

Л. И. Руденко, О. В. Джужа, В. Е. Хан, С. И. Мирошниченко,  
член-корреспондент НАН Украины В. И. Кальченко

## Ультрафильтрационная очистка жидких радиоактивных отходов от трансурановых элементов и урана с использованием мицеллярного каликс[4]арен-тетрафосфиноксида

*Розроблено метод ультрафільтраційного очищення рідких радіоактивних відходів від трансуранових елементів і урану з використанням селективного міцелярного комплексоутворювача тетрапропоксикалікс[4]арен-тетрафосфіноксиду. Коефіцієнти затримання радіонуклідів на полісульфоновій мембрані ПС-100 з середнім діаметром пор 0,08 мкм дорівнюють 96–99,7% для трансуранових елементів та 94–97% для урану.*

Развитие ядерной энергетики привело к накоплению большого количества радиоактивных отходов высокой и средней активности, требующие разработки эффективных методов их переработки и безопасного хранения [1]. Actinидные элементы с длительными временами жизни, в частности америций и плутоний, являются наиболее опасными компонентами отходов атомных станций [2–3].

Селективное выделение актинидов из радиоактивных отходов, которые содержат большое количество элементов с подобными химическими свойствами, прежде всего лантанидов, является сложной научной и технологической проблемой. Использование высокоселективных комплексообразователей для актинидов — наиболее перспективный подход к решению этой проблемы [4]. К таким комплексообразователям принадлежат каликсарены [5] — легко доступные макроциклические продукты циклоконденсации паразамененных фенолов и формальдегида, функционализированные фосфиноксидными катионоакцепторными группами. В модифицированных таким способом каликсаренах фосфиноксидные группы образуют предорганизованные полости с размерами и топологией, комплементарными актинидам, и обеспечивают их селективное (кооперативное) связывание на фоне других элементов (рис. 1) [6–9].

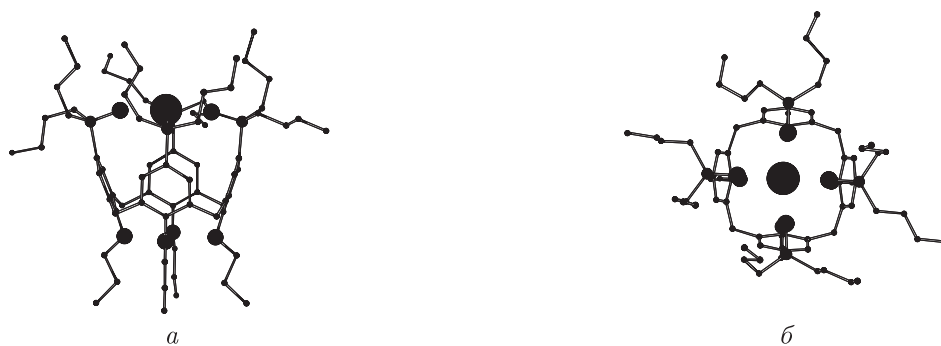
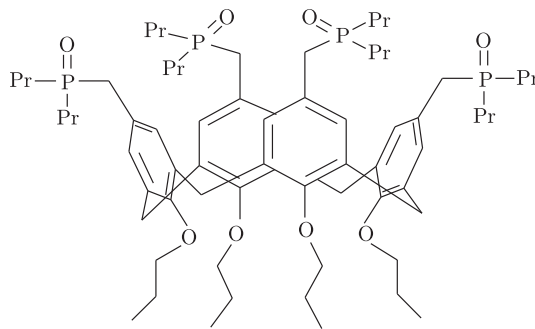


Рис. 1. Энергетически минимизированная структура комплекса каликс[4]арен-фосфиноксида с катионом металла: *a* — проекция сбоку; *б* — проекция сверху

Целью настоящего исследования является разработка метода ультрафильтрационной очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) объекта “Укрытие” Чернобыльской АЭС от трансурановых элементов и урана с использованием тетрапропоксиликаликс[4]арен-тетрафосфиноксида:



Ранее этот каликсарен был использован для жидкостной экстракции америция из азотнокислых сред [9].

Нами установлено, что благодаря наличию гидрофобных алкильных групп на нижнем ободе и гидрофильных фосфиноксидных групп на верхнем ободе макроцикла, каликсарен является амфифильным и образует мицеллы в водных растворах. Такие мицеллы способны селективно образовывать наноразмерные комплексы с актинидами, которые можно отделить ультрафильтрацией.

Объектами исследования были образцы ЖРО объекта “Укрытие”. В пробы ЖРО из помещений 012/16 (точка отбора 6), 012/5 (точка отбора 31) и 012/7 (точка отбора 32)<sup>1</sup>, отличающихся химическим и радионуклидным составом, добавляли 0,5% раствор каликсарена в количествах, обеспечивающих массовое соотношение каликсарен : уран от 5 : 1 до 12,5 : 1. Концентрация урана в ЖРО составляла 29–65 мг/дм<sup>3</sup>. Полученные смеси перемешивали и их рН доводили до 6. Смеси выдерживали на протяжении от 1–3 ч до 1 сут. После этого проводилось разделение указанных проб на разработанной нами ультрафильтрационной установке, описанной в статье [11]. Использовались умеренно гидрофобные мембраны на основе ароматического полисульфона ПС-100 со средним диаметром пор 0,08 мкм производства фирмы Мифил (г. Минск) [12], показавшие наилучшие результаты.

Концентрацию урана в растворах определяли: а) по стандартной методике фотометрического определения урана в виде комплекса уранила с арсеназо III с использованием фотометра КФК-2 при длине волны 670 нм [13]; б) методом измерения интенсивности люминесценции ионов уранила при их возбуждении ультрафиолетовым излучением азотного импульсного лазера [14]. Для усиления люминесценции в раствор вводили полисиликат натрия, в присутствии которого при рН 6–10 наблюдалось интенсивное излучение урана с максимумом 530 нм. Активность изотопов Рс, <sup>241</sup>Am и <sup>244</sup>Cm находили на  $\alpha$ -спектрометрическом комплексе фирмы Сanberra после хроматографического их выделения. Фильтрат после очистки на мембране и исходный раствор направляли на измерение концентрации урана и активности трансурановых элементов. С использованием этих данных определяли коэффициент задержания (либо степень очистки) радионуклидов ( $R$ ).  $R$  — отношение разности исходной и конечной концентрации урана в фильтрате к исходной его концентрации, выраженной в процентах.

<sup>1</sup>Схема помещений с указанием точек пробоотбора приведена в работе [10].

Таблица 1. Эффективность очистки ЖРО каликс[4]арен-тетрафосфиноксидом

Объект исследования	Массовое соотношение каликсарен : уран	Концентрация урана, мг/дм <sup>3</sup> (R, %)	Активность, Бк/дм <sup>3</sup> (R, %)		
			<sup>238,239,240</sup> Pu	<sup>241</sup> Am	<sup>244</sup> Cm
ЖРО пом. 012/16:	—	29	4,0 · 10 <sup>3</sup>	2,7 · 10 <sup>4</sup>	1,2 · 10 <sup>3</sup>
очищенная проба ЖРО	5,0 : 1	15 (48,3)	—	—	—
очищенная проба ЖРО	10,0 : 1	0,8 (97,2)	1,3 · 10 <sup>2</sup> (96,7)	3,2 · 10 <sup>2</sup> (98,8)	1,3 · 10 <sup>1</sup> (98,9)
ЖРО пом. 012/5:	—	32	2,1 · 10 <sup>3</sup>	2,3 · 10 <sup>4</sup>	1,2 · 10 <sup>3</sup>
очищенная проба ЖРО	12,5 : 1	2,5 (92,2)	9,4 · 10 <sup>1</sup> (95,5)	2,0 · 10 <sup>2</sup> (99,1)	1,0 · 10 <sup>1</sup> (99,2)
ЖРО пом. 012/7:	—	65	8,8 · 10 <sup>3</sup>	1,3 · 10 <sup>5</sup>	6,6 · 10 <sup>3</sup>
очищенная проба ЖРО	12,5 : 1	3,4 (94,8)	2,0 · 10 <sup>2</sup> (97,7)	4,5 · 10 <sup>2</sup> (99,7)	2,8 · 10 <sup>1</sup> (99,6)

Коэффициент задержания нуклидов комплексными соединениями радионуклида с каликсареном и последующей ультрафильтрации определяется массовым соотношением каликсарен : уран ( $\beta$ ). Коэффициент  $R$  достигает максимального значения при  $\beta$  10–12,5 : 1 (табл. 1) и составляет 94–97% по урану и 96–99,7% по трансурановым элементам.

При массовом соотношении каликсарен : уран  $\geq 10 : 1$  наблюдается достаточно полная очистка от <sup>238,239,240</sup>Pu на 95,5–97,7% от (2,1–8,8) · 10<sup>3</sup> до 9,4 · 10<sup>1</sup>–2,0 · 10<sup>2</sup> Бк/дм<sup>3</sup>, <sup>241</sup>Am на 98,8–99,7% от 2,3 · 10<sup>4</sup>–1,3 · 10<sup>5</sup> до (2,0–4,5) · 10<sup>2</sup> Бк/дм<sup>3</sup>, <sup>244</sup>Cm на 98,9–99,6% от (1,2–6,6) · 10<sup>3</sup> до (1,0–2,8) · 10<sup>1</sup> Бк/дм<sup>3</sup> и урана от 29–65 до 0,8–3,4 мг/дм<sup>3</sup>.

Таким образом, разработанный ультрафильтрационный метод, основанный на использовании селективного мицеллярного комплексообразователя тетрапропоксикаликс[4]арен-тетрафосфиноксида, может быть использован для очистки ЖРО объекта “Укрытие” от трансурановых элементов и урана [15].

1. *Davies C. (Ed.). Radioactive Waste Management Strategies and Issue.* – Luxembourg: Eur. Com., 2000. – Hugon M. (Ed.), *Overview of the EU Research Projects on Partitioning and Transmutation of Long-lived Radionuclides.* – Brussels: Euroatom, 2000.
2. *Choppin G. R., Khankhasayev M. Kh. (Eds.). Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Managements.* – Dordrecht: Kluwer, 1999. – 135 p.
3. *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.
4. *Babain V. V., Shadrin A. Yu. Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Wastes Management.* – Dordrecht: Kluwer, 1999. – 135 p.
5. *Lumetta G. J., Rogers R. D., Gopalan A. S. Calixarenes for separation.* – Washington: Amer. Chem. Soc., 2000. – 73 p.
6. *Atamas L., Klimchuk O., Rudzevich V. et al. New organophosphorus calix[4]arene ionophores for trivalent lanthanide and actinide cations // J. Supramol. Chem.* – 2002. – **2**. – P. 421–427.
7. *Smirnov I., Babain V., Efremova T., Kalchenko V. Extraction of Americium and Europium by Phosphorylated Calix-Arenes // J. Nucl. Sci. and Technol.* – 2002. – **3**. – P. 321–324.
8. *Klimchik O., Atamas L., Miroshnichenko S. et al. New wide rim phosphomethylated calix[4]arenes in extraction of americium and europium // J. Incl. Phenom.* – 2004. – **49**. – P. 47–56.
9. *Smirnov I., Karavan M., Babain V. et al. Effect of alkyl substituents on extraction properties and solubility of calix[4]arene dialkylphosphine oxide // Radiochim. Acta.* – 2007. – **95**. – P. 97–102.
10. *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.
11. *Руденко Л. И., Хан В. Е.* Мембранные методы очистки жидких радиоактивных отходов из объекта “Укрытие” // *Доп. НАН України.* – 2004. – № 10. – С. 203–208.

12. *Святченко В. В., Бильдюкевич А. В.* Пористая структура промышленных и экспериментальных ультрафильтрационных мембран // Журн. прикл. химии. – 1991. – **64**, № 7. – С. 1571–1573.
13. *Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В.* Фотометрическое определение микроколичеств урана с реагентом арсеназо III // Журн. аналит. химии. – 1960. – **15**, № 3. – С. 311–314.
14. *Романовская Г. И., Погонин В. И., Чибисов А. К.* Лазерно-люминесцентный метод определения микроколичеств урана в природных водах // Определение нормируемых компонентов в природных и сточных водах. – Москва: Наука, 1987. – 200 с.
15. *Пат. 28405* Україна. МПК. – G 21.F9/00. – № у 200708004. Спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від трансуранових елементів і урану / Л. І. Руденко, О. В. Джужа, В. Є.-І. Хан, С. І. Мірошніченко, В. І. Кальченко. – Опубл. 25.05.06.

*Институт биоорганической химии  
и нефтехимии НАН Украины, Киев  
Институт органической химии  
НАН Украины, Киев*

*Поступило в редакцию 27.11.2008*

**L. I. Rudenko, O. V. Dzhuzha, V. E. Khan, S. I. Miroshnichenko,**  
Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. I. Kalchenko**

### **Ultrafiltration purification of liquid radioactive waste from transuranium elements and uranium with the use of micelle calyx[4]arene-phosphineoxide**

*An ultrafiltration method of purification of liquid radioactive waste from transuranium elements and uranium, based on the use of selective micellar complex-forming tetrapropoxycalix [4]arene-tetraphosphin oxide, is developed. The coefficients of detention of radionuclides on polysulphone membranes PS-100 with a middle diameter of pores of 0.08  $\mu\text{m}$  are 96–99.7% for transuranium elements and 94–97% for uranium.*