероятность взаимодействия олигомера и урана снижается. Установлено, что использованные нами фоновые электролиты ( $\text{CaCl}_2$  или  $\text{NaCl}$ ) в концентрациях от 0,001 до 0,020 моль/дм<sup>3</sup> не вносят существенных изменений в величину  $R$ . Нами использовались фоновые электролиты концентрации 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.

Изучение эффективности очистки ЖРО из объекта «Укрытие» с использованием олигоэфиров (I–III) проводилось в сравнении с широко применяемым для этой цели полиэтиленгликолем разветвленной структуры (табл. 3). Образец ЖРО доводили до оптимального рН (для фосфорнокислых олигоэфиров – 6, для полиэтиленгликоля – 5,5) и добавляли растворы изучаемых олигомеров в количествах, обеспечивающих заданные соотношения олигомер:уран. Полученную суспензию перемешивали и после выдерживания в течение 1 сут. проводили ее разделение на ультрафильтрационной установке на мембране ПС-100. Были взяты образцы ЖРО из помещений 012/16 (точка отбора б) и 012/5 (точка отбора 31), отличающихся

химическим и радионуклидным составом. Схема помещений с указанием данных точек отбора проб приведена в статье [12]. Содержание солей кальция, натрия, кремния и других неорганических соединений в пробах ЖРО может достигать 4,2 г/дм<sup>3</sup>. Концентрация урана в фильтрате определялась фотометрически, а также по  $\alpha$ -спектру с применением спектрометра фирмы Canberra после хроматографического его выделения.

Достаточно полное выделение урана из ЖРО наблюдается в случае применения олигоэфиров (I–III) при всех значениях  $\beta$ , а также при использовании полиэтиленгликоля при  $\beta$  (2–4):1. При этом, в отличие от модельных растворов, не просматривается четкой зависимости между величиной  $R$  и структурой использованных олигоэфирных ПАВ, содержанием комплексообразующих фосфорнокислых групп и поверхностно-активными свойствами. Очевидно, это является следствием сложности и переменности состава исследованных проб ЖРО объекта «Укрытие».

Таким образом, синтезированные нами олигоэфирные бианкерные ПАВ, содержащие в своем составе фосфорнокислые группы, по своей комплексообразующей способности являются высокоселективными агентами. Их эффективность в процессах извлечения урана из модельных растворов и из ЖРО объекта «Укрытие» ЧАЭС находится на уровне полиэтиленгликоля, который широко используется для извлечения урана и ионов поливалентных металлов.

Разработанный метод выделения урана из ЖРО реагентной ультрафильтрацией с использованием олигомеров может быть применен на объекте «Укрытие», а также для очистки промышленных и сточных вод с низким содержанием урана.

## Литература

1. Руденко Л.И., Хан В.Е., Вортман М.Я., Ральчук И.А. и др. // Доп. НАН України. – 2006. – № 5. – С. 141–144.
2. Руденко Л.И., Хан В.Е., Джужа О.В., Вортман М.Я. и др. // Доп. НАН України. – 2007. – № 1. – С. 157–160.
3. Руденко Л.И., Джужа О.В., Хан В.Е., Вортман М. Я. и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 3. – С. 209–212.
4. Rivas B.L., Pereira E.D., Moreno-Villoslada I. // Prog. Polym. Sci. – 2003. – 28, № 1. – P. 173–208.
5. Липатов Ю.С., Файнерман А.Е., Шрубович А.Е., Шевченко В.В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1984. – № 10. – С. 41–44.
6. Lipatov Yu.S., Feinerman A.E., Shevchenko V.V. // Ukr. Polymer J. – 1993. – 2, N 2. – P. 85–97.
7. Корпусов С.Г., Новиков А.П., Шкинев В.М. // Радиохимия. – 1992. – 34, № 1. – С. 169–172.
8. Брык М.Т., Кочкодан В.М. // Химия и технология воды. – 1997. – 19, № 1. – С. 19–46.
9. Корнилович Б.Ю., Ковальчук И.А., Пилинко Г.Н. и др. // Химия и технология воды. – 2000. – 22, № 1. – С. 66–73.
10. Меленевский А.Э., Ушаков И.А., Кислинский В.А., Кожухов Э.М. // Проблемы Чернобыля. – 2004. – Вып. 14. – С. 146–150.
11. Лукьянов В.Ф., Савин С.Б., Никольская И.В. // Журн. аналит. химии. – 1960. – 15, № 3. – С. 311–314.
12. Корнеев А.А., Криницын А.П., Стрихарь О.Л., Щербин В.Н. // Радиохимия. – 2002. – 44, № 6. – С. 545–552.

Поступила в редакцию 10 апреля 2008 г.

## Очищення рідких радіоактивних відходів від урану реагентною ультрафільтрацією

*Л.І. Руденко<sup>1</sup>, О.А. Гуменна<sup>1</sup>, В.Є. Хан<sup>1</sup>, О.В. Джужа<sup>1</sup>, М.Я. Вортман<sup>2</sup>, О.В. Шевчук<sup>2</sup>, Н.С. Клименко<sup>2</sup>, В.В. Шевченко<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України  
1, вул. Мурманська, Київ, 02660, Київ, Україна

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України  
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

*Вивчена реагентна ультрафільтрація модельних водних розчинів і рідких радіоактивних відходів для видалення урану. За своїми властивостями синтезовані нами фосфоровмісні олігомери – високоселективні агенти і знаходяться на рівні відомого поліетиленіміну, який використовується для видалення йонів урану.*

## Purification of liquid radioactive waste from uranium by a reagent ultrafiltration

*L.I. Rudenko<sup>1</sup>, A.A. Gumenna<sup>1</sup>, V.E. Khan<sup>1</sup>, O.V. Dzhuzha<sup>1</sup>, M.J. Vortman<sup>2</sup>, A.V. Shevchuk<sup>2</sup>, N.S. Klimenko<sup>2</sup>, V.V. Shevchenko<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry NAS of Ukraine  
1, Murmanska str., Kyiv, 02660, Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine  
48, Kharkivske shausse, Kyiv, 02160, Ukraine

*Reagent ultrafiltration of model aqueous solution and liquid radioactive waste from allocation of uranium is investigated. On the properties synthesized by us phosphorus containing oligomers are high-selective agents and are at the level of known polietilenimine, uranium used for the selection of ions.*