

Л. И. Руденко, В. Е.-И. Хан, О. В. Джужа, В. И. Кашковский,
О. А. Аксеновская, В. И. Пархоменко

Комплексный способ очистки жидких радиоактивных отходов от органических соединений и радионуклидов

(Представлено академиком НАН Украины В. П. Кухарем)

Изучены закономерности очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) от органических и полимерных веществ и альфа-излучающих радионуклидов. Были использованы: реагентная обработка коагулянтно-флокулянтном типа сизол, каталитическое окисление пероксидом водорода и ультрафильтрация. Предложен актуальный и практически важный для химического цеха ГСП «Чернобыльская АЭС» метод удаления из ЖРО органических и полимерных соединений, плутония, америция, кюрия и урана. Проведены пилотные испытания в химическом цехе ЧАЭС. Определена эффективность разработанного комплексного способа очистки ЖРО.

Проблема обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) весьма актуальна для Чернобыльской АЭС. В соответствии с конвенцией безопасного обращения с радиоактивными отходами на ЧАЭС ведутся работы по оптимизации схемы переработки жидких радиоактивных отходов (ЖРО). По инициативе МАГАТЭ создана пилотная установка, с помощью которой должна быть решена задача предварительной очистки ЖРО от органических полимерных соединений и трансурановых элементов до норм, позволяющих в последующем перерабатывать эти отходы на существующем оборудовании химцеха ЧАЭС или на установках стоящегося завода по переработке жидких радиоактивных отходов. В настоящее время одним из видов ЖРО, подлежащих предварительной очистке, являются трапные воды четвертого блока ЧАЭС, в состав которых входят: полимерное соединение силасинакрилатное связующее, неионогенное поверхностно-активное вещество ОП-7, глицерин, щавелевая, олеиновая и оксиэтилендифосфоновая кислоты, этиловый спирт. В этих водах находятся гамма- и бета-излучатели — цезий и стронций, а также наиболее опасные альфа-излучатели — плутоний, америций, кюрий, уран и другие нуклиды.

В ЖРО концентрация органических соединений составляет 0,4–0,6 г/дм³, а величина бихроматного окисления (ХПК) достигает 2000–3500 мгО₂/дм³. Для последующей переработки ЖРО методом упаривания необходимо снижение содержания в радиоактивных водах количества органических веществ (ХПК ≤ 200 мгО₂/дм³) и объемной активности альфа-излучателей до уровня ≤370 Бк/дм³.

В рамках работ по обращению с ЖРО проведен ряд исследований, показавших перспективность применения методов коагуляции, каталитического окисления пероксидом водорода и мембранной технологии для очистки от органических соединений и радионуклидов. Достоинствами метода коагуляции являются: невысокая стоимость очистки; простота используемого оборудования; возможность удаления органических веществ и радионуклидов в ионной и коллоидной фазах; возможность переработки засоленных отходов.

Ранее нами [1, 2] была показана важность очистки ЖРО от органических полимерных веществ и урана при использовании кремнийалюмосодержащих коагулянтов-флокулянтов

типа “Сизол-2500”. Изучена очистка проб ЖРО из внутренних помещений 001/3 и 012/5 объекта “Укрытие” [2]. Характеристика помещений приведена в статье [2]. Пробы ЖРО с рН 9,0–9,2, ХПК 2100–2500 мгО₂/дм³ и концентрацией урана 12–34 мг/дм³ доводили до рН 6–7, доливая оптимальные добавки “Сизол-2500” (массовое содержание активных веществ 6,5%) 20–30 мл на 1 дм³. При такой обработке ЖРО ХПК уменьшалось до 35–317 мгО₂/дм³ (степень очистки составляла 87–98%), а концентрация урана снижалась до 2,7–9,5 мг/дм³ (степень очистки 72–77%). Важным преимуществом применения сизола было снижение массы сухого остатка (0,300–0,371 г/дм³) и доли сухого остатка (0,030–0,037%).

Эффективность применения каталитического окисления пероксидом водорода и последующей ультрафильтрации для очистки кубовых остатков ЖРО от органических соединений, трансурановых элементов (ТУЭ) и урана, установленная авторами ранее, описана в публикации [3]. Изучение закономерностей реагентной, окислительной и ультрафильтрационной очистки трапных вод от органических соединений, ТУЭ и урана [4] при одновременном уменьшении количества вторичных отходов, предопределили цель авторов настоящего сообщения.

Количество органических соединений определяли методом бихроматной окисляемости (ХПК) [5]. Концентрацию урана устанавливали фотометрическим методом в виде его комплекса с арсеназо III и по интенсивности люминисценции ионов уранила при их возбуждении ультрафиолетовым излучением азотного импульсного лазера. Активность изотопов Рс, ²⁴¹Am и ²⁴⁴Cm находили на α-спектрометрическом комплексе фирмы Canberra.

Первоначально брали пробы ЖРО из внутренних помещений 001/3, 014/2, скважины Ю-9-Б объекта “Укрытие” и обрабатывали коагулянт-флокулянт “Сизол-2500”. Методика такой обработки описана выше. Затем фильтраты проб каталитически окисляли пероксидом водорода. Пробы ЖРО нагревали до температуры 70–80 °С и при перемешивании добавляли сульфат железа (II) FeSO₄ и пероксид водорода (H₂O₂). Мольное соотношение H₂O₂ : органические вещества составляло 1 : 1, а мольное соотношение H₂O₂ (100%) : Fe²⁺ — 50 : 1. Время окисления 60 мин. Влияние обработки ЖРО сизолом и каталитическим окислением пероксидом водорода на величину ХПК демонстрирует табл. 1.

В табл. 2 и 3 приведены характеристики исходных проб 001/3, 014/2 и скв. Ю-9-Б и после их комплексной обработки. Сравнение данных этих таблиц показывает, что совместная

Таблица 1. Характеристика проб ЖРО

Отбор проб ЖРО	ХПК, мгО ₂ /дм ³		
	Исходная проба	Проба после очистки сизолом	Проба после каталитического окисления
Помещение: 001/3	2400	240	40
012/2	7000	510	30
Скважина Ю-9-Б	5200	460	40

Таблица 2. Радионуклидный состав исходных проб ЖРО

Отбор проб ЖРО	Концентрация урана, мг/дм ³	Активность, Бк/дм ³				
		²³⁸⁺²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Am	²⁴⁴ Cm	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr
Помещение: 001/3	9,0	3,3 · 10 ³	3,4 · 10 ⁴	1,1 · 10 ³	9,7 · 10 ⁶	1,9 · 10 ⁶
014/2	2,1	2,2 · 10 ³	6,2 · 10 ³	1,8 · 10 ²	2,2 · 10 ⁶	2,9 · 10 ⁵
Скважина Ю-9-Б	180	1,6 · 10 ⁴	5,5 · 10 ⁵	2,0 · 10 ⁴	3,6 · 10 ⁷	3,0 · 10 ⁷

реагентная обработка сизолом, каталитическим окислением и последующая ультрафильтрация вызывают существенное снижение активности альфа-излучателей.

Показано, что предложенный комплексный способ очистки ЖРО приводит к существенному уменьшению содержания трудноудаляемых полимерных и других органических веществ, ТУЭ и урана при существенном снижении количества вторичных отходов.

На завершающем этапе проводили пилотные испытания разработанного способа очистки ЖРО в химическом цеху ГСП “Чернобыльская АЭС”. Определялась эффективность технологий очистки от органических (полимерных) веществ, в том числе от силасинакрилатного связующего (входит в пылеподавляющий состав), а также от ТУЭ и урана.

Пилотная установка включала расходную ($V = 300 \text{ дм}^3$), осадительную ($V = 300 \text{ дм}^3$) и накопительную ($V = 150 \text{ дм}^3$) емкости ЖРО. Емкости пилотной установки соединены с дозирующими и перекачивающим насосами, а также снабжены запорной и регулирующей арматурой для обеспечения дозирования реактивов. Имеются перемешивающие устройства, а также фильтры для напорной, механической и ультрафильтрационной очистки очищаемых сред в разных режимах.

В работе использовались: трапные воды объекта “Укрытие” и трапные воды третьего блока из бака БТВ-3 (образец БТВ-3); трапная вода из приемка 0005 объекта “Укрытие” (образец 0005). Применялись такие реагенты: а) коагулянт-флокулянт “Сизол-2500” (6,5% активного вещества); б) товарные реактивы: пероксид водорода, сульфат железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, азотная кислота. Для очистки радиоактивных вод применялись: патронный фильтр с поверхностью фильтрования $0,08 \text{ м}^2$ с мембраной $0,2 \text{ мкм}$; ультрафильтрационная установка с поверхностью фильтрования $0,08 \text{ м}^2$ с мембраной ПС-100 из ароматического полиамида.

В процессе испытаний в трапные воды при перемешивании добавляли водные растворы сизола в количестве 10 дм^3 на 1 м^3 ЖРО. После отстаивания суспензии осветленный раствор фильтровали через патронный фильтр либо использовали ультрафильтрационную установку. Сгущенную суспензию фильтровали через напорный фильтр, заполненный кварцевым песком (фракция $0,25\text{--}1,0 \text{ мм}$). На завершающей стадии проводили комплексную очистку трапных вод, включающую реагентную очистку сизолом (10 дм^3 на 1 м^3 ЖРО) и каталитическое окисление пероксидом водорода при pH 4. Мольные соотношения H_2O_2 : органические вещества составляло $1 : 1$, H_2O_2 : Fe^{2+} — $50 : 1$. Окисление проводили в течение 60 мин. После этого ЖРО фильтровали через мембрану $0,2 \text{ мкм}$.

В исходных трапных водах и после каждой стадии их обработки определяли содержание органических (полимерных) веществ по величине ХПК и активность альфа-излучателей. Результаты пилотных испытаний демонстрирует табл. 4. Показана высокая степень очистки ЖРО от органических веществ, в том числе и от полимерного соединения — силасинакри-

Таблица 3. Радионуклидный состав ЖРО после комплексной обработки

Отбор проб ЖРО	Концентрация урана, мг/дм ³ (степень очистки, %)	Активность, Бк/дм ³ (степень очистки, %)		
		²³⁸⁺²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Am	²⁴⁴ Cm
Помещение: 001/3	2,8 (68,9)	$1,3 \cdot 10^2$ (96,1)	$1,6 \cdot 10^3$ (95,3)	59 (94,6)
014/2	0,13 (93,8)	94 (95,7)	$3,2 \cdot 10^2$ (94,8)	9,1 (94,9)
Скважина Ю-9-Б	33 (81,7)	37 (99,8)	$2,3 \cdot 10^4$ (95,8)	$8,6 \cdot 10^2$ (95,7)

латного связующего и других трудноудаляемых веществ (ионогенных поверхностно-активных веществ ОП-7, минеральных масел и других соединений). ХПК фильтрата составляет 6–40 мгО₂/дм³ (степень очистки 95,8 – 99,4%). Значительным преимуществом предложенного способа является эффективная очистка от ТУЭ–²³⁸⁺²³⁹⁺²⁴⁰Pu (на 95,7–99,8%), ²⁴¹Am (на 90,5–99,8%), ²⁴⁴Cm (на 94,6–95,7%) при сохранении высокой степени очистки от урана (на 92,1–98,1%).

Для получения из сгущенной суспензии осадка и осветленной жидкости нами опробованы метод фильтрования с применением вспомогательных фильтрующих материалов (ВФМ) [6]. ВФМ являются тонкодисперсными, проницаемыми для жидкости материалами, задерживающими твердые частицы. Для очистки труднофильтруемых суспензий ВФМ предварительно наносят на фильтровальную перегородку, что предотвращает закупоривание ее пор частицами разделяемой суспензии. Перед началом фильтрования в исходную суспензию добавляют ВФМ, что улучшает структуру образующегося осадка и уменьшает его удельное сопротивление. В качестве ВФМ применяются диатомит, перлит, целлюлоза, древесная мука, асбест, а также смеси некоторых из этих материалов. При эмпирическом выборе ВФМ выбирают материал, обладающий максимальным размером пор, определяемый размером и формой его частиц, и обеспечивает получение достаточно чистого фильтрата.

В работах [7, 8] экспериментально показано, что применение товарной древесной муки марок 140 или 180 ГОСТ 16361-87 позволяет существенно увеличить скорость фильтрования и получить фильтрат высокой степени очистки. Осадок после фильтрования, содержащий органические (полимерные) вещества, в том числе и силасинакрилатное связующее и другие трудноудаляемые вещества, нерастворимые соли, оксиды кремния и алюминия, радионуклиды и древесную муку, высушивают при температуре 105 °С, а затем сжигают при температуре более 700 °С. При сжигании этого осадка образуются радиоактивные аэрозоли. Выбросы аэрозолей задерживаются на многослойных фильтрах Петрянова [9]. При сжигании осадка после фильтрования количество золы в граммах из расчета на 1 дм³ ЖРО составляет 0,02 г/дм³, а доля золы осадка – 0,002% [7]. Вместо древесной муки можно использовать целлюлозу фирмы Decalite торговой марки Solka-Floc.

Таблица 4. Комплексная очистка трапных вод на пилотной установке

ЖРО Способ очистки	ХПК, мгО ₂ /дм ³ (степень очистки, %)	Активность, Бк/дм ³ (степень очистки, %)			Концентрация U, мкг/дм ³ (степень очистки, %)
		²³⁸ Pu	²³⁹⁺²⁴⁰ Pu	²⁴¹ Am	
Исходная проба БТВ-3	280	13	27	3,4 · 10³	110
Очищенная проба БТВ-3	80	0,56	1,1	76	52
Способ очистки № 1	(71,4)	(95,7)	(95,9)	(97,8)	(52,7)
Исходная проба 0005	960	180	350	6,3 · 10³	610
Очищенная проба 0005	6–40	0,31–0,89	0,59–1,7	16–110	12–18
Способ очистки № 1	(95,8–99,4)	(99,5–99,8)	(99,5–99,8)	(98,3–99,7)	(97,0–98,0)
Очищенная проба 0005	14	1,1	1,9	6,1 · 10 ²	48
Способ очистки № 2	(98,5)	(99,4)	(99,4)	(90,5)	(92,1)
Очищенная проба 0005	18	0,78	1,5	13	11
Способ очистки № 3	(98,1)	(99,6)	(99,6)	(99,8)	(98,1)

Примечание. Способы очистки: № 1 — очистка сизолом, фильтрование через мембрану 0,2 мкм; № 2 — очистка сизолом, ультрафильтрация через мембрану 0,08 мкм; № 3 — очистка сизолом, каталитическая очистка Н₂О₂, фильтрование через мембрану 0,2 мкм.

Опытным путем была также показана эффективность использования товарного перлита по ГОСТ 30566-98 для фильтрования сгущенной суспензии. Ранее перлит применялся для фильтрования трапных вод ЧАЭС. Существует проблема переработки перлитовых пульп из-за абразивности перлита. Вместе с тем есть информация о переработке смеси перлита, ионообменных смол и осадка кубовых остатков ЖРО на Игналинской АЭС (Литва).

Переработка сгущенной суспензии возможна также методом осаждения в центробежном поле [10].

Таким образом, авторами данного исследования показано, что способ предварительной очистки с использованием коагулянта-флокулянта, каталитического окисления пероксидом водорода и ультрафильтрации, который не имеет аналогов, позволяет устранить возможные нарушения технологического процесса на выпарных аппаратах при последующей переработке ЖРО. Предложенный способ устраняет закоксовывание выпарных аппаратов силасинакрилатным связующим и другими органическими веществами, которые вулканизируются при нагревании; повышает уровень радиационной безопасности ЧАЭС при переработке ЖРО.

1. 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.-І. Хан, О. А. Гуменна, В. І. Кашковський, О. В. Джужа, В. М. Горбенко, О. В. Зубенко. – № а 2010 00465; Заяв. 18.01.2010; Опубл. 25.08.2010; Бюл. № 16.
2. Руденко Л. И., Хан В. Е.-И., Аксеновская О. А., Кашковский В. И. и др. Реагентная очистка жидких радиоактивных отходов от органических соединений и урана // Доп. НАН України. – 2011. – № 5. – С. 140–143.
3. 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.
4. Руденко Л. И., Джужа О. В., Хан В. Е.-И. Окислительная очистка кубовых остатков жидких радиоактивных отходов от органических веществ и трансурановых элементов // Доп. НАН України. – 2008. – № 5. – С. 151–154.
5. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1976. – 375 с.
6. Жужиков В. А. Фильтрование. Теория и практика разделения суспензий. – Москва: Химия, 1980. – 400 с.
7. Пат. на корисну модель 64130. МПК (2011.01) С02F1/00, G21F9/04 (2006.01). Спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від органічних речовин і урану / Л. І. Руденко, В. Є.-І. Хан, В. І. Пархоменко, В. І. Кашковський, О. А. Аксеновська, О. В. Джужа. – № у 2011; 05177; Заявл. 26.04.2011; Опубл. 25.10.2011. – Бюл. № 20.
8. Пат. на корисну модель 64131. МПК (2011.01) С02F1/00, G21F9/04 (2006.01). Спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від органічних речовин, урану і трансуранових елементів / Л. І. Руденко, В. Є.-І. Хан, В. І. Пархоменко, В. І. Кашковський, О. В. Джужа, О. А. Аксеновська. – № у 2011 05179; Заявл. 26.04.2011; Опубл. 25.10.211; Бюл. № 20.
9. Огородников Б. И., Пазухин Э. М., Ключников А. А. Радиоактивные аэрозоли объекта “Укрытие”: 1986–2006 гг. – Чернобыль: Ин-т пробл. безопасности АЭС НАН Украины, 2008. – 456 с.
10. Соколов В. И. Центрифугирование. – Москва: Химия, 1976. – 408 с.

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

Поступило в редакцию 03.04.2012

Л. І. Руденко, В. Є.-І. Хан, О. В. Джужа, В. І. Кашковський,
О. А. Аксеновська, В. І. Пархоменко

Комплексний спосіб очищення рідких радіоактивних відходів від органічних сполук і радіонуклідів

Вивчено закономірності очищення рідких радіоактивних відходів (РРВ) від органічних і полімерних речовин та альфа-випромінювальних радіонуклідів. Було використано: реагентну обробку коагулянт-флокулянт-типу сизол, каталітичне окиснення пероксидом водню та ультрафільтрацію. Запропоновано актуальний і практично важливий для хімічного цеху ДСП "Чорнобильська АЕС" метод видалення з РРВ органічних і полімерних сполук, плутонію, америцію, кюрію та урану. Проведені пілотні випробування в хімічному цеху ЧАЕС. Визначена ефективність розробленого комплексного способу очищення РРВ.

L. I. Rudenko, V. E. Khan, O. V. Dzhuzha, V. I. Kashkovsky,
O. A. Aksenovskaya, V. I. Parkhomenko

A complex method for liquid radioactive waste purification from organic compounds and radionuclides

Regularities of liquid radwaste (LRW) purification from organic and polymeric substances and alpha-emitting radionuclides are studied. The reagent processing with a coagulant-flocculant of the sizol type, as well as the catalytic oxidation by hydrogen peroxide and ultrafiltration, is used. An actual practically important method to remove organic and polymeric compounds, plutonium, americium, curium, and uranium was offered for SSE "Chornobyl NPP" chemical department, where pilot tests were carried out. Efficiency of the developed complex procedure for the LRW treatment is determined.