

Б. Г. Шабалін¹, О. М. Лавриненко^{1, 2}

¹ ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», просп. Палладіна, 34а, Київ, 03142, Україна

² Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, 3, Київ, 03680, Україна

Деструкція органічних речовин радіоактивно забруднених вод АЕС із реакторами ВВЕР (аналітичний огляд)

Ключові слова:

рідкі радіоактивні відходи АЕС, трапні води, окиснювальна деструкція, металоорганічні комплекси, озонування, пероксид водню, перманганат калію.

Наведено критичний аналіз існуючих експериментальних і практично впроваджених окиснювальних способів руйнування металоорганічних комплексів рідких радіоактивних відходів (РРВ). Розглянуто головні органічні комплекси РРВ атомних АЕС і методи їхнього окиснення із застосуванням озонування, додавання перманганату калію та пероксиду водню. Висвітлено результати комбінованого окиснення (ультрафіолет і озон, надкритичне окиснення за присутності пероксиду водню, кавітаційний розряд із використанням озону), а також процеси утворення осадів (вторинних відходів) окиснювального розкладу комплексних сполук. Показано, що озонування дає змогу скоротити об'єми РРВ, разом з тим озон є токсичною пожежо- і вибухонебезпечною речовиною, яка потребує забезпечення спеціальних умов під час його напрацювання. Незважаючи на те, що окиснення розчинів перманганатом калію дає змогу знизити їхню активність, проведення деструкції органічних сполук у такий спосіб призводить до утворення значних обсягів осаду діоксиду мангану. Доведено, що ефективність окиснення РРВ пероксидом водню низька внаслідок його селективності щодо складників розчинів, що уповільнює окиснення деяких органічних сполук. Установлено, що одним з найперспективніших способів руйнування органічних сполук у складі РРВ є їхнє комбіноване окиснення фізичними методами за наявності додаткового окиснювача, який сприяє утворенню гідроксильних радикалів з високою реакційною здатністю щодо окиснення органіки.

Вступ

Сьогодні головним джерелом радіоактивних відходів (РАВ) в Україні є АЕС. Найбільшу та найнебезпечнішу частину загальної кількості РАВ становлять рідкі радіоактивні відходи (РРВ), які характеризуються значними об'ємами, активністю та потенційною можливістю неконтрольованого надходження в природне середовище [1]. У процесі експлуатації АЕС із різних джерел утворюються та накопичуються радіоактивно забруднені стічні води — так звані трапні води. До головних джерел формування трапних вод

можна зарахувати: течу теплоносія першого контура та басейнів витримки; дезактиваційні розчини; злив спеціальних пралень і душових [2]. У всіх виробничих приміщеннях АЕС, в яких можливе протікання розчинів на підлогу, споруджено систему трапів (трубопроводів і приймальних баків). Процедурі дезактивації підлягають забруднені поверхні станцій, приміщень, обладнання, одяг і персонал. Зазвичай її проводять спеціальними розчинами, що містять етилендіамінтетраоцтову (ЕДТА) і щавлеву кислоти [3].

Сьогодні технологія спеціального водоочищення трапних вод складається з таких основних опера-

© Б. Г. Шабалін, О. М. Лавриненко, 2020

цій: приймання й попереднього очищення трапних вод; розігріву випарної установки; очищення трапної води на випарній установці та вузлі доочищення дистилляту; видачі кубового залишку (КЗ) і соляного плаву (СП) [4].

Для всіх АЕС України склад РРВ практично не відрізняється, і за вмістом макрокомпонентів вони представлені солями натрію й миючими засобами аніонної природи: нітратом натрію — основним сольовим компонентом відходів; оксалатом, карбонатом; фосфатом; тетра- чи метаборатом; сульфанолю; ОП-7, ОП-10; милом, яке надходить у води разом із розчинами, утвореними від дезактивації приміщень та одягу; маслом (переважно турбінним) із машинного залу. Зазвичай для вітчизняних АЕС, оснащених реакторами ВВЕР, сумарний вміст різних компонентів у суміші трапних вод становить до 5 г/дм³ [5].

РРВ містять радіоактивні ізотопи, що утворюються в результаті взаємодії іонізуючого випромінювання ядерного палива з теплоносієм і наявними в ньому компонентами [6]. Одними з головних продуктів поділу урану в урановому паливі є ізотопи цезію, які важко іммобілізуються з кількох причин, серед яких варто виділити високе тепловиділення ¹³⁴Cs (13,18 Вт/г із $T_{1/2} = 2,06$ років) і ¹³⁷Cs (0,417 Вт/г із $T_{\text{плав}1/2} = 30$ років); летючість за підвищених температур і здатність до утворення водорозчинних сполук. Важливим ізотопом, який присутній у РРВ, є продукт поділу урану — ⁹⁰Sr ($T_{1/2} = 29,1$ років). Також помітний внесок в активність РРВ додають продукти активації, зокрема ⁶⁰Co ($T_{1/2} = 5,27$ років), ⁵⁴Mn ($T_{1/2} = 312$ діб), ⁵⁵Fe ($T_{1/2} = 2,7$ років). За відсотковим складом від сумарної активності радіоактивні ізотопи розміщуються в ряд, %: ¹³⁷Cs — 52,5 > > ¹³⁴Cs — 44,7 > ⁶⁰Co — 1,8 > ⁵⁸Co — 0,5 > ⁵⁴Mn — 0,3. Характеризуючись порівняно великим періодом напіврозпаду, ⁶⁰Co сумарно з ізотопом ¹³⁷Cs визначає радіаційний фон як експлуатаційних РРВ, так і відходів, які залишаються внаслідок демонтажу енергоблоків АЕС, що виводяться з експлуатації після остаточної зупинки або тривалої консервації. Радіоактивні речовини у складі РРВ можуть перебувати у формі простих і комплексних іонів, нейтральних молекул і колоїдних частинок. Наприклад, для ізотопів цезію характерна іонна форма знаходження, а радіонукліди кобальту, феруму і мангану утворюють переважно органічні комплексні сполуки з дезактивуючими сполуками (головним чином з етилендіамінтетраацетатом натрію і оксалат-іонами). При цьому великі концентрації органічних речовин перешкоджають

роботі випарних апаратів і призводять до їхнього виходу з ладу внаслідок утворення нерозчинних сполук у змійовиках. Отже, на нашу думку, попереднє видалення комплексонів може суттєво спростити подальший процес знешкодження РРВ.

Сьогодні на АЕС України ситуація щодо поводження як з рідкими, так і з твердими РАВ характеризується відсутністю завершеного технологічного циклу: від переробки до отримання кінцевого продукту, придатного для подальшого довготривалого зберігання й захоронення. Тому доволі актуальною є розробка і впровадження нових технологій поводження з РРВ як на діючих АЕС, так і під час зняття з експлуатації та введення в експлуатацію нових блоків.

Так, для запобігання накопичення РРВ (КЗ і СП) на АЕС у ДП «Національна енергогенеруюча компанія «Енергоатом»» було ухвалено рішення про доцільність внесення змін у технологію переробки РРВ з метою отримання продукту, прийняттого для передання на захоронення [4].

З доступних закордонних і вітчизняних джерел інформації [7–11] впливає, що під час вибору технологічних схем переробки РРВ АЕС перевага надається осадово-сорбційній технології, на перших стадіях якої передбачається видалення органічних комплексних сполук з радіоактивних розчинів або їхнього руйнування окиснювальними методами, що дасть змогу виключити негативний вплив органічних сполук на подальші процеси сорбційного очищення РРВ.

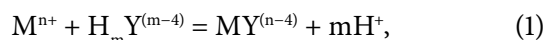
Метою роботи є критичний аналіз стану проблеми застосування методів деструкції і видалення органічних компонентів радіоактивно забруднених вод АЕС, оснащених ВВЕР.

Органічні комплекси радіоактивних вод АЕС

До складу РРВ вітчизняних АЕС входять органічні комплексні сполуки радіонуклідів, переважно з етилендіамінтетраацетат- і оксалат-іонами, і поверхнево-активні речовини (ПАР) [12].

ЕДТА — карбонова кислота з хімічною формулою $(\text{HOOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, яка досить швидко реагує з катіонами практично всіх металів з утворенням стійких хелатних комплексів, в яких центральний атом металу включений в один або більше циклів з молекулою ліганду (рис. 1). В утворених комплексах катіони металу заміщують водневі катіони двох або більше карбоксильних груп, що призводить до зниження значення рН розчину. Реакцію

комплексоутворення (без урахування факту знаходження металу в розчині переважно у формі аквакомплексів) можна описати схематичним рівнянням



де n — заряд катіона, m — число Н-іонів у молекулі комплексону, як правило, — 2 (для Трилону-Б — Na_2H_2Y).

Катіони лужних і лужноземельних металів утворюють нестійкі комплекси з ЕДТА. Як правило, стійкість комплексів металів з ЕДТА зростає в разі збільшення заряду катіона металу. У широкому діапазоні водневого показника РРВ органічні ліганди ЕДТА утворюють комплекси з кобальтом, манганом і ферумом, які характеризуються більшою стійкістю порівняно з оксалатними або цитратними комплексами [13] і значно більше впливають на ступінь вилучення радіонуклідів цих елементів сорбційними методами. Відомо, що за присутності комплексонів коефіцієнт сорбційного вилучення радіонуклідів із трапних вод може знизитися в 4–5 разів [5].

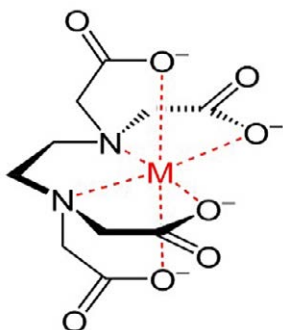


Рис. 1. Хелатний комплекс «метал — ЕДТА»

Під час взаємодії з NH_3 , який додають до складу теплоносія першого контура, та іншими реагентами (КОН, гідразин N_2H_4), що входять до складу буферного розчину для забезпечення сталого значення рН, може відбуватися утворення комплексів катіонів металу з означеними реагентами, їхній гідроліз, що у свою чергу буде сприяти зменшенню стійкості комплексів металу з ЕДТА.

Дослідження стійкості хелатних сполук, до складу яких входять кілька катіонів зі ступенем окиснення 2, показали, що катіони металів утворюють ряд стійкості (ряд Ірвінга — Вільямса) $Pd > Cu > Ni > Pb > Co > Zn > Cd > Fe > Mn > Mg$ [14] на основі розрахованих відносних констант стійкості $K = [MeEDTA]/[Me][EDTA]$ [15] (табл. 1). Відомо, що при збільшенні заряду катіона металу відбувається зменшення його радіуса, тому катіонам Fe^{3+} більш притаманне вход-

ження до складу комплексів, порівняно з катіонами Fe^{2+} [16].

Таблиця 1. Константи стабільності хелатних комплексів ЕДТА з катіонами металів

Катіон	Константа стійкості	Катіон	Константа стійкості
Ni(II)	18,4	Fe(II)	13,4
Cu(II)	18,3	Ca(II)	10,6
Co(II)	16,1	Mg(II)	8,7
Zn(II)	16,1	Ba(II)	2,07
Mn(II)	13,4	Na(I)	1,7
Fe(III)	25,1	Pb(II)	18,04

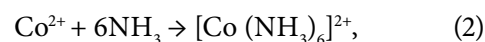
Суттєва відмінність у константах стійкості комплексів органічних лігандів ЕДТА з катіонами $Co(II)$, $Mn(II)$ і $Fe(II)$ може призводити до катіонного обміну $Co(II)$ і $Mn(II)$ на $Fe(III)$ [17], а ефективність процесу конкуруючого заміщення може бути підвищена нагріванням дезактивуючого розчину [18].

На практиці застосовують окиснювальний розклад ЕДТА, після чого вільні іони видаляють осадженням і/або сорбцією. Варто зазначити, що повний розклад ЕДТА до N_2 і CO_2 вимагає значних енергетичних витрат. Наприклад, для комплексу ЕДТА й кобальту вони становлять близько 120 КДж/моль [19], тому в системі зазвичай відбувається частковий розклад ЕДТА до припинення його комплексоутворювальної здатності. У такому випадку проміжні сполуки розкладу ЕДТА (наприклад, нітрилотриоцтова або поліамінокарбонова кислота з формулою $N(CH_2CO_2H)_3$ і амінооцтова кислота або гліцин $C_2H_5O_2N$) також утворюють комплексні сполуки з радіонуклідами й можуть виявляти токсичні властивості [20]. Тому повна деструкція ЕДТА і проміжних продуктів її розпаду є необхідною умовою для максимального видалення радіонуклідів.

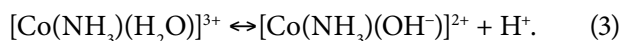
За наявності в розчинах оксалатів лужних металів та амонію перехідні метали можуть утворювати розчинні оксалатні комплекси, між якими відбуваються реакції іонного обміну [21].

Незважаючи на те, що склад і константи стійкості комплексів перехідних металів із щавлевою кислотою висвітлені в багатьох дослідженнях, отримані дані досить суперечливі [22].

Перехідні метали за наявності у водних розчинах аміаку можуть утворювати амінокомплекси за реакцією, наведеною на прикладі Co^{2+} :



або акваамінокомплекси з кислотними властивостями відповідно до реакції дисоціації



Комплексоутворювальна здатність наведених вище комплексів розміщуються в ряду: ЕДТА > NH_3 > H_2O > $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ [23].

Серед головних органічних компонентів радіоактивно забрудненої води АЕС слід виділити ПАР, що надходять у трапні води внаслідок використання в спецпральнях і душових шампунів, мила, прального порошку. Також вони наявні в продуктах дезактивації стін і підлоги приміщень станцій. При цьому входження до складу ПАР значної кількості піноутворювачів ускладнює переробку вод на установках випарювання.

Органічні сполуки помітно впливають на процес знесолення й дезактивації радіоактивно забруднених вод методом іонного обміну, концентруються на поверхні розділу «розчин–іоніт», змінюють молекулярну природу і властивості поверхні іоніту. При цьому заряд поверхні сорбенту може змінюватися або відбувається екранування пор, що призводить до зменшення їхньої обмінної ємності та зумовлює ізоляцію поверхонь сорбентів від катіонів розчину (стронцію, цезію, кобальту, мангану, феруму та ін.). Таким чином, наявність у розчині органічних сполук може мінімізувати можливість контакту катіонів металів з поверхнею сорбенту й унеможливити ефективно проходження адсорбційних процесів. Крім того, вони можуть зменшувати механічну міцність сорбентів і сприяти їхньому руйнуванню, особливо в разі проведення регенерації. Отже, локалізація, концентрування й переробка таких вод значно спрощується після видалення або руйнування органічних комплексів.

Таким чином, наявність органічних сполук у РРВ зумовлює необхідність передбачати в технологічних схемах водоочищення їхню деструкцію і видалення на перших стадіях переробки, що забезпечить виключення їхнього негативного впливу на подальші процеси знешкодження РРВ.

Методи окиснення комплексних сполук, наявних у РРВ

Аналіз літературних джерел свідчить про те, що найбільш ефективним способом руйнування високостійких комплексів РРВ сьогодні є їхній окиснювальний розклад або видалення органічних сполук

за допомогою фізико-хімічних процесів — озонування [24, 25], кавітації (електро-гідророзрядного методу) [26], надкритичного водного окиснення (гідротермальної обробки) [27], додавання в розчини пероксиду водню [9, 28] або застосування реагентів, що здатні утворювати окисники в процесі хімічних реакцій, наприклад перманганату [29], солі феруму (реагент Фентона) [30]. Ці методи значно підвищують ефективність роботи випарних апаратів, покращують якість конденсату і збільшують термін служби сорбентів.

Окиснення озоном. Одним з найефективніших методів видалення аніонів оксалату й ЕДТА з водних розчинів вважається використання як окиснювача озону [31], який має вищу окиснювальну здатність — 2,07 В порівняно з деякими іншими окисниками: 1,77 В для H_2O_2 і 1,69 В для MnO_4^{2-} [32].

Принцип озонування полягає у використанні газу озону для обробки стічних вод. Озонатор виробляє озон із кисню, який входить до складу атмосферного повітря або міститься в кисневому балоні. У разі взаємодії з хімічними речовинами, які добре окиснюються, озон перетворюється у водному середовищі на атомарний і молекулярний кисень. Продукти реакції окиснення частково залишаються в розчиненому стані, частково випадають в осад або переходять у газоподібний стан.

Відповідно до своїх фізико-хімічних властивостей озон у розчинах здатен [33]:

- осаджувати катіони феруму, мангану, кобальту та деяких інших металів з утворенням нерозчинних продуктів;

- розщеплювати ненасичені вуглеводні шляхом розриву $\text{C} = \text{C}$ зв'язку молекул;

- окиснювати ароматичні вуглеводні з утворенням менших органічних радикалів;

- підвищувати ефект коагуляції (збільшувати розмір пластівців, підвищувати швидкість осадження) за рахунок утворених у процесі окиснення органічних речовин, полярних молекул та іонів, що сприяють коагуляції;

- покращувати флокуляцію шляхом дестабілізації колоїдних частинок, які перебувають у завислому стані, що сприяє їхньому кращому осадженню.

Водночас озонування характеризується низкою певних недоліків, основними з яких є [34]:

- складність, висока вартість та обмежена продуктивність обладнання (озонаторів), яке потребує спеціальних приміщень і висококваліфікованого обслуговування;

мала розчинність озону у водному середовищі, що зумовлює необхідність у застосуванні спеціального обладнання, яке дає змогу ефективно розчинити озон у розчинах, що обробляються;

токсичність озону;

пожежо- і вибухонебезпечність озону;

висока енергоємність процесу отримання озону; довготривалість озонування (до кількох годин).

У процесі озонування радіоактивно забруднених трапних вод і КЗ АЕС у розчинах одночасно проходить кілька фізико-хімічних процесів [35]. Зокрема, у системі відбувається руйнування комплексів та інших органічних сполук, у результаті чого ^{60}Co і ^{54}Mn переходять у сорбовану форму. Водночас відбувається утворення твердої фази гідроксидів і оксидів перехідних металів, наявних у трапних водах або КЗ. Кобальт і манган здатні сорбуватися на поверхню оксидів і оксигідроксидів феруму та співосаджуватися з останніми з утворенням дисперсних фаз феритів. У цілому повнота окиснення комплексонів значною мірою визначає ступінь вилучення радіонуклідів ^{60}Co і ^{54}Mn із розчинів АЕС.

Важливим чинником, що впливає на ступінь вилучення ^{60}Co і ^{54}Mn за їхнього співосадження з гідроксидами феруму, є значення водневого показника середовища. За високих значень рН зростає розчинність гідроксидів і, отже, знижується повнота видалення ^{60}Co і ^{54}Mn . Зокрема, при рН вище 12 коефіцієнт розподілу (відношення рівноважних концентрацій компонента, у цьому випадку радіонукліда, у твердій фазі й у контактуючому розчині $K_p = A_t/A_p$) ^{60}Co і ^{54}Mn знижується. За аналогічних умов починається руйнування фероціанідних сорбентів, які використовують для селективної сорбції радіонуклідів цезію. Тому після завершення процесу озонування необхідно проводити коригування водневого показника розчину до значень нижче 12. Проте в разі значень рН розчину менше 11 спостерігається різке зниження розчинності наявних у розчинах боратів. Таким чином, зважаючи на всі перелічені фактори, зниження розчинності гідроксидів і підвищення коефіцієнта розподілу кобальту і мангану, відсутність випадіння боратів зі складу КЗ і збереження високої ефективності сорбентів щодо радіонуклідів цезію після завершення озонування значення рН розчину необхідно довести до 11. За даними [36], розклад комплексонів ЕДТА під час озонування становить близько 50 %.

Випробування, проведені на пілотній установці іоноселективного очищення РРВ (Обнінська АЕС) у 2002–2003 рр., показали [61], що за озонування ре-

альних КЗ АЕС відбувається практично повне окиснення органічних речовин з утворенням осаду гідроксидів феруму, на якому сорбуються радіонукліди ^{60}Co і ^{54}Mn . Було встановлено, що озонування доцільно проводити за оптимальної температури розчину близько 60 °С. Кількість осаду, що утворюється під час озонування, залежала від складу РРВ (трапних вод і КЗ) і не перевищувала 2 %. Проведений гранулометричний аналіз показав, що до складу осаду, утвореного під час озонування, увійшли частинки розмірами від 0,1 до 30 мкм. Для відокремлення осаду проводили двостадійну фільтрацію розчину (попередню та мікрофільтрацію).

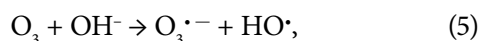
У роботі [37] для практичного застосування озонування було досліджено ступінь осадження радіонуклідів ^{137}Cs , ^{90}Sr та стабільних ізотопів мангану і кобальту під час озонування модельного розчину трапних вод АЕС, який містив органічні компоненти (ЕДТА, щавлеву кислоту, ПАР). За ступенем осадження нуклідів було отримано ряд (у %) Mn^{2+} (94,24) > ^{137}Cs (26,03) > ^{90}Sr (15,69) > Co^{2+} (6,03), обумовлений особливостями фазового і хімічного складу осаду й катіонного складу багатокомпонентних розчинів трапних вод.

Сьогодні технології озонування вже застосовують на кількох об'єктах атомної промисловості РФ (Курська, Калінінська та Ленінградська АЕС). Комплексна переробка РРВ АЕС передбачає технологічні стадії озонування розчину РРВ та двоступеневу фільтрацію (очищення) розчину РРВ від шламу, який містить осаджений радіоактивний кобальт. Оптимальний режим обробки РРВ досягається за значення рН 12–13 і температури розчину 60–80 °С [9, 35]. За цих умов відбувається розклад органічних сполук з утворенням осаду гідроксидів перехідних металів, з яким співосаджуються радіонукліди ^{60}Co і ^{54}Mn [9, 38].

Результати дослідження деструкції оксалат-іонів озоном у розчинах, що найчастіше використовуються під час дезактивації забрудненого обладнання АЕС, висвітлено в роботі [25]. Процес деструкції аніонів оксалату відбувається в одну стадію за реакцією



Швидкість розкладання аніону оксалату залежить від значення водневого показника середовища: до рН 10 вона зростає; потім до рН 11,27 спостерігається її повільне зниження, а при значенні рН 12,57 — різкий спад. При підвищенні рН розчину понад 12 утворюється стійкий озонідний аніон-радикал



а утворений гідроксильний радикал дисоціює за реакцією



Обидва продукти дисоціації є менш реакційно здатними, ніж гідроксильний радикал [39], і, отже, вони значно повільніше окиснюють оксалат-іони.

Розклад аніону оксалату в лужному середовищі залежить від температури. Підвищення температури розчину до 50 °С значно прискорює окиснення оксалату, а подальше збільшення температури до 90 °С знижує швидкість окиснення. Визначено, що швидкість розкладання аніонів оксалату прямо пропорційно збільшується (у 9 разів) у випадку зростання концентрації озону від 20 до 180 мг/дм³.

Таким чином, використання концентрованого озону дає змогу значно прискорити розклад оксалат-іонів. Мінімальні витрати озону на окиснювальне руйнування щавлевої кислоти визначено при 60 °С і становить $0,62 \pm 0,1$ г O₃ на 1 г оксалату, або $1,1 \pm 0,1$ моль O₃ на 1 моль оксалату.

Окиснення пероксидом водню. Для окиснювального розкладу органічних комплексонів у процесах очищення РРВ пропонується використання пероксиду водню, який повністю може розкладатись до кисню й води без утворення будь-яких інших сполук. Окиснення розчинів з використанням пероксиду водню має низку переваг порівняно з іншими окиснювальними методами обробки вод, а саме: низьку вартість, можливість зберігання незалежно від температури, необмежену розчинність у воді, простоту реалізації методу [40].

Експериментально доведено 90 % ефективність деструкції значних концентрацій ЕДТА (400 мг/дм³) у лужних розчинах з високим солемістом (до 300 г/дм³) за температури 80 °С під час використання пероксиду водню й застосування як каталізатора катіонів Со²⁺ [34].

Разом з тим використання пероксиду водню безпосередньо як окиснювача малоефективне [41] внаслідок його селективності стосовно складових розчинів, що призводить до уповільнення процесу окиснення цілого ряду сполук [42].

Технологічна схема переробки КЗ із додаванням до розчину пероксиду водню для видалення комплексів радіоактивного кобальту впроваджена на АЕС «Пакш» (Угорщина) [10]. Окиснювальна де-

струкція комплексних сполук здійснюється за допомогою підводної плазми і введення в розчин пероксиду водню в лужному середовищі при рН ~ 12, що запобігатиме кристалізації сполук зі складу РРВ.

Окиснення перманганатом калію. Використання розчину перманганату калію під час окиснювальної обробки РРВ в оптимальному режимі дає змогу знизити активність КЗ за ⁶⁰Со на ~ 50 % [34]. У роботі [29] було визначено оптимальне співвідношення органічної речовини до перманганату калію як 1,5 : 1 при рН = 1. Але ефективніше окиснювальне очищення РРВ відбувається із застосуванням пероксиду водню з подальшою обробкою розчинів перманганатом калію.

Головними недоліками перманганатного окиснення є утворення значної кількості осаду діоксиду мангану (до 20 % від вихідного об'єму КЗ) [43] і недостатня ефективність очищення РРВ від ⁶⁰Со. Навіть у разі введення значних концентрацій перманганату калію (до 70 г/дм³) повне окиснення РРВ не досягається [34].

Комбіноване окиснення. Для підвищення ефективності процесів деструкції металорганічних комплексів у присутності окиснювачів (пероксиду водню, озону) застосовується ультрафіолетове (УФ) опромінення [41].

Однією з найбільш перспективних технологій деструкції складних органічних сполук у водних розчинах є комбінована плазмо-оптична технологія. Ця технологія передбачає опромінення водних розчинів, що містять у своєму складі органічні сполуки, високоінтенсивним імпульсним ширококутовим ультрафіолетовим опроміненням із додаванням окиснювачів і каталізаторів [44]. Технологія заснована на ланцюговому окисненні домішок гідроксильними радикалами, що утворюються під час фотолізу окиснювачів. Висока ефективність процесу знешкодження зумовлена синергетичним ефектом багатократного взаємного підсилення впливу від УФ опромінення й окиснювачів. У комбінованому фотоокиснювальному процесі (УФ + O₃) швидкості деструкції комплексонів підвищуються на 25–30 % для ЕДТА і в ~25 разів для оксалат-іонів порівняно зі швидкістю прямого фотолізу й озонування. Ефективність очищення від ⁶⁰Со в такому процесі збільшується на 15–50 %.

На сьогодні розроблено метод гідротермальної переробки РРВ [19], принцип якого полягає в пропусканні гарячого розчину під високим тиском через одноступеневий каталітичний реактор у присутності пероксиду водню. Цей метод забезпечує практично

повне руйнування органічних речовин за рахунок їхньої гідротермальної окиснювальної деструкції, яку проводять за надкритичних параметрів води (температура $>200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ і тиск $\leq 2,3\text{ МПа}$). Упровадження цього методу забезпечує досить високий коефіцієнт руйнування органічних сполук, незважаючи на нетривалий час перебування реагентів у реакторі і відсутність шкідливого впливу на навколишнє природне середовище, зокрема викидів, що пов'язані зі спалюванням. При цьому ступінь руйнування органічних сполук вищий, ніж під час проведення піролізу, а процеси окиснення органічних речовин проходять практично повністю, до утворення CO_2 , H_2O , N_2 . У результаті повної деструкції органічних сполук у присутності кисню утворюється однорідна рідкофазна суміш, в якій перебіг хімічних реакцій відбувається з теоретично максимальною швидкістю. За гідротермального окиснення об'єм осаду на порядок менший, ніж за озонування, що пов'язано з формуванням у першому випадку щільних кристалічних фаз оксидів важких металів (переважно феруму, який додається в термічний гідростат як каталізатор), а в другому — пухких осадів гідроксидів і гідроксосолей, осаджених за низьких температур. За гідротермальних умов оксиди важких металів кристалізуються у формі нерозчинної кераміки, швидкість вилуговування радіонуклідів кобальту з якої $<10^{-6}\text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{добу})$, що є дуже важливим параметром екологічної безпеки довготривалого зберігання РАВ. До недоліків гідротермального методу переробки слід віднести складність обладнання й наявність у реакторі пористого гематиту — витратного матеріалу з обмеженим ресурсом.

Ефективність окиснення органічних речовин озоном можна збільшити шляхом підвищення концентрації та розчинності озону в окиснювальному середовищі за допомогою кавітаційного руйнування бульбашок, що містять озон [45]. Під дією кавітації прискорюються фізико-хімічні процеси, які дають змогу змінити просторову орієнтацію та властивості молекул, деформувати й розривати молекулярні ланцюжки на окремі фрагменти. Найважливішим результатом кавітації є ініціалізація вільно-радикальних процесів, насамперед завдяки утворенню гідроксильного радикала $\text{OH}\cdot$, який має високу реакційну здатність і може окиснювати в розчині велику кількість органічних речовин (окиснювальний потенціал гідроксильного радикала дорівнює 2,8 В, а озону — лише 2,07 В) [46]. Оскільки за кавітації значення констант швидкостей реакцій

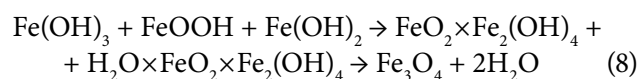
з органічними сполуками на порядки вищі порівняно з озонуванням, наявні в РРВ органічні сполуки розщеплюються до простих органічних кислот, неорганічних іонів, CO , CO_2 і H_2O .

Експериментальна перевірка ефективності кавітації [26] показала, що електричні імпульси несуттєво змінюють вміст комплексних сполук у розчинах, проте впливають на концентрацію ЕДТА, зменшуючи її на 23%. Установлено, що деструкція ПАР та органічних сполук найбільш ефективно проходить у разі сумісного використання озону й розряду за високих значень рН. Найвищі показники ефективності розкладу органічних домішок були отримані за умов обробки розчину ПАР при рН = 6,2 (руйнується ~71% ПАР) та обробки ЕДТА при рН = 10 (руйнується ~61% органічних сполук).

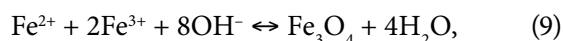
Процеси утворення вторинних відходів під час окиснювального розкладу комплексних сполук радіоактивних розчинів

Унаслідок перебігу супутніх фізико-хімічних процесів під час проведення окиснювального розкладу комплексних сполук у радіоактивних розчинах АЕС утворюється високодисперсний аморфний осад на основі (окси)гідроксидів Fe(II) і Fe(III) [47]. Підвищення температури водного середовища та рН у процесі окиснення сприяє зростанню ступеня дезактивації розчину та покращенню його фільтраційних властивостей. Останній ефект пояснюється збільшенням рівня окристалізованості осаду за рахунок фазових перетворень та дегідроксилації кристалічної решітки оксигідроксидів феруму з формуванням фаз гетиту $\alpha\text{-FeOOH}$, лепідокрокіту $\gamma\text{-FeOOH}$ і гематиту $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. При рН = 12 і температурі $80\text{ }^\circ\text{C}$ було зафіксовано утворення голчастого мікропористого гетиту [48]. У діапазоні рН 5÷11 також можливе утворення фази феришпінелі, зокрема магнетиту Fe_3O_4 (FeFe_2O_4) [49].

У водних розчинах процес феритизації можливий при рН ≥ 7 . За таких умов утворення магнетиту проходить за механізмом



і, на думку авторів [50], реалізується при забезпеченні стехіометричного співвідношення катіонів феруму в умовах надлишку кисню. Схематично реакцію утворення магнетиту можна представити як



при цьому ступінь його упорядкування та дисперсності, як і в процесі формування гідроксидів феруму, залежить від рН середовища (рН >10), концентрації та співвідношення (2 : 1) катіонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , наявності в розчині аніонів гідроксилу, підвищеної температури середовища тощо [51]. Входження катіонів Fe^{2+} і Fe^{3+} до структури магнетиту передбачає можливий обмін їх із катіонами радіоактивних елементів у водному середовищі і надає можливість використовувати магнетит для очищення стічних вод від катіонів важких металів [52]. При цьому завдяки феримагнітним властивостям магнетиту та інших фаз феришпінелі, що утворюються під час сумісного осадження компонентів і сорбції іонів важких металів на поверхню оксигідроксидів феруму, вони можуть бути видалені методом магнітної сепарації [53]. Здатність до заміщення катіонів феруму у структурі магнетиту обумовлена спорідненістю з ними катіонів інших металів зі ступенем окиснення 2 і, перш за все, притаманне металам з атомним радіусом, наближеним до атомного радіусу феруму, до яких належать кобальт і манган ($\text{Mn}^{2+} = 0,080$ нм; $\text{Co}^{2+} = 0,074$ нм; $\text{Fe}^{2+} = 0,076$ нм; $\text{Fe}^{3+} = 0,064$ нм; $\text{Mn}^{3+} = 0,066$ нм) [54].

Відомо [55], що сорбція катіонів Co (II) і Mn (II) на оксигідроксидах феруму починається при рН > 8. При цьому частинки адсорбенту — аморфного гідроксиду феруму, гетиту або лепідокрокіту — набувають від'ємного заряду та адсорбують позитивно заряджені катіони металів (рис. 2).

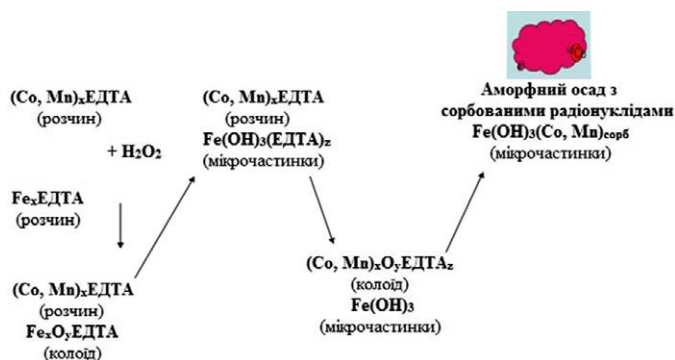


Рис. 2. Схематичне зображення процесу осадження (окси)гідроксиду феруму та сорбція на його поверхню катіонів кобальту й мангану під час окиснення радіоактивно забруднених вод АЕС [55]

Зважаючи на перелічені вище чинники, під час очищення води від іонів металів РРВ першочергового значення набуває обмінна адсорбція. Відбувається

еквівалентний обмін катіонів адсорбенту на катіони адсорбату, тобто на протони. Сорбційна активність оксигідроксидів феруму залежить від низки чинників, зокрема ступеня їхньої окристалізованості, рН, хімічного складу та іонної сили розчину, природи катіона, що сорбується, тощо [56].

Серед структур, які здатні вилучати катіони важких металів з водного середовища, важливе місце посідають шаруваті подвійні гідроксиди (ШПГ) феруму та інших металів. Так, дослідження сорбції ^{60}Co структурами $\text{Me}(\text{II})\text{--Fe}(\text{III})\text{--CO}_3^{2-}$ ($\text{Me}(\text{II})\text{--Mg, Ni}$) ШПГ з водних розчинів за різної концентрації NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$, ЕДТА і щавлевої кислоти показало [57], що ^{60}Co ефективно сорбується з розчинів NaNO_3 і $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ за концентрації $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 10^{-5} моль/л. Ступінь сорбції ^{60}Co перевищує 97% упродовж 15 хв при $V/m = 50$ дм/г. За наявності в розчині 10^{-5} моль/л ЕДТА ступінь сорбції ^{60}Co зменшується більше, ніж на 40%, і за 15 хв при $V/m = 50$ дм/г цей показник становить ~60%. Подальше збільшення вмісту ЕДТА призводить до значного зниження ступеня сорбції ^{60}Co . Присутність оксалат-аніонів помітно не впливає на сорбцію ^{60}Co до його концентрації 10^{-3} моль/дм³. У процесі дослідження встановлено, що сорбція ^{60}Co завершується через ~2 год. Разом з тим упродовж часу відбувається десорбція $^{60}\text{Co}^{2+}$, яка закінчується повним видаленням кобальту з поверхні сорбенту за 24 год.

Вивчення десорбції ^{60}Co з поверхні ШПГ, які контактували з 0,2 моль/дм³ водним розчином NaNO_3 і дистильованою водою, показало, що вона не відбувалася впродовж 24 год. У разі контакту ШПГ із розчинами Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ і $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ ступінь десорбції ^{60}Co за певні проміжки часу досягав практично 100%. Передбачено, що сорбція $^{60}\text{Co}^{2+}$ на ШПГ відбувається не тільки за рахунок катіонного обміну, але й за рахунок кислотно-лужної взаємодії з гідроксидними шарами структури ШПГ, яка, імовірно, є визначальною.

Водночас дослідження процесів фазоутворення в системах на основі феруму і сталей, які контактували з розчинами неорганічних солей кобальту, свідчать про те, що первинні фази $\text{Fe}(\text{II})\text{--Fe}(\text{III})$ ШПГ можуть замішувати катіони $\text{Fe}(\text{II})$ на $\text{Co}(\text{II})$ у своїй структурі та за присутності сульфатів утворювати пухкі осади, деструкція яких проходить за температур понад 700 °C [58, 59]. У цілому характеристику ферумвмісних ШПГ, до складу яких входять катіони важких металів та їхні фазові перетворення під впливом температури з метою отримання частинок феришпінелі, висвітлено в оглядовій роботі [60].

На рис. 3 представлено порівнянні дані тривалості окиснення та об'єму утворюваного осаду для різних методів окиснення комплексу ^{60}Co -ЕДТА в КЗ АЕС.

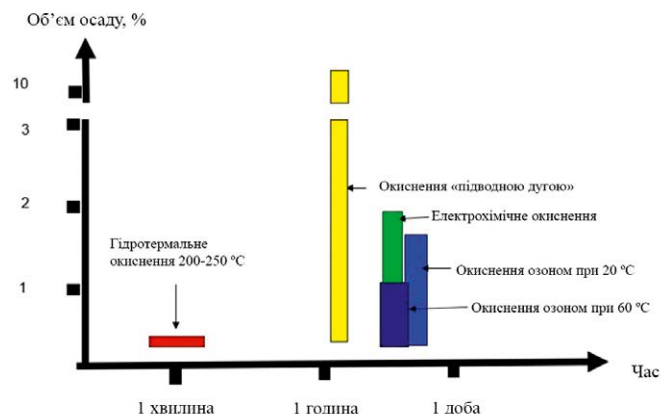


Рис. 3. Порівняння ефективності (за швидкістю та об'ємом осаду) методів окиснення КЗ АЕС. Окиснення озonom 15 мг/дм³. Електрохімічне окиснення на платиновому аноді, гідротермальне окиснення перекисом водню на магнетиті при 200–250 °C [27]

Висновки

1. Сьогодні під час вибору технологічних схем переробки РРВ АЕС перевагу віддають осадово-сорбційній технології, на перших стадіях якої передбачається видалення з радіоактивних розчинів або руйнування в них органічних комплексів і, таким чином, виключення їхнього негативного впливу на подальші процеси сорбційного очищення стоків.

2. Найефективнішим способом видалення або руйнування органічних комплексів із радіоактивних розчинів АЕС є окиснювальний розклад, який проводять у межах фізико-хімічних процесів озонування; кавітації (електро-гідророзрядний метод); введення пероксиду водню, застосування реагентів, здатних утворювати окисники під час перебігу хімічних реакцій (перманганат, солі Fe(II)); надкритичного водного окиснення. Означені заходи значно підвищують ефективність роботи випарних апаратів, покращують якість конденсату і збільшують строк служби сорбентів.

3. Для складання технічних специфікацій на створення установки попереднього очищення радіоактивних вод, що містять органічні сполуки, необхідно дослідити й розробити нові методи переробки вторинних РАВ (осадів), які будуть утворюватись у результаті окиснювального розкладу органічних комплексів із радіоактивних розчинів АЕС.

Список використаної літератури

1. Близнякова Л. В. Обращение с радиоактивными отходами / Л. В. Близнякова. — НАЭК «Энергоатом», 2017. — 18 с.
2. Кульский Л. А. Технология водоочистки на атомных энергетических установках / Л. А. Кульский, Э. Б. Страхов, А. М. Волошинова. — Киев : Наук. думка, 1986. — 272 с.
3. Ампелогова Н. И. Дезактивация в ядерной энергетике / Н. И. Ампелогова, Ю. М. Симановский, А. А. Трапезников. — Москва : Энергоатомиздат, 1982. — 256 с.
4. Поводження з радіоактивними відходами при експлуатації АЕС: (Звіт) / НАЕК «Энергоатом». — Київ, 2016. — 137 с.
5. Никифоров А. С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А. С. Никифоров, В. В. Куличенко, М. И. Жихарев. — Москва : Энергоиздат, 1985. — 184 с.
6. Ахмедзянов В. Р. Обращение с радиоактивными отходами : учеб. пособие / В. Р. Ахмедзянов, Т. Н. Лащёнова, О. А. Максимова. — Москва : Энергия, 2008. — 284 с.
7. Андронов О. Б. О создании современной системы обращения с жидкими радиоактивными отходами на АЭС Украины. Постановка задачи / О. Б. Андронов // Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля. — 2015. — Вип. 24. — С. 32–41.
8. Аvezниязов С. Р. Опыт работы по обращению с ЖРО на Кольской АЭС / С. Р. Аvezниязов, М. Р. Стахив // Радиоактивные отходы. — 2018. — № 4 (5). — С. 49–54.
9. Савкин А. Е. Окислительно-сорбционная очистка кубовых остатков Ленинградской АЭС от радионуклидов / А. Е. Савкин, А. Г. Моренова, Е. В. Захарова, Н. И. Родыгина // Радиохимия. — 2003. — Вып. 45, № 4. — С. 363–365.
10. Акимов А. М. Сорбционные технологии переработки жидких радиоактивных отходов, кубовых остатков и солевого плава / А. М. Акимов, С. А. Котельникова // Збірник наукових праць СНУЯЕтаП. — 2014. — С. 68–76.
11. Поваров В. П. Источники образования ЖРО на Нововоронежской АЭС и перспективы снижения динамики их накопления / В. П. Поваров // Материалы 8-й Междунар. науч.-техн. конф. «Водно-химический режим АЭС» (Москва, 23–25 окт. 2012). — Москва, 2012. — С. 215–224.
12. Москвин Л. Н. Малоотходная технология химической дезактивации первых контуров энергетических установок с водным теплоносителем с использованием ионообменных методов очистки дезактивирующих растворов / Л. Н. Москвин, В. В. Кривобоков, А. К. Андрианов, А. А. Ефимов // Радиохимия. — 2010. — Т. 52, № 6. — С. 491–496.
13. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. — Москва : Альянс, 2007. — 448 с.
14. Martell A. E. Chemistry of the metal chelate compounds / A. E. Martell. — Englewood Cliffs, N.J. : Prentice-Hall, 1952. — 613 p.

15. Martell A. E. Critical stability. Vol. 3 / A. E. Martell, R. M. Smith. — New York : Plenum Press, 1974. — 496 p.
16. Гиленс О. Осаждение ЭДТА из комплексных растворов тяжелых металлов и его регенерирование / О. Гиленс, О. Н. Айкайме // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — 2004. — № 4. — С. 54–56.
17. Пат. 2514823 Рос. Федерация, G21F 9/06 (2006.01) Способ обработки радиоактивного раствора / В. И. Иваненко, Э. П. Локшин, Р. И. Корнейков, И. В. Маракунин, С. Р. Аvezниязов, А. М. Петров ; Ин-т химии и технологи редких элементов и минер. сырья Кол. науч. центра РАН. № 2011133483/07; заявл. 23.10.2012; опубл.10.05.2014, Бюл. № 13.
18. Локшин Э. П. Дезактивация жидких радиоактивных отходов с повышенным содержанием / Э. П. Локшин, В. И. Иваненко, Х. Б. Авсарагов, В. Т. Калинин // Инновационный потенциал Кольской науки. — Апатиты : КНЦ РАН, 2005. — С. 160–166.
19. Гидротермальное окисление комплексов Со-ЭДТА / В. А. Авраменко, А. В. Войт, Е. Э. Дмитриева [и др.] // Докл. АН. — 2008. — Т. 418, № 3. — С. 1–4.
20. Simultaneous recovery of heavy metals and degradation of organic species copper and ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA) / A. J. Chandhary, J. D. Donaldson, S. M. Grimes [et al.] // J. Chem. Technol. And Biotechnol. — 2000. — Vol. 75, No. 5. — P. 353–385.
21. Реми Г. Курс неорганической химии. Т. 2 / Г. Реми. — Москва : Мир, 1974. — С. 315.
22. Корнев В. И. Однородно- и смешанолигандные комплексы кобальта(II) и никеля(II) рилотриуксусной кислотой и дикарбоновыми / В. И. Корнев, М. Г. Семенова, Д. А. Меркулов // Коорд. химия. — 2009. — Т. 35, № 6. — С. 527–534.
23. Неудачина Л. К. Химия координационных соединений: учеб. пособие для академического бакалавриата / Л. К. Неудачина, Н. В. Лакиза. — Москва : Издательство Юрайт; Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2019. — 123 с.
24. Seliverstov A. F. Recovery of radioactive cobalt from aqueous EDTA solutions using concentrated ozone / A. F. Seliverstov, Y. O. Lagunova, B. G. Ershov // Radiochemistry. — 2009. — Vol. 51, No. 3. — P. 326–328.
25. Лагунова Ю. О. Окислительное разложение оксалатионов в водных растворах концентрированных озонем / Ю. О. Лагунова, А. Ф. Селиверстов, Б. Г. Ершов, А. Г. Басиев // Атомная энергия. — 2012. — Т. 113, Вып. 2. — С. 93–95.
26. Очищення рідких радіоактивних відходів від поверхнево-активних речовин і органічних сполук / Х. Ганем, В. А. Герлига, В. П. Кравченко [та ін.] // Ядерна та радіаційна безпека. — 2019. — Vol. 81, No. 81. — С. 62–67.
27. Гидротермальная технология переработки кубовых остатков выпарных аппаратов спецводоочистки АЭС / В. Г. Доброжанский, А. В. Голуб, В. А. Авраменко [и др.] // Вестник ДВО РАН. — 2009. — № 2. — С. 3–8.
28. Пат. RU2560837, МПК G21F9/00 (2006.01) Способ очистки жидких радиоактивных отходов / Ялович М. С., Чельницкий Г. М., Калашников В. Г. [и др.]; заявл. ГТУ им. Н. Э. Баумана. — № 2016150461; заявл. 21.12.2016; опубл. 19.01.2018, Бюл. № 2, 2018. — Режим доступа: <https://findpatent.ru/patent/256/2560837.html>.
29. Руденко Л. И. Окислительная очистка жидких радиоактивных отходов от органических соединений и радионуклидов перманганатом калия / Л. И. Руденко, О. В. Джужа, В. Е. Хан // Доповіді НАН України. — 2007. — № 2. — С. 143–146.
30. Venkatadri R. Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis / R. Venkatadri, R. W. Peters // Hazardous Waste & Hazardous Materials. — 1993. — Vol. 10, No. 2. — P. 107–149.
31. Выделение радиоактивного кобальта из растворов ЭДТА с использованием концентрированного озона / Ю. О. Лагунова, А. Ф. Селиверстов, Б. Г. Ершов [и др.] // Радиохимия — 2009. — Т. 51, № 3. — С. 286–288.
32. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — Москва : Химия, 1977. — 376 с.
33. Разумовский С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями (кинетика и механизм) / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков. — Москва : Наука, 1974. — 322 с.
34. Рябчиков Б. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов / Б. Е. Рябчиков. — Москва : ДеЛи принт, 2008. — 512 с.
35. Разработка технологии и переработка кубовых остатков на Кольской АЭС / В. В. Омельчук, М. Р. Стахив, А. Е. Савкин [и др.] // Атомная энергия. — 2007. — № 3. — С. 34–37.
36. Wang J. Degradation of EDTA in aqueous solution by using ozonolysis and ozonolysis combined with sonolysis / J. Wang, X. Wang, G. Li // Journal of Hazardous Materials. — 2009. — Vol. 176. — P. 333–338.
37. Ярошенко К. К. Оптимальні умови окиснення озонем органічних компонентів рідких радіоактивних відходів / К. К. Ярошенко, Г. М. Бондаренко // Зб. наук. праць Ін-ту геохімії навколишнього середовища. — Київ : ІГНС, 2012. — Вип. 21. — С. 45–51.
38. Савкин А. Е. Переработка кубовых остатков АЭС с использованием селективных сорбентов: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.02 / А. Е. Савкин. — Москва, 1999. — 24 с.
39. Ершов Б. Г. Растворимость озона в концентрированных водных растворах солей / Б. Г. Ершов, Н. М. Панич, А. Ф. Селиверстов // Журн. прикл. химии. — 2007. — Т. 80, № 11. — С. 1787–1790.
40. Glaze W. H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet

- radiation / W. H. Glaze, J.-W. Kang, D. H. Chapin // *Ozone Science & Engineering*. — 1987. — Vol. 9. — P. 335–352.
41. Ku Y. Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H₂O₂ process / Y. Ku, L. Wang, Y. Shen // *J. Hazard. Mater.* — 1998. — Vol. 60. — P. 41–55.
 42. Лагунова Ю. О. Использование озона и пероксида водорода для окислительного разложения органических комплексов в процессах очистки ЖРО: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.14 / Ю. О. Лагунова. — Москва, 2011. — 165 с.
 43. Garnov A. Y. Catalytic decomposition of organic anions in alkaline radioactive waste: 1. EDTA oxidation / A. Y. Garnov, A. V. Gogolev, V. P. Shilov // *Radiochemistry*. — 2002. — Vol. 44, No. 5. — P. 482–488.
 44. Ершов Б. Г. Новая фотохимическая технология переработки жидких радиоактивных отходов / Б. Г. Ершов, А. С. Камруков, Н. П. Козлов, А. Ф. Селивёрстов // *Сб. науч. тр. VI Междунар. симпозиума по радиационной плазмодинамике РПД-2003*. — Москва: НИЦ «Инженер», 2003. — С. 81–82.
 45. Потомов М. А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов / М. А. Потомов // *Вестник ТГТУ*. — 2008. — Т. 14, № 4. — С. 861–869.
 46. Комбинированный плазменно-оптический метод разрушения комплексов, содержащихся в ЖРО / А. С. Камруков, Н. П. Козлов, Д. О. Новиков [и др.] // *XLII Междунар. (Звенигородская) конф. по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу*. — Звенигород, 2015.
 47. Плотников В. И. Радиохимическое исследование соотношения микроколичеств некоторых гидролизующихся элементов с гидроксидами и оксидами металлов / В. И. Плотников, И. И. Сафонов // *Радиохимия*. — 1983. — № 2. — С. 161–170.
 48. Егоров Ю. В. Статика сорбции микрокомпонентов оксидрагатами / Ю. В. Егоров. — Москва: Атомиздат, 1975. — 200 с.
 49. Cornell R. M. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. 2nd ed. / R. M. Cornell, U. Schwertmann. — Weinheim: Wiley-VCH, 2003. — 703 p.
 50. Николадзе Г. И. Обезжелезивание природных и оборотных вод / Г. И. Николадзе. — Москва: Стройиздат, 1978. — 160 с.
 51. Лавриненко О. М. Процеси фазоутворення в системі гальваноконтактів залізо (Ст3) — вуглець (кокс) у водному середовищі // О. М. Лавриненко. — Київ: КІМ, 2019. — 300 с.
 52. Мелихов И. В. Сокристаллизация / И. В. Мелихов, М. С. Меркулова. — Москва: Химия, 1975. — 280 с.
 53. Magnetism of CoFe₂O₄ thin films annealed under the magnetic field / Y. Q. Dai, J. M. Dai, X. W. Tang [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. — 2015. — Vol. 394. — P. 287–291.
 54. Lavrynenko O. M. Comparative study of physical-chemical properties of spinel ferrite nanoparticles formed on the steel surface in the open-air system / O. M. Lavrynenko, B. G. Shabalin // *Nano Studies*. — 2017. — No. 15–16. — P. 5–26.
 55. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами / Е. Д. Бабенков. — Москва: Наука, 1974. — 356 с.
 56. Чалый В. П. Гидроокиси металлов (Закономерности образования, состав, структура и свойства) / В. П. Чалый. — Киев: Наук. думка, 1972. — 158 с.
 57. Кулюхин С. А. Сорбция ⁶⁰Со на слоистых двойных гидроксидов Mg, Al и Nd из водных растворов / С. А. Кулюхин, Е. П. Красавина, И. А. Румер, И. В. Гредина // *Радиохимия*. — 2012. — Т. 54, № 3. — С. 232–236.
 58. Lavrynenko O. M. Characteristic of the nanoparticles formed on the carbon steel surface contacting with 3d-metal water salt solutions in the open-air system / O. M. Lavrynenko, O. Yu. Pavlenko, Yu. S. Shchukin // *Nanoscale Research Letters*. — 2016. — Vol. 11. — P. 67. — DOI: 10.1186/s11671-016-1267-2.
 59. Thermal behavior and magnetic properties of the copper- and cobalt-substituted magnetite nanoparticles formed on the steel surface in the open-air system / O. M. Lavrynenko, N. O. Dudchenko, O. Yu. Pavlenko, A. B. Brik // *Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications & Properties*. — 2016. — Vol. 5, No. 1. — P. 01NNPT08.
 60. Лавриненко Е. Н. Железосодержащие слоистые двойные гидроксиды как основа для получения дисперсных ферришпинелей / Е. Н. Лавриненко // *Nano Studies*. — 2016. — № 13. — С. 93–116.
 61. Метод ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов атомных станций / А. Э. Арустамов, А. В. Зинин, П. В. Красников [и др.] // *Безопасность жизнедеятельности*. — 2005. — № 11. — С. 13–16.

B. G. Shabalin¹, O. M. Lavrynenko^{1,2}

¹ SI "Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine", 34a, Palladin ave, Kyiv, 03142, Ukraine

² Frantsevych Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3, Krzhyzhanovskii st., Kyiv, 03680, Ukraine

Destruction of Organic Matter from Radioactively Contaminated Water of Nuclear Power Plants Equipped with VVER (Analytical Review)

The literature review provides a critical analysis of the current experimental and practical use of oxidative methods for the destruction of organometallic complex-

es present in liquid radioactive waste (LRW) of nuclear power plants with water-cooled reactors. The main LRW organic complexes (containing ethylenediaminetetraacetate and oxalic acids) and methods of their oxidation by ozonation, addition of potassium permanganate and hydrogen peroxide are considered. The article outlines the results of combined oxidation (ultraviolet and ozone, supercritical oxidation in the presence of hydrogen peroxide, discharge cavitation combined with ozonation) and the processes of sediment formation (secondary waste) from the oxidative decomposition of organic compounds, which result in formation of highly dispersed amorphous Fe (oxy)hydroxide-based sediments. It is shown that ozonation is one of the most efficient methods for the destruction and removal of organic components from aqueous solutions of LRW since ozone has a higher oxidizing power compared to potassium permanganate and hydrogen peroxide. Currently, ozonation technologies are used at a number of nuclear facilities in the Russian Federation (Kursk, Kalinin and Leningrad NPPs). At the same time, the process of ozone production is highly energy-intensive and time-consuming, which is caused by its low solubility in aqueous solutions. Besides, ozone is a toxic, inflammable and explosive substance that requires special conditions during its production. Despite the fact that oxidation of LRW with potassium permanganate can reduce their activity, the process of destruction of organic complexes with this method leads to formation of significant volumes of manganese dioxide sediments (secondary waste). Also, complete oxidation of organic complexes cannot be achieved even using high concentrations of potassium permanganate. Oxidation of LRW using hydrogen peroxide has several advantages compared to other oxidative methods of water treatment — low cost, possibility to store regardless of the temperature, unlimited solubility in water, and simplicity. However, the efficiency of LRW oxidation with hydrogen peroxide is relatively low due to its selectivity for dissolved substances, which slows down the oxidation of a number of organic compounds. It is established that one of the most promising methods for the destruction of the organic components in LRW is the combined oxidation by physical methods in the presence of an additional oxidizing agent, which promotes the formation of hydroxyl radicals with a high reactivity towards oxidation.

Keywords: liquid radioactive wastes of nuclear power plants, floor drains, oxidative destruction, organometallic complexes, ozonation or ozone treatment, hydrogen peroxide, potassium permanganate.

References

1. Bliznyukova L. V. (2017). *Obraschenie s radioaktivnyimi othodami* [Radioactive waste management]. NNEGC “Energoatom”, 18 p. (in Russ.)
2. Kulskiy L. A., Strahov E. B., Voloshinova A. M. (1986). *Tehnologiya vodoochistki na atomnyih energeticheskikh ustanovkakh* [Water purification technology at nuclear power plants]. Kyiv: Naukova Dumka, 272 p. (in Russ.)
3. Ampelogova N. I., Simanovskiy Yu. M., Trapeznikov A. A. (1982). *Dezaktivatsiya v yadernoy energetike* [Decontamination in nuclear power]. Moscow: Energoatomizdat, 256 p. (in Russ.)
4. *Radioactive waste management during NPP operation*. Report. NNEGC «Energoatom», 2016, 137 p. (in Ukr.)
5. Nikiforov A. S., Kulichenko V. V., Zhiharev M. I. (1985). *Obezvrezhivanie zhidkih radioaktivnyih othodov* [Disposal of liquid radioactive waste]. Moscow: Energoizdat, 184 p. (in Russ.)
6. Ahmedzyanov V. R., Laschyonova T. N., Maksimova O. A. (2008). *Obraschenie s radioaktivnyimi othodami* [Radioactive waste management]. Moscow: Energiya, 284 p. (in Russ.)
7. Andronov O. B. (2015). [On the creation of a modern liquid radioactive waste management system at Ukrainian nuclear power plants. Formulation of the problem]. *Problemy bezpeky atomnykh elektrostantsii i Chornobylia* [Problems of Nuclear Power Plants Safety and of Chornobyl], vol. 24, pp. 32–41. (in Russ.)
8. Avezniyazov S. R., Stahiv M. R. (2018). [Experience in the treatment of LRW at Kola NPP]. *Radioaktivnyie othody* [Radioactive waste], vol. 5, no. 4, pp. 49–54. (in Russ.)
9. Savkin A. E., Morenova A. G., Zaharova E. V., Rodyigina N. I. (2003). [Oxidation-sorption treatment of bottoms from the Leningrad NPP from radionuclides]. *Radiohimiya* [Radiochemistry], vol. 45, no. 4, pp. 363–365. (in Russ.)
10. Akimov A. M., Kotelnikova S. A. (2014). [Sorption technologies for the processing of liquid radioactive waste, bottoms and salt melt]. *Zbirnyk naukovykh prats SNUYaEtaP* [Collection of scientific works of the Sevastopol National University of Nuclear Energy and Industry], pp. 68–76. (in Russ.)
11. Povarov V. P. (2012). [Sources of LRW formation at Novovoronezh NPP and prospects for reducing the dynamics of their accumulation]. Proceedings of the VIII Int. scientific and technical conf. “Water-chemical regime of nuclear power plants” (Moscow, October 23–25, 2012), pp. 215–224. (in Russ.)
12. Moskvina L. N., Krivobokov V. V., Andrianov A. K., Efimov A. A. (2010). [Low-waste technology for chemical decontamination of the first circuits of power plants with water coolant using ion-exchange methods for cleaning decontamination solutions]. *Radiochemistry*, vol. 52, no. 6, pp. 491–496. (in Russ.)
13. Lure Yu. Yu. (2007). *Spravochnik po analiticheskoy himii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow: Alyans, 448 p. (in Russ.)

14. Martell A. E. (1952). *Chemistry of the metal chelate compounds*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 613 p.
15. Martell A. E., Smith R. M. (1974). *Critical stability. Vol. 3*. New York: Plenum Press, 496 p.
16. Gilens O., Aykayme O. N. (2004) [Precipitation of EDTA from complex solutions of heavy metals and its regeneration]. *Tehnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature* [Technology and Design in Electronic Equipment], no. 4, pp. 54–56. (in Russ.)
17. Ivanenko V. I., Lokshin E. P., Korneykov R. I., Marakulin I. V., Avezniyazov S. R., Petrov A. M. (2014). *Sposob obrabotki radioaktivnogo rastvora* [The method of processing a radioactive solution]. Patent 2514823 RF, G21F 9/06 (2006.01). (in Russ.)
18. Lokshin E. P., Ivanenko V. I., Avsaragov H. B., Kalinikov V. T. (2005). [High salinity liquid radioactive waste decontamination]. In: *Innovatsionnyi potentsial Kolskoy nauki* [The innovative potential of Kola science]. Apatity: KSC RAS, pp. 160–166. (in Russ.)
19. Avramenko V. A., Voyt A. V., Dmitrieva E. E., Dobrozhanskiy V. G., Mayorov V. S., Sergienko V. I., Shmatko S. I. (2008). [Hydrothermal oxidation of Co-EDTA complexes]. *Doklady AN* [Reports of the Academy of Sciences], vol. 418, no. 3, pp. 1–4. (in Russ.)
20. Chandhary A. J., Donaldson J. D., Grimes S. M., Hassan M., Spencer R. J. (2000). Simultaneous recovery of heavy metals and degradation of organic species copper and ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA). *J. Chem. Technol. and Biotechnol.*, vol. 75, no. 5, pp. 353–385.
21. Remi G. (1974). *Kurs neorganicheskoy himii. T. 2* [Inorganic chemistry course. Vol. 2]. Moscow: Mir, pp. 315. (in Russ.)
22. Kornev V. I., Semenova M. G., Merkulov D. A. (2009) [Homogeneous and mixed ligand complexes of cobalt (II) and nickel (II) with nitrilotriacetic acid and dicarboxylic]. *Koordinatsionnaya Himiya* [Coordination Chemistry], vol. 35, no. 6, pp. 527–534. (in Russ.)
23. Neudachina L. K., Lakiza N. V. (2017). *Himiya koordinatsionnykh soedineniy* [Chemistry of coordination compounds]. Moscow: Yurayt Publ.; Ekaterinburg: Ural University Publ., 123 p. (in Russ.)
24. Seliverstov A. F., Lagunova Y. O., Ershov B. G. (2009). Recovery of radioactive cobalt from aqueous EDTA solutions using concentrated ozone. *Radiochemistry*, vol. 51, no. 3, pp. 326–328.
25. Lagunova Yu. O., Seliverstov A. F., Ershov B. G., Basiev A. G. (2012). [Oxidative decomposition of oxalate ions in aqueous solutions concentrated with ozone]. *Atomnaya energiya* [Atomic energy], vol. 113, no. 2, pp. 93–95. (in Russ.)
26. Hannem Kh., Herlyha V. A., Kravchenko V. P., Makeidon V. V., Shulha O. V. (2019). [Purification of liquid radioactive waste from surfactants and organic compounds]. *Yaderna ta radiatsiina bezpeka* [Nuclear and Radiation Safety], vol. 1, no. 81, pp. 62–67. (in Ukr.)
27. Dobrozhanskiy V. G., Golub A. V., Avramenko V. A., Mayorov V. Yu., Sergienko V. I. (2009). [Hydrothermal technology for processing bottoms of evaporators for special water treatment of nuclear power plants]. *Vestnik DVO RAN* [Bulletin of Far Eastern Branch of Russian Academy of Sciences], no. 2, pp. 3–8. (in Russ.)
28. Yalovik M. S., Chechelnickey G. M., Kalashnikov V. G., Arzhatkin V. G., Arhipov V. P., Basiev A. G., Ershov B. G., Novikov D. O., Kamrukov A. S., Konstantinov V. E., Kozlov N. P., Lagunova Yu. O., Matveenkov A. V., Malkov K. I., Seliverstov A. F., Trofimova M. O., Shashkovskiy S. G. (2012–2020). *Sposob ochistki zhidkih radioaktivnykh othodov* [The method of purification of liquid radioactive waste]. Patent RU2560837, G21F9/00 (2006.01). (in Russ.)
29. Rudenko L. I., Dzhuzha O. V., Han V. E. (2007). [Oxidative treatment of liquid radioactive waste from organic compounds and radionuclides with potassium permanganate]. *Dopovidi NAN Ukrainy* [Reports of the NAS of Ukraine], no. 2, pp. 143–146. (in Russ.)
30. Venkatadri R., Peters R. W. (1993). Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Hazardous Waste & Hazardous Materials*, vol. 10, no. 2, pp. 107–149.
31. Lagunova Yu. O., Seliverstov A. F., Ershov B. G., Basiev A. G., Gelis V. M. (2009). [Isolation of radioactive cobalt from EDTA solutions using concentrated ozone]. *Radiohimiya* [Radiochemistry], vol. 51, no. 3, pp. 286–288. (in Russ.)
32. Rabinovich V. A., Havin Z. Ya. (1977). *Kratkiy himicheskii spravochnik* [A brief chemical handbook]. Moscow: Khimiya, 376 p. (in Russ.)
33. Razumovskiy S. D., Zaikov G. E. (1974). *Ozon i ego reaktsii s organicheskimi soedineniyami (kinetika i mehanizm)* [Ozone and its reactions with organic compounds (kinetics and mechanism)]. Moscow: Nauka, 322 p. (in Russ.)
34. Ryabchikov B. E. (2008). *Ochistka zhidkih radioaktivnykh othodov* [Liquid radioactive waste treatment]. Moscow: DeLi Print, 512 p. (in Russ.)
35. Omelchuk B. B., Stahiv M. P., Savkin A. E., Fedorov D. A., Kornev V. I. (2007). [Development of technology and processing of bottoms at Kola NPP]. *Atomnaya energiya* [Atomic Energy], no. 3, pp. 34–37. (in Russ.)
36. Wang J., Wang X., Li G. (2009). Degradation of EDTA in aqueous solution by using ozonolysis and ozonolysis combined with sonolysis. *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, pp. 333–338.
37. Yaroshenko K. K., Bondarenko H. M. (2012). [Optimal conditions for ozone oxidation of organic components of liquid radioactive waste]. *Zbirnyk naukovykh prats Instytutu heokhimii navkolyshnoho seredovyscha* [Proceedings of the Institute of Environmental Geochemistry], vol. 21, pp. 45–51. (in Ukr.)
38. Savkin A. E. (1999). *Pererabotka kubovykh ostatkov AES s is-*

- polzovaniem selektivnykh sorbentov* [Processing bottoms of nuclear power plants using selective sorbents] (PhD Thesis). Moscow, [s. n.], 24 p. (in Russ.)
39. Ershov B. G., Panich N. M., Seliverstov A. F. (2007). Rastvorimost ozona v kontsentrirrovannykh vodnykh rastvorah soley [Solubility of ozone in concentrated aqueous solutions of salts]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of Applied Chemistry], vol. 80, no. 11, pp. 1787–1790. (in Russ.)
 40. Glaze W. H., Kang J.-W., Chapin D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering*, vol. 9, pp. 335–352.
 41. Ku Y., Wang L., Shen Y. (1998). Decomposition of EDTA in aqueous solution by UV/H₂O₂ process. *J. Hazard. Mater.*, vol. 60, pp. 41–55.
 42. Lagunova Yu. O. (2011). *Ispolzovanie ozona i peroksida vodoroda dlya okislitel'nogo razlozheniya organicheskikh kompleksionov v protsessah ochistki ZhRO* [The use of ozone and hydrogen peroxide for the oxidative decomposition of organic complexones in the treatment of LRW] (PhD Dissertation). Moscow, [s. n.], 165 p. (in Russ.)
 43. Garnov A. Y., Gogolev A. V., Shilov V. P. (2002). Catalytic decomposition of organic anions in alkaline radioactive waste: I. EDTA oxidation. *Radiochemistry*, vol. 44, no. 5, pp. 482–488.
 44. Ershov B. G., Kamrukov A. S., Kozlov N. P., Selivyorstov A. F. (2003). [New photochemical technology for processing liquid radioactive waste]. *Proceedings of the VI International symposium on radiation plasma dynamics RPD-2003*. Moscow: Inzhener, pp. 81–82. (in Russ.)
 45. Potomov M. A. (2008). [Prospects for the application of cavitation technologies for the intensification of chemical-technological processes]. *Vestnik TGTU* [Transactions of the TSTU], vol. 14, no. 4, pp. 861–869. (in Russ.)
 46. Kamrukov A. S., Kozlov N. P., Novikov D. O., et al. (2015). [Combined plasma-optical method for the destruction of complexones contained in LRW]. *Proceedings of the XLII International Conference on Plasma Physics and Controlled Thermonuclear Fusion (Zvenigorod, 2015)*. (in Russ.)
 47. Plotnikov V. I., Safonov I. I. (1983). [Radiochemical study of the coprecipitation of trace amounts of some hydrolyzable elements with hydroxides and metal oxides]. *Radiochemistry*, no. 2, pp. 161–170. (in Russ.)
 48. Egorov Yu. V. (1975). *Statika sorbtsii mikrokomponentov oksigidratami* [Statics of sorbents of microcomponents by oxyhydrates]. Moscow: Atomizdat, 200 p. (in Russ.)
 49. Cornell R. M., Schwertmann U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses*. 2th ed. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 703 p.
 50. Nikoladze G. I. (1978). *Obezhelezivanie prirodnykh i oborotnykh vod* [Deferrization of natural and circulating waters]. Moscow: Stroyizdat, 160 p. (in Russ.)
 51. Lavrynenko O. M. (2019). *Protsesy fazoutvorennia v systemi halvanokontaktiv zalizo (St3) — vuhlets (koks) u vodnomu seredovyschchi* [Processes of phase separation in a galvanic contact system of iron (St3) — carbon (coke) in an aqueous medium]. Kyiv: KIM, 300 p. (in Ukr.)
 52. Melihov I. V., Merkulova M. S. (1975). *Sokrystallizatsiya* [Co-crystallization]. Moscow: Himiya, 280 p. (in Russ.)
 53. Dai Y. Q., Dai J. M., Tang X. W., Zi Z. F., et al. (2015). Magnetism of CoFe₂O₄ thin films annealed under the magnetic field. *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 394, pp. 287–291.
 54. Lavrynenko O. M., Shabalin B. G. (2017). Comparative study of physical-chemical properties of spinel ferrite nanoparticles formed on the steel surface in the open-air system. *Nano Studies*, no. 15–16, pp. 5–26.
 55. Babenkov E. D. (1974). *Ochistka vodyi koagulyantami* [Water purification by coagulants]. Moscow: Nauka, 356 p. (in Russ.)
 56. Chalyiy V. P. (1972). *Gidrookisi metallov (Zakonomernosti obrazovaniya, sostav, struktura i svoystva)* [Metal hydroxides (laws of formation, composition, structure and properties)]. Kyiv: Naukova dumka, 158 p. (in Russ.)
 57. Kulyuhin S. A., Krasavina E. P., Rumer I. A., Gredina I. V. (2012). Sorbtsiya ⁶⁰Co na sloistykh dvoynnykh gidroksidakh Mg, Al i Nd iz vodnykh rastvorov [⁶⁰Co sorption on layered double hydroxides of Mg, Al and Nd from aqueous solutions]. *Radiochemistry*, vol. 54, no. 3, pp. 232–236. (in Russ.)
 58. Lavrynenko O. M., Pavlenko O. Yu., Shchukin Yu. S. (2016). Characteristic of the nanoparticles formed on the carbon steel surface contacting with 3d-metal water salt solutions in the open-air system. *Nanoscale Research Letters*, 11:67. doi 10.1186/s11671-016-1267-2.
 59. Lavrynenko O. M., Dudchenko N. O., Pavlenko O. Yu., Brik A. B. (2016). Thermal behavior and magnetic properties of the copper- and cobalt-substituted magnetite nanoparticles formed on the steel surface in the open-air system. *Proceedings of the International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties*, vol. 5, no. 1, 01NNPT08.
 60. Lavrynenko O. M. (2016). [Iron-containing layered double hydroxides as a basis for producing dispersed ferrishpines]. *Nano Studies*, no. 13, pp. 93–116. (in Russ.)
 61. Arustamov A. E., Zinin A. V., Krasnikov P. V., Prilepo Yu. P., Perevezentsev V. V., Savkin A. Ye., Svittsov A. A., Khubetsov S. B. (2005). [The method of ion selective cleaning of liquid radioactive waste from nuclear plants]. *Bezopasnost zhiznedejatelnosti* [Life safety], vol. 11, pp. 13–16. (in Russ.)

Надійшла 02.04.2020

Received 02.04.2020