

**АНАЛИЗ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ЖИДКИХ ОТХОДОВ НА АЭС УКРАИНЫ****Т.В. Мальцева**

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского, г. Киев, Украина

e-mail: [maltseva@ionc.kiev.ua](mailto:maltseva@ionc.kiev.ua)

*Рассмотрены сорбционные материалы, применяемые в настоящее время на АЭС, аналогичным украинским, а также перспективные, позволяющие эффективно решить проблему уменьшения объема и кондиционирования жидких радиоактивных отходов на АЭС Украины. Проанализированы химический и радионуклидный составы исходных и концентрированных отходов, критерии выбора сорбционных и фильтрующих материалов с учетом преобладающих радиоактивных загрязнений. Приведены результаты исследования поглотительной способности по отношению к ионам цезия и стронция: некоторых органических катионообменных смол, различающихся степенью сшивки; синтетических индивидуальных и двойных оксигидратов металлов IV группы, а также соединений на основе  $ZrO_2$ , модифицированных фосфатами Zr (IV) и Mo (VI). Величина коэффициента распределения радиоактивных компонентов при поглощении неорганическими сорбентами достигает  $10^5 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . При исследовании поглотительной способности органического катионита Dowex HCR-S из разбавленных растворов на изотермах адсорбции ионов стронция обнаружен участок необменного поглощения электролита, следовательно, несмотря на то, что величины коэффициента распределения стронция органической смолой Dowex HCR-S сопоставимы с полученными для неорганических адсорбентов, извлечение в этом случае не будет избирательным (селективным).*

*Ключевые слова: адсорбент, селективность, радиоактивные отходы, коэффициент распределения, коэффициент уменьшения объема.*

**Вступление**

Радиоактивные отходы как негативный техногенный фактор, сопровождающий деятельность объектов атомной энергетики, являются одной из серьезных проблем, как в сфере безопасности АЭС, так и в сфере промышленной экологии в целом. С позиций рентабельности и безопасности сегодня объектом интереса являются технологии полного цикла, дающие на выходе утилизированный продукт, пригодный для захоронения без какой-либо дополнительной обработки. Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) преобладают в производственных отходах АЭС Украины и требуют более высокого уровня технологического обеспечения и научно – технической поддержки эксплуатации. ЖРО содержат продукты деления ядерного топлива, их дочерние радионуклиды, и радиоактивные изотопы, появляющиеся в результате активации конструкционных материалов оборудования ядерно-энергетических установок. Большинство продуктов деления и активации имеют малые периоды полураспада. При длительном хранении ЖРО основная доля радиоактивности приходится на следующие радионуклиды: цезий-134,137 (50-90%), стронций-90, кобальт-60, марганец-54, рутений-106, церий-144 и другие. Из-за большого периода полураспада некоторых нуклидов, содержащихся в этих отходах, необходимо ограничивать их допустимую концентрацию. Наибольшую озабоченность, помимо радиоактивного цезия, вызывают стронций-90, железо-55, углерод-14, тритий и плутоний, поскольку они не испускают легко обнаруживаемого гамма-излучения, характерного для других радионуклидов. Наибольший объем отходов приходится на ЖРО низкого и среднего уровня активности, что требует значительных затрат для обеспечения их безопасного хранения. Тарифы на захоронение твердых средне- и низкоактивных отходов в европейских странах составляют 5-8 тыс. USD/м<sup>3</sup>, поэтому актуальны исследования, направленные на

создание технологий по переработки ЖРО, обеспечивающих минимальные объемы захоронения.

### **Состояние проблемы**

Проектами сооружения действующих энергоблоков АЭС Украины не предусматривалось строительство установок по глубокой переработке ЖРО с получением продукта переработки, характеристики которого удовлетворяют критериям приемлемости для окончательного захоронения. В связи с отсутствием таких установок на АЭС Украины внедрены в эксплуатацию установки глубокого упаривания концентратов выпарных аппаратов – кубового остатка (КО). Полученная таким образом субстанция, так называемый солевой плав, относится к категории жидких радиоактивных отходов (РАО) со всеми вытекающими требованиями. В частности, солевой плав нельзя захоранивать в приповерхностных хранилищах без дополнительного кондиционирования, поскольку, согласно действующему законодательству, захоронению подлежат РАО в твердом состоянии. Отсутствие утвержденных в установленном порядке критериев приемки РАО АЭС на долговременное хранение/захоронение затрудняет проектирование оптимальных комплексов переработки ЖРО. На АЭС Украины емкости для временного хранения ЖРО переполнены. Для обеспечения технологических потребностей АЭС в свободных объемах хранилищ ЖРО многократно упариваются в выпарных аппаратах, при этом солесодержание концентратов значительно возрастает, что, в свою очередь, приводит к интенсивной кристаллизации солей и, как результат, к уменьшению полезного объема емкостей хранения ЖРО. На некоторых АЭС твердые солевые отложения занимают до 80-90% объема емкостей. Данная ситуация может привести к существенным расходам при кондиционировании отходов и требует скорейшего решения. Поэтому необходим анализ научно-технической информации и научно-исследовательские работы по разработке технологии кондиционирования солевого плава перед окончательным захоронением, а также по выбору технологии переработки жидких радиоактивных отходов, исключающей наработку солевого плава. Для уменьшения затрат на захоронение любой используемый способ удаления радионуклидов из ЖРО должен предполагать в качестве главной цели значительное уменьшение объема вторичных стоков, подвергаемых переработке и длительному захоронению. Сорбционные технологии с применением неорганических ионообменных сорбентов являются наиболее перспективными, так как они обладают намного более высокой избирательностью (т.н. селективностью) поглощения конкретных ионов, чем органические ионообменные смолы, и это главный фактор, влияющий на выбор материалов, пригодных для извлечения следовых количеств радионуклидов из технологических растворов сложного химического состава. Технологии переработки ЖРО, в которых используются неорганические сорбенты, избирательно извлекающие и концентрирующие радиоактивные компоненты растворов, в частности, применяемые на Кольской АЭС (Россия) и АЭС «Пакш» (Венгрия), позволяют уменьшить объем радиоактивных отходов, подлежащих захоронению, в 50-200 раз.

Цель данного небольшого обзора – рассмотреть сорбционные материалы, применяемые в настоящий момент на АЭС, аналогичным украинским, а также перспективные, позволяющие эффективно решить проблему уменьшения объема и кондиционирования жидких радиоактивных отходов на АЭС Украины. В статье проанализированы химический и радионуклидный составы исходных и концентрированных ЖРО АЭС Украины, критерии выбора сорбционных и фильтрующих материалов с учетом преобладающих радиоактивных загрязнителей, а также приведены некоторые результаты экспериментальных исследований.

### **1. Химический состав исходных ЖРО и растворов, образующихся в результате их термоконтрирования**

В общем случае ЖРО можно рассматривать как обычные химические отходы, при обезвреживании которых предъявляются чрезвычайно жесткие требования по содержанию

отдельных компонентов (радионуклидов). Общее солесодержание обычно составляет 2-3 г/л (данные ОП «Запорожская АЭС»), но может достигать величины 10 г/л. Такая величина солесодержания, в случае применения сорбционных технологий переработки ЖРО вместо термоконцентрирования, позволила бы использовать относительно недорогие природные и синтетические материалы со средней избирательностью, например, цеолиты и модифицированные цеолиты. Химический состав концентратов выпарных аппаратов (кубового остатка) по данным ОП ЗАЭС приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав (масс %) жидких радиоактивных отходов в виде кубового остатка выпарных аппаратов [1]

Реагент	Массовый %
кислота борная	49%
натрий	29%
калий	3%
нитраты	18%

В соответствии с данными таблицы 1 и диаграммой, приведенной на рис. 1, основными химическими составляющими ЖРО являются тетраборат натрия и нитрат натрия. Кроме этого, ЖРО содержат взвеси и органические вещества.

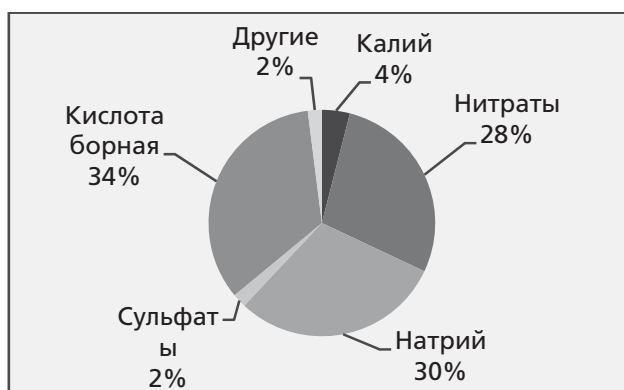


Рис. 1. Химический состав жидких радиоактивных отходов на ОП «Хмельницкая АЭС» [2].

При переходе от исходных ЖРО к концентратам выпарных аппаратов (кубовому остатку) и установок глубокого упаривания (солевому плаву) солесодержание, щелочность растворов (величина рН) и радиоактивность возрастают в первом приближении в соответствии со степенью термоконцентрирования, соответственно, в 40 и 80 раз. Кроме этого, на станциях дополнительно вводят щелочь в кубовый остаток для предотвращения кристаллизации борной кислоты. Солесодержание кубового остатка по фактическим данным составляет 400-600 г/л, солевого плава – до 1600 г/л. Такие величины солесодержания значительно повышают требования к избирательности сорбента либо фильтрующего материала в случае использования для их переработки альтернативных (сорбционных, фильтрационных) технологий.

## 2. Активность исходных жидких радиоактивных отходов и растворов, образующихся в результате термоконцентрирования

Кубовый остаток и солевой плав в значительном количестве содержат нуклиды цезия, которые вносят основной вклад в величину гамма-радиоактивности (50-90%), а также кобальт-60 и примеси нерадиоактивных ионов: двухвалентного и трехвалентного железа, марганца, магния, кальция, никеля, меди и/или других металлов. Вклад в несколько процентов вносит содержание трития. Доля радиоактивного кобальта в суммарной величине активности обычно также не превышает нескольких процентов.

Удельная активность исходных (не концентрированных) ЖРО составляет до 0,4 МБк/л. Активность кубового остатка, который образуется в результате многократного (в 40-80 раз) упаривания исходных ЖРО, составляет от 8 (ОП “ЗАЭС”) до 40 (ОП “ЮУАЭС”) МБк/л, а активность солевого плава после концентрирования на установках глубокого упаривания – 50-80 МБк/л [2]. Кубовый остаток и солевой плав относятся к IV-й категории активности по классификации МАГАТЭ, при которой необходимы защита и специальная переработка.

Основной стратегией снижения динамики накопления жидких радиоактивных отходов на АЭС Украины является глубокая избирательная очистка кубового остатка (и солевого плава) от радионуклидов. Целью технологии избирательной очистки кубового остатка является доведение содержания радионуклидов в основном объеме до норм нерадиоактивных отходов путем перевода радиоактивных изотопов в малый объем и состояние, пригодное для дальнейшего длительного хранения. Согласно принятым на международном уровне принципам обращения с радиоактивными отходами, все отходы должны быть подвергнуты такой переработке, в результате которой они приобретали бы форму, пригодную для безопасного хранения или захоронения [3].

### 3. Критерии выбора селективного фильтрующего материала

Высокая избирательность фильтрующего материала является определяющим фактором для наиболее полного осуществления строгого ядерного регулирования в отношении ЖРО и достижения максимальной эффективности использования энергии при их обезвреживании. Ионообменные сорбенты (органические смолы), которые успешно применяются в системах водоочистки для обеспечения водного режима АЭС и очистки вод бассейнов выдержки ядерного топлива, не обладают достаточной химической, радиационной и термической устойчивостью, а также плохо совместимы с матричными материалами для кондиционирования отработанных сорбентов. Лучшие результаты при работе с ЖРО дает применение неорганических сорбентов. Уменьшение объема отходов пропорционально величине коэффициента распределения радионуклидов между жидкой (раствор) и твердой (сорбент) фазами ( $K_d$ ). Избирательность извлечения характеризуется коэффициентом селективности ( $K_S$ ), представляющим собой отношение коэффициентов распределения радионуклидов и инертной соли. Таким образом, величины  $K_d$  и  $K_S$  служат критериями выбора сорбентов. Самой высокой избирательностью (селективностью) обладают неорганические соединения с хорошо развитыми каналами или слоистой структурой. В первом случае ионообменники предпочтительно захватывают ионы, которые идеально соответствуют размеру каналов, тогда как селективность слоистых составов связана с существованием в их структуре формирований типа краун-эфиров (циклическое образование «корона») с атомами кислорода наверху и в основании слоев, которые могут уловить ионы только определенного размера. На рис. 2 в качестве примера приведена структура природного цеолита клиноптилотита с туннелями и полостями определенного размера.

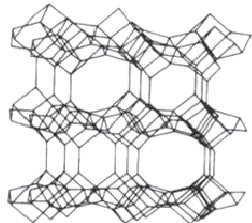


Рис. 2. Туннельная структура высокоизбирательного к ионам цезия природного цеолита.

В соответствии с величиной коэффициента распределения определяется необходимое для очистки данного объема раствора количество фильтрующего материала [4]:

$$K_d = (DF - 1) \cdot V/m,$$

где  $K_d$  – измеряемый коэффициент распределения,  $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ ,  $DF$  – требуемый фактор очистки,  $V$  – объем жидкости, который требуется очистить,  $\text{дм}^3$ ,  $m$  – необходимое количество сорбента, кг.

#### 4. Сорбционные материалы, избирательные по отношению к радионуклидам цезия, стронция, кобальта

Промышленное использование природных сорбентов, несмотря на их дешевизну, ограничивается их низкой механической прочностью. Нерастворимые гексацианоферраты переходных металлов, как было известно довольно давно, обладают высокой избирательностью извлечения по отношению к ионам цезия. Гексацианоферрат калия-кобальта  $K_2CoFe(CN)_6$  характеризуется кубической кристаллической структурой и параметром решетки  $\sim 1$  нм. Как эффективные адсорбенты для концентрирования радиоактивного цезия из технологических растворов гексацианоферраты известны с 90-х гг. прошлого столетия. Исследования показали, что коэффициенты очистки растворов от радионуклидов цезия для случая переработки кубовых остатков составляют величины порядка 10000, а коэффициенты уменьшения объема отходов порядка 100-200. Селективная сорбция радионуклидов из ЖРО, содержащих высокие концентрации солей, была испытана в промышленном масштабе в 1991 году на АЭС Ловииса в Финляндии, где разработана технология удаления радиоактивного цезия из кубового остатка АЭС. По результатам сравнения характеристик широкого ряда химических осадителей и ионитов для испытаний в промышленном масштабе наибольшая емкость и эффективность оказалась у ионитов на основе гексацианоферратов. За период испытаний переработано около  $300 \text{ м}^3$  отходов с объемной активностью по Cs-137  $300 \text{ МБк}\cdot\text{дм}^{-3}$  до уровня  $\sim 150 \text{ Бк}\cdot\text{дм}^{-3}$ . За десять последующих лет на АЭС Ловииса было переработано около  $900 \text{ м}^3$  концентратов выпарных аппаратов (кубовых остатков) с помощью сравнительно небольшого объема сорбента марки *CsTreat* – 112 л [5]. На базе разработанного процесса создана мобильная установка для переработки ЖРО. В 1996 г.  $760 \text{ м}^3$  различных ЖРО, накопленных во время эксплуатации экспериментального реактора в Палдиски (Эстония), были успешно очищены от радиоактивного цезия при помощи колонны, заполненной ионообменником *CsTreat*. После переработки 60 000 колоночных объемов ЖРО не было обнаружено никаких признаков истощения ионообменного материала. На Кольской АЭС в качестве фильтрующего материала с высокой избирательностью по отношению к ионам цезия используется неорганический сорбент марки «Термоксид», селективным компонентом которого также является гексацианоферрат (калия-никеля) [6]. По информации о Комплексе переработки «КП ЖРО КАЭС», коэффициент уменьшения объема твердых отходов, подлежащих захоронению, составляет 50. Сорбент представляет собой цианоферрат калия-никеля на неорганическом носителе. Цианоферраты без носителя характеризуются близкими коэффициентами распределения, следовательно, можно предположить, что различие между сорбентами этих двух марок (*CsTreat* и «Термоксид») обусловлено несколько различным количеством цианоферрата, введенным в неорганическую матрицу.

Высокую селективность к ионам стронция, как было обнаружено, проявляет нестехиометрический гидродиоксид марганца. При использовании гидродиоксида марганца в качестве фильтрующего материала показана возможность одновременного извлечения из ЖРО радионуклидов цезия, стронция, кобальта [7]. Допированные оксиды марганца со смешанной валентностью и туннельной структурой являются аналогами природных минералов (тодоркит, хомандит) с размером туннеля 0,5-0,7 нм и могут быть отнесены к ионным ситам. Степень окисления марганца и заряд слоя вносят вклад в структурную гетерогенность. Синтетические смешанные гидроксиды титана и марганца, титана и кремния также проявляют высокую селективность одновременно к цезию и стронцию.

Сравнительно недавно было установлено, что два материала на основе оксида титана – гидратированный диоксид титана и титанат (известные в литературе как  $HTiO$  или  $HTO$ ), высокоселективны к ионам стронция. При этом титанаты и гидратированные оксиды титана не эффективны в удалении ионов цезия. На основе титаната в Национальной лаборатории Sandia и Техасском А&М университете была создана серия новых ионообменных материалов под общим названием «кристаллические силикотитанаты», проявляющих избирательные свойства к ионам цезия и стронция [8].

В лаборатории радиохимии Хельсинского университета в рамках европейского исследовательского проекта были разработаны эффективные фильтрующие материалы для радионуклидов стронция и кобальта [5]. На основании результатов полученных исследований финской компанией производится сорбент марки *CoTreat*, избирательно извлекающий ионы радиоактивного кобальта из растворов сложного состава. Эффективный в избирательном извлечении радионуклидов стронция ионообменный материал на основе титаната производится финской компанией Fortum под торговой маркой *SrTreat*. Функционализированные ионообменные материалы на основе силикотитанатов известны под коммерческой маркой *IONSIV*. Материалы *SrTreat*, *CoTreat* и *IONSIV* прошли соответствующие тесты и применяются в реальных процессах извлечения радионуклидов цезия и стронция из ЖРО АЭС. В табл. 2 суммированы данные, приведенные в открытой печати о сорбентах, селективных по отношению к ионам цезия и стронция, а в таблице 3 - коэффициенты селективности при обмене с ионами натрия и емкость по ионам цезия некоторых цезий-селективных материалов.

Таблица 2. Ионообменные материалы и сорбенты, селективные по отношению к радионуклидам цезия и стронция.

Ионообменный материал, сорбент	Коэффициент распределения цезий/стронций, $K_d$	Селективность по отношению к ионам натрия $K_S$ , Cs(Na)/Sr(Na)	Стойкость в щелочных растворах
Органическая смола КУ-2-8	$10^2 / 10^4$	Низкая/низкая $< 10 / < 10^2$	до pH = 12,5
Цеолиты (природные и синтетические)	$10^3 \cdot 10^4 / 0,5 \cdot 10^3$	Высокая*/высокая* $10^3 / -$	до pH = 11,0
Модифицированные алюмосиликаты (модификатор: цианоферраты, фосфаты)	$10^5 / -$	Высокая*/ высокая* $10^4 / -$	Низкая стойкость модификаторов
Модифицированные алюмосиликаты (модификатор: оксид сурьмы)	$2 \cdot 10^4 / 3 \cdot 10^3$	Высокая*/высокая* $10^3 / -$	до pH = 11,0
Оксигидрат титана	низкий / $10^4$	- /Высокая*	до pH = 11,0
Синтетический $\gamma$ -гидроксиоксид марганца (ГДМ)	низкий / $10^4$	- /Высокая*	до pH = 11,0
Гидратированные оксиды, модифицированные цианоферратами ( <i>Термоксид</i> , Россия)	$1 \cdot 2 \cdot 10^5 / -$	Высокая*/высокая* / -	до pH = 11,0
<i>SrTreat</i> на основе титаната натрия (Финляндия)	- / $2 \cdot 10^5$	- /высокая** - / $2 \cdot 10^5$	до pH = 11,0
Силикотитанат ( <i>CST</i> ), <i>IONSIV</i> (США)	$0,2 \cdot 0,5 \cdot 10^4 / 10^4$	Высокая**/высокая** $1,8 \cdot 10^4 / 2 \cdot 10^5$	до pH = 12,5
Гранулированный цианоферрат Со-К, ( <i>Cs-treat</i> , Финляндия)	$1,5 \cdot 10^6 / -$	Высокая**/ $1,5 \cdot 10^6 / -$	До pH = 12,5
Гранулированный цианоферрат Ni-К в полиакри-лонитриловой матрице (Чехия)	$(3 \cdot 5) \cdot 10^6 / -$	Высокая**/высокая**	до pH = 12,5

Примечание: \* - в 0,1 М р-ре соли натрия, \*\* - в 1 М р-ре соли натрия

Таблица 3. Коэффициенты селективности и емкость по ионам цезия некоторых цезий-селективных материалов ( $Cs^+/Na^+$  - обмен) [4]

Материал	$K_S$	Емкость по ионам $Cs^+$ , мг-экв·г <sup>-1</sup>	Концентрация ионов $Na^+$ , М
Органическая смола (сульфокатионит)	< 10	~ 2	-
Цеолит (морденит)	450	~ 2	0,1
Силикотитанат ( <i>CST</i> , <i>UOP</i> )	18000	~ 2	5,7
Гексацианоферрат ( <i>CsTreat</i> )	1500000	0,4	5,0
Гексацианоферрат ( <i>Термоксид</i> )	10000	-	2,0

Стойкими в щелочных средах, и, следовательно, пригодными для переработки не только исходных ЖРО, но и концентрированных растворов выпарных аппаратов и солевого плава, являются силикотитанаты и *Cs-treat*, а также цианоферрат Ni-K в полиакрилонитриловой матрице производства Чехии.

Как следует из данных, приведенных в таблицах 2 и 3, наиболее предпочтительным при выборе промышленно выпускаемых избирательных к цезию материалов является *CsTreat*. В то же время, помимо этой основной задачи – извлечения и концентрирования радионуклидов цезия, на современном технологическом уровне для получения продуктов технологической переработки, отвечающих экологическим требованиям (нерадиоактивный раствор) и требованиям по захоронению (радиоактивный концентрат), необходимо также удалить из ЖРО другие радиоактивные ионы.

### 5. Синтетические избирательные сорбенты на основе сложных оксидов

Несколько новых ионообменных синтетических аналогов природных оксидных материалов были синтезированы с 90-х годов прошлого столетия. Большинство этих материалов характеризуются микропористой каркасной структурой, их ионообменные свойства определяются плотностью поверхностного заряда и размером структурных пор. Величина коэффициента распределения извлекаемого иона для синтезированных каркасных структур на основе сложных оксидов может достигать  $10^6 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . Это означает, что при синтезе такого соединения удалось осуществить «подстройку» пористой структуры каркаса под определенный ион, обеспечивающую очень высокую избирательность извлечения. Путем небольшого систематического изменения химического состава трехмерной структуры выбранного неорганического соединения, а именно, изоморфного замещения соединенного с кислородом металла, были получены новые высокоизбирательные соединения, например, на основе силикатов и титанатов сурьмы, допированные молибденом, вольфрамом или ниобием. Было показано, что в зависимости от степени изоморфного замещения можно изменять коэффициенты одновременного извлечения радионуклидов цезия, стронция и кобальта [9]. Наилучшие результаты по извлечению всех основных компонентов ЖРО с преобладающей емкостью по цезию были показаны для системы «силикат сурьмы, допированный вольфрамом», более высокие коэффициенты извлечения для стронция и кобальта – для системы «титанат сурьмы, допированный вольфрамом». На рис. 3 приведена микрофотография одного из таких соединений.

Размер частиц синтезированного соединения составляет несколько нанометров. При этом величины коэффициента распределения составляют десятки тысяч. Состав соединений запатентован [10].

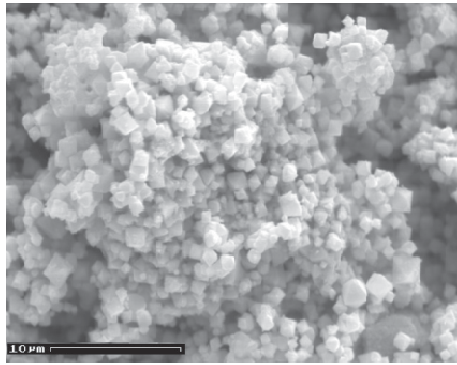


Рис. 3. Микрофотография «тройного» соединения *Sb-Ti-W* (сурьма-титан-вольфрам).

Наиболее перспективными материалами для одновременного извлечения и концентрирования долгоживущих радиоизотопов, содержащихся в кубовом остатке (цезий, стронций, кобальт) в одной неорганической матрице, на данном этапе развития науки и технологии представляются сложные оксиды и гидроксиды многовалентных элементов, в частности, на основе оксигидрата титана и гидродиоксида марганца. Они высокоизбирательны по отношению к многозарядным компонентам кубового остатка (стронций, кобальт, сурьма), при этом допустимы любые модификации поверхности, повышающие селективность к цезию. Как вариант, повышающий гидродинамические свойства выбранных неорганических адсорбентов, можно рассмотреть их введение в органические катионообменные смолы, также обладающие достаточно высокой избирательностью (по меньшей мере, высокими значениями величины коэффициента распределения) по отношению к стронцию.

#### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

На рис. 4 приведены зависимости логарифма коэффициента распределения ионов стронция от логарифма равновесной концентрации раствора  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  для индивидуальных (титан, марганец) [11] и двойного (титан-марганец) [11] оксидных ионообменных адсорбентов, а также гибридного адсорбента на основе катионита *Dowex HCR-S*, содержащего ~20% оксигидрата титана [12].

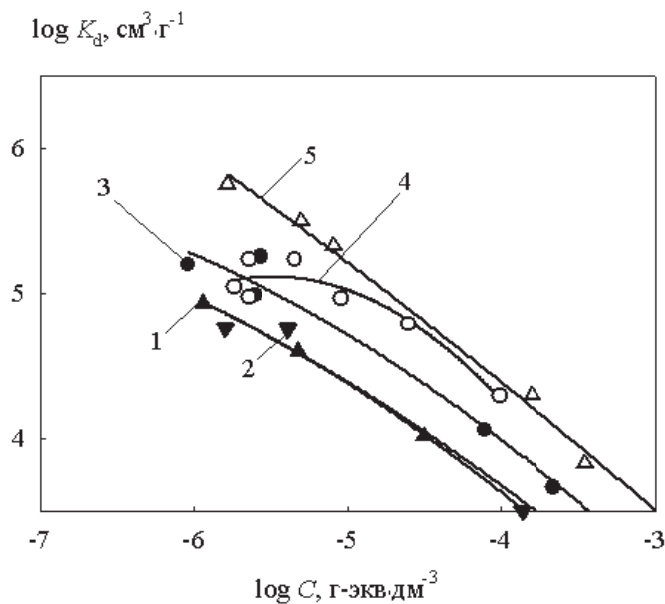


Рис. 4. Зависимости  $K_d$  стронция от логарифма равновесной концентрации раствора  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  для ионообменных адсорбентов: 1 –  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 2 –  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 3 –  $\text{Ti}_{0,3}\text{Mn}_{0,7}\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 4 – органический катионит *Dowex HCR-S*, 5 – гибридный ионообменный сорбент *Dowex HCR-S/TiO}\_2 \cdot n\text{H}\_2\text{O} (~20%).*



При изучении поглотительной способности синтезированных двойных оксигидратов по отношению к радионуклидам цезия и стронция из модельных растворов с весьма низкой концентрацией извлекаемых радионуклидов оказалось, что наибольшими величинами коэффициентов распределения характеризуются микропористые оксигидраты  $Zr_{0,6}Mn_{0,4}O_4 \cdot nH_2O$  и  $Sn_{0,6}Mn_{0,4}O_y \cdot nH_2O$ , причем как для ионов цезия, так и для ионов стронция. Результаты изучения поглотительной способности оксигидратов по отношению к радионуклидам  $^{137}Cs$  и  $^{90}Sr$  приведены в таблицах 4 и 5.

Таблица 4. Результаты изучения поглотительной способности оксигидратов по отношению к радионуклидам  $^{137}Cs$

№ п/п	Сорбент	$^{137}Cs$ в исходном растворе, Бк	$^{137}Cs$ в фильтрате, Бк	К-во поглощенного $^{137}Cs$ , Бк	Степень поглощения, %	$K_d \cdot 10^{-3}$ , $см^3 \cdot г^{-1}$
1	$MnO_2 \cdot nH_2O$	16000	1695	14305	89,4	0,8
2	$Ti_{0,6}Mn_{0,4}O_4 \cdot nH_2O$	16000	7905	8095	50,6	0,1
3	$Zr_{0,6}Mn_{0,4}O_4 \cdot nH_2O$	16000	1190	14810	92,6	1,3
4	$Sn_{0,6}Mn_{0,4}O_y \cdot nH_2O$	16000	1420	14580	91,1	1,0

Таблица 5. Результаты изучения поглотительной способности оксигидратов по отношению к радионуклидам  $^{90}Sr$

№ п/п	Сорбент	$^{90}Sr$ в исходном растворе, Бк	$^{90}Sr$ в фильтрате, Бк	К-во поглощенного $^{90}Sr$ , Бк	Степень поглощения, %	$K_d \cdot 10^3$ , $см^3 \cdot г^{-1}$
1	$MnO_2 \cdot nH_2O$	371	1,57	369,43	99,58	23,5
2	$Ti_{0,6}Mn_{0,4}O_4 \cdot nH_2O$	371	24,4	346,6	93,42	1,4
3	$Zr_{0,6}Mn_{0,4}O_4 \cdot nH_2O$	371	0,39	370,61	99,89	95,0
4	$Sn_{0,6}Mn_{0,4}O_y \cdot nH_2O$	371	0,52	370,48	99,86	71,2

На рис. 5 приведены зависимости логарифма коэффициента распределения ионов цезия от логарифма равновесной концентрации раствора  $CsNO_3$  для сильнокислотного органического катионита *Dowex 50WX-2*, а также соединений на основе  $ZrO_2$ , содержащих в качестве второго компонента фосфатные группы в соотношении  $Zr:P = 0,6$  (*Zr-Ph*); фосфатные группы в соотношении  $Zr:P = 0,6$  и фосфомолибденовую кислоту (ФМК) в количестве 30 мг/г (*Zr-Ph-Mo*).

Как следует из полученных результатов, по мере разбавления раствора различия в величине коэффициента распределения цезия между органической смолой и неорганическими гидратированными соединениями проявляются в большей степени.

В таблице 6 суммированы результаты исследования поглотительной способности по отношению к ионам цезия и стронция некоторых органических катионообменных смол, различающихся, главным образом, степенью сшивки, синтетических индивидуальных и двойных оксигидратов, а также соединений на основе  $ZrO_2$ , модифицированных фосфатами  $Zr$  (IV) и  $Mo$  (VI). При исследовании поглотительной способности органического катионита *Dowex HCR-S* в области весьма разбавленных растворов обнаружена область адсорбции ионов стронция, которая может быть отнесена к необменному поглощению электролита. Поэтому, несмотря на то, что величины коэффициента распределения стронция сопоставимы с полученными для неорганических адсорбентов, в случае органических смол извлечение не будет избирательным (селективным).

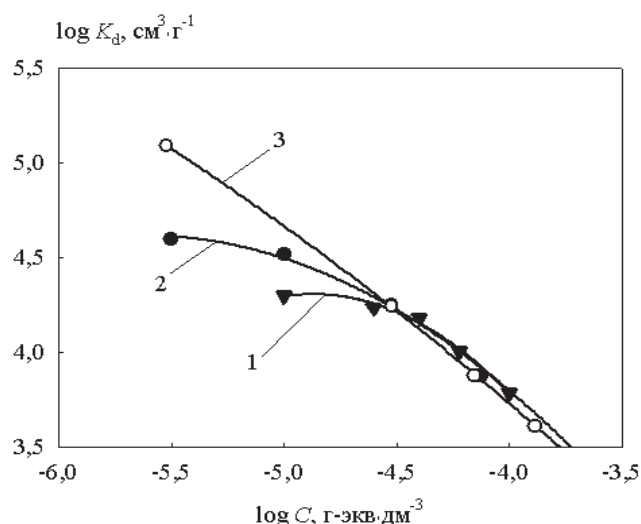


Рис. 5. Зависимости логарифма  $K_d$  цезия от логарифма равновесной концентрации раствора  $CsNO_3$  для *Dowex 50WX-2* (1), соединения на основе  $ZrO_2$ , содержащего в качестве фосфатные группы в соотношении  $Zr:P = 0,6$  (*Zr-Ph*) (2); соединения на основе  $ZrO_2$ , содержащего фосфатные группы в соотношении  $Zr:P = 0,6$  и ФМК (*Zr-Ph-Mo*) (3).

Таблица 6. Коэффициент распределения ионов стронция и цезия некоторых органических, неорганических и гибридных ионообменных сорбентов

Ионит (ионообменный адсорбент), полион матрицы (pH=4-7)	$K_d \cdot 10^{-3}, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	
	Sr (II)	Cs <sup>+</sup>
<i>Dowex 50WX-2</i> , $[SO_3]^-_n$	2	0,1-1
<i>Dowex HCR-S</i> (аналог <i>KV-2-8</i> ), $[SO_3]^-_n$	10-(100)*	0,3
Синтетический $MnO_2 \cdot nH_2O$ [11], $[MnO_2]^{2-}$	24	1
$M_{0,6}Mn_{0,4}O_2 \cdot nH_2O$ [11], $[M_{0,6}Mn_{0,4}O_2]^{2-}$	71-105	1
$TiO_2 \cdot nH_2O$ [11], $[Ti(OH)_2]^0$	31	2
<i>Dowex HCR-S/TiO_2 \cdot nH_2O</i> [12]	120	4
<i>Zr-Ph</i> , $[Zr(PO_4)_2 \cdot 3,3H_2O]^{2-}_n$ [13]	-	33
<i>Zr-Ph-Mo</i> , $[Zr(PO_4)_2 \cdot 3,3H_2O]^{2-}_n$ ; $[Zr(PO_4)_2 \cdot Zr(PMo_{12}O_{40}) \cdot 5,8H_2O]^{4-}_m$ [13]	-	123

Примечание: \*- в области необменного поглощения электролита

По результатам исследования можно сделать вывод о том, что наиболее перспективными материалами для одновременного извлечения и концентрирования долгоживущих радиоизотопов, содержащихся в ЖРО АЭС (цезий, стронций, кобальт) в одной неорганической матрице, представляются оксиды и гидроксиды многовалентных элементов, в частности, оксигидрат титана и гидродиоксид марганца, а также неорганические гибридные ионообменные сорбенты состава  $M_{0,3-0,6}Mn_{0,7-0,4}O_4 \cdot nH_2O$ . Они высокоизбирательны по отношению к многозарядным радиоактивным компонентам ЖРО АЭС, при этом допускают любые модификации поверхности, повышающие селективность к цезию. Как вариант, повышающий гидродинамические свойства выбранных неорганических адсорбентов, можно рассмотреть их введение в органические катионообменные смолы, также обладающие достаточно высокой избирательностью (по меньшей мере, высокими значениями величины коэффициента распределения) по отношению к стронцию.

## Выводы

Рассмотрены химический и радионуклидный состав жидких радиоактивных отходов (ЖРО) на АЭС Украины, а также перспективные направления их переработки. Показано, что применение сорбционных технологий и неорганических сорбентов с высокой избирательностью по отношению к радионуклидам позволит уменьшить количество образующихся жидких радиоактивных отходов на АЭС Украины в 50-200 раз. Рассмотрены перспективные сорбционные материалы для одновременного удаления всех основных долгоживущих радиоактивных компонентов жидких радиоактивных отходов: цезия-137, стронция-90 и кобальта-60. Величина коэффициента распределения радиоактивных компонентов при поглощении неорганическими сорбентами состава  $M_{0,6}Mn_{0,4}O_2 \cdot nH_2O$  ( $M - Sn, Zr$ ) и *Zr-Ph-Mo* достигает  $10^5 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . При исследовании поглотительной способности органического катионита *Dowex HCR-S* в области весьма разбавленных растворов обнаружена область адсорбции ионов стронция, которая может быть отнесена к необменному поглощению электролита. Поэтому, несмотря на то, что величины коэффициента распределения стронция органической смолой *Dowex HCR-S* сопоставимы с полученными для неорганических адсорбентов, в случае органических смол извлечение не будет избирательным (селективным).

## АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ЕФЕКТИВНИХ СОРБЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ПЕРЕРОБКИ РІДКИХ ВІДХОДІВ НА АЕС УКРАЇНИ

**Т.В. Мальцева**

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського, м. Київ, Україна  
e-mail: [maltseva@ionc.kiev.ua](mailto:maltseva@ionc.kiev.ua)

*Розглянуто сорбційні матеріали, що їх застосовують на АЕС, аналогічним українським, а також перспективні, які дозволять ефективно вирішити проблему зменшення об'єму та кондиціонування рідких радіоактивних відходів на АЕС України. Проаналізовано хімічний та радіонуклідний склад вихідних та концентрованих відходів, критерії вибору сорбційних та фільтруючих матеріалів з урахуванням домінуючих радіоактивних забруднювачів. Наведено результати дослідження поглинаючої здібності по відношенню до іонів цезію та стронцію: деяких органічних катіонообмінних смол, які відрізняються ступенем зшивання; синтетичних індивідуальних та подвійних оксигідратів металів ІУ групи, а також з'єднань на основі  $ZrO_2$ , модифікованих фосфатами  $Zr(IV)$  і  $Mo(VI)$ . Величина коефіцієнту розподілу радіоактивних компонентів при поглинанні неорганічними сорбентами дорівнює  $10^5 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ . При дослідженні поглинаючої здібності органічного катіоніту *Dowex HCR-S* з розведених розчинів на ізотермах сорбції іонів стронцію знайдено ділянку необмінного поглинання електроліту. Як наслідок, наявність великих коефіцієнтів розподілу стронцію при адсорбції смолою *Dowex HCR-S*, на відміну від неорганічних сорбентів, не супроводжується вибірковістю (селективністю) поглинання.*

*Ключові слова: адсорбент, селективність, радіоактивні відходи, коефіцієнт розподілу, коефіцієнт зменшення об'єму.*

## ANALYSIS OF ABILITY TO APPLICATION OF EFFECTIVE SORPTION MATERIALS FOR LIQUID WASTE TREATMENT ON THE NUCLEAR PLANTS OF UKRAINE

**T.V. Maltseva**

Vernadsky Institute of general and inorganic chemistry NAS Ukraine, Kiev, Ukraine  
e-mail: [maltseva@ionc.kiev.ua](mailto:maltseva@ionc.kiev.ua)

*Sorption materials that are being used at the plant, similar to Ukrainian ones, and perspective has been considered to solve effectively the problem of reducing the volume and*

*conditioning of liquid radioactive waste at nuclear power plants in Ukraine. The chemical and radionuclide composition of initial and the concentrated waste as well as selection criteria for sorption or filter materials towards dominant radioactive contaminants have been analyzed. It is represented the research results about adsorption of cesium and strontium ions by: (1) some organic cation exchange resins with differing degree of crosslinking, and (2) synthetic individual and double metal oxyhydrates of IY group, and (3) compounds based on  $ZrO_2$ , modified phosphate Zr (IV) and Mo (VI). The value of the distribution coefficient of radioactive components at the absorption on the inorganic adsorbents reaches  $10^5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . In the study of the absorption of strontium ions from dilute solutions on the organic cation exchanger Dowex HCR-S the local area of non-exchange electrolyte absorption was observed on adsorption isotherm. That is why in spite of high values of distribution coefficients which are closed to ones for inorganic sorbents it can be concluded that organic resins are not selective.*

*Key words: adsorbents, selectivity, nuclear waste, distribution coefficient, coefficient of volume reduction.*

### **Список литературы**

1. И.Ю. Добровольская, П.А. Голубчик, В.Ф. Войцеховский, С.В. Шигин. Отчет «О проведении детального анализа причин и источников образования жидких радиоактивных отходов на примере одного энергоблока с целью разработки мероприятий по снижению количества ЖРО», 2012 г.
2. Звіт з поводження з РАВ у ДП «Енергоатом» за 2012 рік.
3. The Principles of Radioactive Waste Management / International Atomic Energy Agency // Safety Series. - No. 111-F, IAEA - Vienna, 1996. – P. 36.
4. Application of Ion Exchange Process for the treatment of Radioactive Waste and Management of Spent Ion Exchangers – Technical report series no. 408 – Int Atomic Energy Agency, Vienna, 2002.
5. R. Koivula, R. Harjula, J. Lehto. Selective removal of radionuclides from nuclear waste effluents with inorganic ion exchangers // NATO advanced Research Workshop «COMBINED and HYBRID ADSORBENRS: FUNDAMENTELS and APPLICATIONS» Kiev, Pushcha-Voditsa, Ukraine, 15-17 September, 2005.
6. Н.Д. Бетенков, Т.С. Мысливец, Л.М. Шарыгин // Тр. 2-ой Уральской конф., Екатеринбург, 2004. - С. 179-184.
7. Dyer, M. Pillinger, J. Newton, R. Harjula and others. Sorption behaviour of radionuclides on crystalline synthetic tunnel manganese oxides // Chem/ Mater, 2000, 12. - P.3798-3804.
8. J. E. Miller, and N. E. Brawn. Development and Properties of Crystalline Silicotitanate (CST) Ion Exchangers for Radioactive Waste Applications, SAND97-0771, April 1997.
9. T. Moller. Selective crystalline inorganic materials as ion exchangers in the treatment of nuclear waste solutions thesis Academic Dissertation / Moller T. – Helsinki, – 2002. – 56 p.
10. Patent No.: US 7, 332, 089 B2 (2008).
11. Беляков В.Н., Яценко Т.В., Мальцева Т.В., Пальчик А.В. Влияние состава двойных оксигидратов  $M_xMn_{1-x}O_y \cdot nH_2O$  ( $M^{Z+}$  - Zr, Al, Sn, Ti) на сорбционную активность и подвижность катионов // Журн. прикл. хим. - 2009. - т. 82, №. 5. – С. 753 - 756.
12. Мальцева Т.В., Пальчик А.В., Яценко Т.В., Василюк С.Л., Шабловский В.О. Влияние величины рН на поглощение ионов шестивалентного хрома гибридными адсорбентами на основе оксигидрата титана и органического анионита // Вода і водоочисні технології. Науково-технічні вісті. – 2014. - №. 1 (14). – С. 3-10.
13. Мальцева Т.В., Пальчик А.В., Куделко Е.О., Василюк С.Л., Каздобин К.А. Влияние свойств поверхности гидратированных соединений на основе  $ZrO_2$  на величину ионной проводимости // Химия и технология воды. 2014. - №. 12 (14) – С. 3-12.