

Л. И. Руденко, В. Е. Хан, О. В. Джужа, М. Я. Вортман,
А. В. Шевчук, Н. С. Клименко, член-корреспондент
НАН Украины В. В. Шевченко

Очистка жидких радиоактивных отходов от урана методом комплексообразования и ультрафильтрации

The purification of model aqueous solutions and liquid radioactive waste (LRW) from uranium has been studied. We have been used first synthesized amino compound oligoether (AOE) containing phosphorus acid groups (OEPH) and the known polymers — branched polymer polyethyleneimine and polyacrylamide. The ultrafiltration membrane method was used as well. The fractional retention of uranium decreases in series: AOE \geq OEPH \geq polyethyleneimine \geq polyacrylamide. The elaborated purification method of LRW from uranium by using the complexation on the developed polymers and the further ultrafiltration can be used in the areas suffered from the accident at the Chernobyl NPP and areas of the extraction and reprocessing of uranium ores.

Разработка эффективных экологически чистых методов выделения и концентрирования различных органических и неорганических веществ из объектов окружающей среды остается одной из наиболее важных задач химии. Метод ультрафильтрации с использованием комплексообразующих водорастворимых полимеров может быть успешно применен для выделения радионуклидов [1–3].

Обычно для селективного удерживания определенной группы радионуклидов применяют специально синтезированные, дорогостоящие полимеры с определенными функциональными группировками [4, 5]. Известно, для очистки воды от урана с использованием комплексообразования и последующей ультрафильтрации применяются полиэтиленимин и его производные [6]. При введении 8-оксихинолина либо иминодиуксусной кислоты в молекулу полиэтиленимина получают реагент, эффективно отделяющий ионы UO_2^{2+} в природных и промышленных объектах сложного состава [2, 5]. Однако актуальной задачей остается поиск новых эффективных комплексообразователей полимерного типа.

Цель данной работы — исследование процесса удаления урана из модельных водных растворов и жидких радиоактивных отходов (ЖРО) из объекта “Укрытие” Чернобыльской АЭС с использованием водорастворимых комплексообразующих полимеров и последующей ультрафильтрации, изучение влияния физико-химических параметров раствора (рН, соотношения полимер — уран, ионной силы раствора) на коэффициент задержания урана.

Для связывания урана применяли синтезированные нами аминоксодержащий олигоэфир (АОЭ), олигоэфир, содержащий фосфорнокислые группы (ОЭФ) и известные ранее полимеры — полиэтиленимин с разветвленной структурой с молекулярной массой 60000 г/моль производства фирмы “Aldrich” и полиакриламид с молекулярной массой до 560000 г/моль фирмы “Allied Colloids GmbH”.

Эксперименты проводились на ультрафильтрационной установке с использованием умеренно гидрофобных мембран на основе ароматического полисульфона ПС-100 со средним диаметром пор 0,08 мкм производства фирмы Мифил (г. Минск), обладающие высокой (химической и термической) стабильностью. Объектами исследования были модельные

растворы соли $UO_2(NO_3)_2$, пылеподавляющий состав и фоновые электролиты, а также ЖРО объекта “Укрытие” Чернобыльской АЭС. В пылеподавляющий состав входили водные растворы поверхностно-активного вещества ОП-7, глицерина, вводно-эмульсионного силасинакрилатного связующего, щавелевой кислоты и родамина 6Ж [7]. В модельных растворах и ЖРО концентрация урана составляла 2–39 мг/дм³, а их рН — 5,5–7. Очистка этих растворов велась с использованием расчетных количеств раствора олигомера и урана для получения массового соотношения введенного олигомера и урана в пределах от 1 : 1 до 10 : 1. Массовая концентрация водных растворов олигомера $\approx 0,1\%$.

Концентрацию урана в растворах определяли фотометрически в виде комплекса с арсеназо III [8]. Фильтрат после очистки на мембране и исходный раствор направляли на измерение концентрации урана. С использованием этих данных определяли коэффициент задержания урана (R). Под коэффициентом задержания понимают отношение разности исходной и конечной концентрации урана к исходной его концентрации, выраженной в процентах.

Влияние физико-химических параметров раствора АОЭ (рН, соотношение АОЭ — уран, ионной силы раствора) на коэффициент задержания урана приведено в статье [8]. В данной работе выполнены исследования влияния рН раствора на коэффициент задержания урана ОЭФ с последующей ультрафильтрацией модельного раствора на мембране ПС-100 (табл. 1). При увеличении рН раствора от 2 до 7 происходит повышение коэффициента R , аналогичное описанному ранее [8]. Наиболее полное задержание урана ОЭФ наблюдается при рН 6. Зависимость коэффициента задержания комплексов урана от рН раствора объясняется, как и раньше, конформационными изменениями в молекулах ОЭФ, а также вкладом электрохимического механизма задерживания. Введение небольшого количества электролита $CaCl_2$ способствует разворачиванию макромолекулярного клубка и повышению устойчивости полимерного комплекса.

Коэффициент задержания урана комплексными соединениями урана с ОЭФ и последующей ультрафильтрацией определяется массовым соотношением олигомер : уран (β).

Таблица 1. Коэффициент задержания урана (R) водорастворимыми полимерами при ультрафильтрации на мембране ПС-100

ЖРО	Наименование олигомера либо полимера	Концентрация урана в ЖРО, мг/дм ³	β	Концентрация урана в фильтрате ЖРО, мг/дм ³	R , %
012/16 (т. о. 6)	АОЭ	39	4 : 1	0,04	99,9
	АОЭ	39	7 : 1	0,04	99,9
	ОЭФ	39	4 : 1	1,2	96,2
	ОЭФ	39	6 : 1	0,13	99,7
	ОЭФ	39	10 : 1	0,04	99,9
	Полиакриламид	39	4 : 1	12	69,2
012/5 (т. о. 31)	Полиэтиленимин	39	4 : 1	2,4	93,8
	АОЭ	33	4 : 1	1,0	97,0
	АОЭ	33	10 : 1	0,03	99,9
	ОЭФ	33	4 : 1	3,7	88,8
	ОЭФ	33	6 : 1	1,1	96,7
	ОЭФ	33	8 : 1	0,63	98,1
	Полиакриламид	33	2 : 1	9,2	72,1
	Полиэтиленимин	33	5 : 1	0,8	97,6
Полиэтиленимин	33	10 : 1	1,1	96,7	

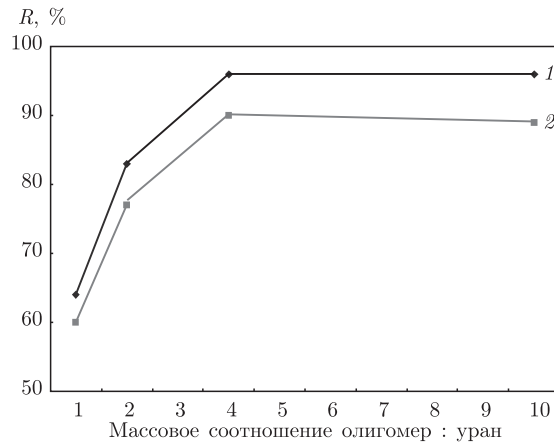


Рис. 1. Влияние массового соотношения олигомер : уран (β) на коэффициент задержания урана (R) при ультрафильтрации модельных растворов: 1 — АОЭ; 2 — ОЭФ. Фоновый электролит 0,01 М CaCl_2

Сопоставление эффективности удаления урана из модельных растворов при его концентрации 20 мг/дм^3 от величины β для АОЭ и ОЭФ иллюстрирует рис. 1. Коэффициент R достигает максимального значения при β , равном 4 : 1. При дальнейшем повышении β коэффициент R повышается незначительно либо остается на прежнем уровне. При всех изученных значениях β более высокий коэффициент R наблюдается при использовании олигомера АОЭ.

Масса водных скоплений в нижних помещениях 4-го блока Чернобыльской АЭС равна примерно 400–600 т и состоит из щелочно-карбонатных ЖРО активностью до 10^8 Бк/дм^3 , включающих изотопы цезия, стронция, урана и трансурановых элементов [9]. В ЖРО из помещения 001/3 содержится более $1 \cdot 10^7 \text{ Бк/м}^3$ суммы α -излучателей (Pu, Am и Cm), а в донных отложениях ЖРО того же помещения находится свыше 50 кг урана [9]. Постоянное и продолжительное вымывание водой урана и трансурановых элементов может привести к опасному накоплению делящихся материалов. Поэтому актуальными являются исследования по разработке научных основ технологии очистки ЖРО от радионуклидов.

Разработаны методы очистки ЖРО из объекта “Укрытие” от изотопов цезия, стронция и трансурановых элементов, включающие применение природного клиноптилолита, ультрафильтрации и обратного осмоса [10, 11]. Однако существующие методы очистки от изотопов урана требуют дальнейшего их совершенствования. В связи с этим изучена очистка ЖРО из объекта “Укрытие” от урана с использованием АОЭ, ОЭФ и известных полимеров: полиэтиленimina с разветвленной структурой и полиакриламида. В ЖРО добавляли растворы изучаемых полимеров в количествах, обеспечивающих соотношения олигомер : уран от 2 : 1 до 10 : 1. Полученный раствор разделялся на мембране ПС-100 с использованием метода ультрафильтрации. Были взяты образцы ЖРО из помещений 012/16 и 012/5 объекта “Укрытие”*, отличающихся химическим и радионуклидным составом. Содержание солей кальция, натрия, кремния и других неорганических соединений составляло до $4,2 \text{ г/дм}^3$. Заметим, что ионная сила раствора влияет на эффективность связывания ионов металлов в виде комплексных соединений с полимерами за счет электростатического отталкивания. Концентрация урана в фильтрате определялась фотометрически, а также по α -спектру с применением спектрометра фирмы Capbeta после хроматографического его выделения.

* Схема помещений с указанием точек пробоотбора приведена в статье [12].

При использовании в качестве комплексообразователя полиэтиленimina связывание ионов урана осуществлялось при pH 5,5, а для всех других полимеров при pH 6. Достаточно полное задержание ионов урана наблюдается в случае применения АОЭ. Коэффициент R снижается в ряду полимеров: АОЭ \geq ОЭФ \geq полиэтиленимин $>$ полиакриламид. Впервые синтезированные нами водорастворимые олигомеры АОЭ и ОЭФ по своей комплексообразующей способности по отношению к урану при очистке ЖРО находятся на уровне хорошо известного полимера — полиэтиленimina, который применяется на практике для отделения урана из промышленных объектов сложного состава.

Разработанный авторами настоящего сообщения метод очистки ЖРО от урана с использованием комплексообразования на полученных олигомерах и на последующей ультрафильтрации может быть применен на объекте “Укрытие”, а также территориях, пострадавших в результате аварии на Чернобыльской АЭС, в районах добычи и переработки урановых руд.

1. Корпусов С. Г., Новиков А. П., Шкинев В. М. Концентрирование актиноидных элементов при ультрафильтрации растворов полиэтиленimina с добавками комплексонов // Радиохимия. – 1992. – **34**, № 1. – С. 169–172.
2. Брык М. Т., Кочкодан В. М. Реагентные баромембранные процессы // Химия и технология воды. – 1997. – **19**, № 1. – С. 19–46.
3. Корнилович Б. Ю., Ковальчук И. А., Пилинко Г. Н. и др. Очистка воды от урана методом ультрафильтрации // Там же. – 2000. – **22**, № 1. – С. 66–73.
4. Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. – Москва: Наука, 1984. – 171 с.
5. Осипова Е. А. Водорастворимые комплексообразующие полимеры // Соросов. образоват. журн. – 1999. – № 8. – С. 40–47.
6. Гембицкий П. А., Жук Д. С., Каргин М. А. Полиэтиленимин. – Москва: Наука, 1974. – 204 с.
7. Меленевский А. Э., Ушаков И. А., Кислинский В. А., Кожухов Э. М. Разработка концепции формирования радиоационностойкого локализирующего покрытия на основных пылегенерирующих поверхностях центрального зала объекта “Укрытие” // Пробл. Чернобыля. – 2004. – Вып. 14. – С. 146–150.
8. Взаимодействие урана с аминоксодержащим олигоэфиром при очистке вод методом комплексообразования и ультрафильтрации / Руденко Л. И., Хан В. Е., Вортман М. Я., Ральчук И. А. и др // Доп. НАН України. – 2006. – № 5. – С. 141–144.
9. 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.
10. Руденко Л. И., Скляр В. Я., Хан В. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов из объекта “Укрытие” от трансурановых элементов, Sr и γ -излучателей // Радиохимия. – 2004. – **46**, № 2. – С. 184–187.
11. Руденко Л. И., Хан В. Е. Мембранные методы очистки жидких радиоактивных отходов // Доп. НАН України. – 2004. – № 10. – С. 203–208.
12. Корнеев А. А., Крилицын 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 химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 22.06.2006