

НАНОФИЛЬТРАЦИОННАЯ ОЧИСТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2023 г. В. О. Каптакс*, В. В. Милютин

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: V.Kapt@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.02.2023, после доработки 16.04.2023, принята к публикации 22.04.2023

Приведены результаты испытаний очистки от радионуклидов реальных жидких радиоактивных отходов – кубовых остатков Кольской и Белоярской АЭС, а также низкоактивных сточных вод радиохимического корпуса Института физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН) методом наночистки (НФ) с использованием полимерной мембраны производства российской компании «РМ Нанотех». Показано, что при одноступенчатой НФ очистке кубового остатка Кольской АЭС коэффициент очистки ($K_{оч}$) от ^{60}Co составляет 2.8, при этом очистки от ^{137}Cs практически не происходит. При очистке кубовых остатков Белоярской АЭС от ^{60}Co за счет использования пятиступенчатой схемы получен $K_{оч}$ от ^{60}Co , равный 388. Сочетание наночистки и селективной сорбции цезия на ферроцианидном сорбенте Темоксид-35 позволяет получить сухой солевой остаток, не относящийся к радиоактивным отходам. При использовании метода наночистки для очистки низкоактивных сточных вод ИФХЭ РАН степень очистки составила, %: $^{137}\text{Cs} \sim 75$, $^{90}\text{Sr} \sim 91$, $^{241}\text{Am} \sim 99.5$, $^{152}\text{Eu} \sim 91$, $^{239}\text{Pu} \sim 99.5$.

Ключевые слова: наночистка, полимерная мембрана, жидкие радиоактивные отходы, кубовые остатки АЭС, очистка, цезий, кобальт.

DOI: 10.31857/S0033831123050052, **EDN:** XTBSTH

ВВЕДЕНИЕ

В процессе производственной и иной другой деятельности, связанной с получением и использованием радиоактивных веществ, происходит образование радиоактивно-загрязненных материалов, не подлежащих дальнейшему использованию – радиоактивных отходов (РАО) различного агрегатного состояния и уровня активности. Среди образующихся радиоактивных отходов наибольшую опасность представляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) ввиду их большого объема, высокой суммарной активности, а также, в случае аварийных ситуаций, возможности быстрого распространения в окружающей среде.

Среди способов переработки ЖРО заметное место занимают мембранные методы, основанные на процессах обратного осмоса, микро-, ультра- и наночистки. Указанные методы относительно других способов очистки обладают рядом преимуществ: мембранные методы не требуют больших

расходов реагентов, т.е. являются малоотходными; при их использовании достигаются высокие степени очистки, а имеющиеся мембранные аппараты достаточно компактны и удобны в эксплуатации ввиду возможности полной автоматизации процесса очистки [1].

Метод наночистки (НФ) в отличие от других баромембранных процессов включает в себя помимо диффузионного и конвективного механизма разделения также и электростатический, обусловленный наличием на поверхности НФ мембраны активных заряженных функциональных групп, диссоциирующих при контакте с разделяемым раствором [2, 3]. В связи с данным явлением при применении процесса наночистки появляется возможность более эффективного задержания многозарядных ионов по сравнению с однозарядными [4–6]. Данную особенность наночистки использовали для очистки природных и шахтных вод [7], а также питьевой воды [8] от урана. В процессе очистки НФ мембрана избирательно удаляет

90–98% урана, при этом другие микроэлементы практически не задерживаются мембраной.

В наших предыдущих работах [9–12] в экспериментах на модельных растворах было показано, что метод НФ весьма эффективен для задержания многозарядных ионов переходных металлов, урана, тория, радионуклидов стронция, кобальта, европия, плутония, органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ. Основной особенностью НФ мембраны является ее низкая задерживающая способность по однозарядным ионам щелочных металлов, что позволяет отделять основную неактивную солевую составляющую ЖРО низкого и среднего уровня активности – нитрат натрия – от многозарядных активных и неактивных компонентов [9, 10]. Результаты, полученные на модельных растворах, показали высокую перспективность метода НФ для переработки реальных низко- и среднеактивных ЖРО.

К такого рода ЖРО относятся, в частности, кубовые остатки выпарных аппаратов АЭС, представляющие собой высокосолевые растворы и пульпы с общим солесодержанием до 500 г/дм³. Основной солевой составляющей кубовых остатков АЭС являются нитраты натрия и калия, а также различные органические соединения [13]. Основной вклад в общую активность кубовых остатков вносят радионуклиды ¹³⁷Cs (90–95%) и ⁶⁰Co (5–10%). Основную сложность при переработке кубовых остатков составляет удаление радионуклидов кобальта, которые связаны в данных растворах в прочные органические комплексы. Для очистки кубовых остатков от ⁶⁰Co используют метод окислительной деструкции органических комплексов кобальта озоном с последующим отделением образовавшихся осадков, содержащих радиоактивный кобальт, на керамических ультрафильтрационных мембранах [14, 15]. Указанный метод отличается низкой производительностью, сложностью аппаратного оформления, а также необходимостью использования высокотоксичного озона.

В настоящей работе приведены результаты опытов по очистке методом нанофильтрации нескольких типов реальных ЖРО: кубовых остатков Кольской и Белоярской АЭС, а также низкоактивных сточных вод радиохимического корпуса Института физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН).

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали нанофильтрационную полимерную НФ мембрану марки «NanoNF-1812» производства компании «РМ Нанотех», г. Владимир, с полезной площадью фильтрации 0.3 м². Характеристики мембраны и описание лабораторной установки приведены в статьях [9–12].

Эксперименты проводили по следующей методике: очищаемый раствор помещали в исходную емкость и при помощи насоса пропускали его через НФ модуль в режиме циркуляции при давлении на мембране 6.5–7.0 атм.

Периодически отбирали пробы фильтрата и циркулирующего раствора, в которых проводили измерение активности. По полученным результатам рассчитывали значение задерживающей способности (R) и коэффициент очистки ($K_{оч}$) НФ мембраны по соответствующему радионуклиду по формулам:

$$R = (1 - A_{\phi}/A_0) \times 100\%, \\ K_{оч} = A_0/A_{\phi},$$

где A_{ϕ} , A_0 – активность радионуклида в фильтрате после мембраны и в циркулирующем растворе соответственно.

Измерения pH растворов проводили с использованием иономера марки «Экотест 2000». Солесодержание определяли путём измерения электропроводности с использованием солемера марки Dist-4 (Hanna, Германия). Для приготовления модельных растворов применяли дистиллированную воду и реагенты квалификации ч.д.а. или х.ч.

Удельную активность измеряли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Россия). Время измерений подбирали с целью достижения погрешности не более 15%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Очистка кубовых остатков Кольской АЭС

В качестве исходного раствора использовали реальный кубовый остаток Кольской АЭС, предварительно очищенный от ¹³⁷Cs на ферроцианидном сорбенте Термоксид-35. Солесодержание кубового

Таблица 1. Результаты очистки кубового остатка Кольской АЭС от ^{60}Co и ^{137}Cs методом нанофильтрации

Раствор	Объем раствора, см ³	Солесодержание, г/дм ³	Удельная активность, Бк/дм ³	
			^{60}Co	^{137}Cs
Исходный	568	180	12200	490
Фильтрат	165	160	4290	480
Концентрат	407	190	13100	608

остатка 180 г/дм³, рН 12. Солевой состав представлен в основном нитратами и боратами натрия и калия. Удельная активность ^{60}Co и ^{137}Cs в исходном растворе 12200 и 490 Бк/дм³ соответственно. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Результаты, приведенные в табл. 1, показывают, что при использовании НФ происходит очистка от ^{60}Co на 65% ($K_{\text{оч}} = 2.8$), при этом очистки от ^{137}Cs не происходит, что соответствует ранее полученным данным [9]. Солесодержание фильтрата уменьшилось не более чем на 12%, что соответствует данным по низкой задерживающей способности НФ по солям щелочных металлов.

Для увеличения степени очистки от ^{60}Co может быть использован метод многоступенчатой очистки, когда фильтрат после НФ направляют на повторную очистку. Ввиду ограниченности объема реального кубового остатка Кольской АЭС данный прием был продемонстрирован на примере очистки кубового остатка Белоярской АЭС.

Очистка кубового остатка Белоярской АЭС

Для очистки использовали реальный кубовый остаток Белоярской АЭС. Состав кубового остатка: солесодержание 102 г/дм³, ХПК 3.0 г О₂/дм³, рН 11.4, ^{137}Cs 6200 Бк/дм³, ^{60}Co 4770 Бк/дм³.

Методика испытаний состояла в следующем. Исходный раствор помещали в емкость объемом 5 л и при помощи насоса пропускали его через НФ модуль, фильтрат собирали в отдельную емкость, а

концентрат возвращали в исходную емкость. По исчерпанию необходимого для процесса НФ объема исходного раствора его остатки (концентрат) сливали в отдельную емкость, а полученный фильтрат снова пропускали через мембрану. Таким образом было проведено 5 последовательных циклов очистки. По полученным результатам рассчитывали значения коэффициента очистки ($K_{\text{оч}}$) от ^{60}Co . Полученные результаты приведены в табл. 2.

Полученные результаты показывают, что при проведении пятиступенчатой НФ очистки были получены коэффициент очистки от ^{60}Co более 380. Наблюдаемое резкое увеличение задерживающей способности на 4-й и 5-й ступенях, по-видимому, связано с тем, что на предыдущих стадиях происходит удаление органических компонентов раствора, которые негативно влияют на извлечение ^{60}Co . Возможность эффективного задерживания органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ при нанофильтрации нами было показано в работе [11]. ^{137}Cs , который находится в составе кубовых остатков в виде однозарядных ионов Cs^+ , НФ мембраной практически не задерживается.

Ограниченный объем реальных кубовых остатков АЭС не позволил нам полностью смоделировать реальный технологический процесс очистки. На практике мембранные процессы проводят, как правило, в режиме противотока, при котором фильтрат после очистки на первой ступени поступает на следующую ступень очистки, а концентрат возвращается на предыдущую ступень. При таком режиме достигается высокая степень очистки при мини-

Таблица 2. Результаты очистки кубового остатка от ^{60}Co методом нанофильтрации в многоступенчатом режиме

№ ступени	Объем раствора, см ³			Удельная активность ^{60}Co , Бк/дм ³		$K_{\text{оч}}$	
	исходный	фильтрат	концентрат	исходный	фильтрат	на ступени	общий
1	2400	1965	435	4770	2270	2.10	2.10
2	1965	1530	435	2270	960	2.36	4.97
3	1530	1145	385	960	540	1.78	8.83
4	1145	765	380	540	57	9.47	83.7
5	765	370	395	57	12.3	4.63	387.8

Таблица 3. Радиохимический анализ сухого остатка кубового остатка после сорбционной и нанофильтрационной очистки

Радионуклид	A_i , Бк/кг	МЗУА,* Бк/кг	$A_i/\text{МЗУА}_i$
^{137}Cs	400	1.0×10^4	0.04
^{60}Co	2300	1.0×10^4	0.23
^{40}K	3570	1.0×10^5	0.04
^{22}Na	5540	1.0×10^4	0.55
Всего	11810	—	0.86

* МЗУА – минимально значимая удельная активность (НРБ-99/2009. Нормы радиационной безопасности).

мальном количестве концентрата (не более 10–15% от объема исходного раствора). Это прием является стандартным и широко используется в технологиях водоподготовки и очистки сточных вод [1].

Фильтрат после пятиступенчатой очистки пропустили через сорбент Термоксид-35 для очистки от ^{137}Cs , выпарили досуха и высушили при температуре 105°C в течение 16 ч. Полученный сухой остаток проанализировали на содержание радионуклидов. Полученные результаты приведены в табл. 3.

Согласно НРБ-99/2009 материал, для которого $\Sigma A_i/\text{МЗУА}_i < 1$, не относится к радиоактивным отходам. Таким образом, сочетание сорбционной очистки кубового остатка от ^{137}Cs и НФ очистки от ^{60}Co позволяет перерабатывать кубовые остатки АЭС с получением солевого остатка, не относящегося к категории радиоактивных отходов.

Очистка низкоактивных сточных вод радиохимического корпуса ИФХЭ РАН

Низкоактивные ЖРО, образующиеся при работах с радиоактивными веществами в радиохимическом корпусе ИФХЭ РАН, представляют собой слабощелочные растворы с общим содержанием в диапазоне 0.25–0.5 г/дм³. Кроме неорганических солей в сточных водах присутствуют примеси органических веществ (оксалаты, комплексоны, ПАВ, масла и др.). Показатель ХПК, характеризующий общее содержание окисляемых органических веществ, обычно варьируется в диапазоне 50–150 мг О₂/дм³. Суммарная альфа- и бета-активность ЖРО определяется в основном радионуклидами ^{241}Am , ^{239}Pu , ^{137}Cs , ^{90}Sr + ^{90}Y и, как правило, находится в диапазоне 10–30 и 25–150 Бк/дм³ соответственно.

Для проверки возможности использования метода НФ для очистки низкоактивных ЖРО радиохимического

корпуса ИФХЭ РАН из технологической емкости была отобрана усредненная проба сточной воды. Химический состав пробы: общее содержание 0.25 г/дм³, общая жесткость 2.5 мг-экв/дм³, ХПК 50 мг О₂/дм³, рН 8.3; суммарная альфа- и бета-активность 10 ± 1 и 25 ± 3 Бк/дм³ соответственно.

В связи с низкой удельной активностью воды при проведении испытаний в нее вносили индикаторные количества радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{241}Am , ^{152}Eu , ^{239}Pu в количестве 10^3 – 10^4 Бк/дм³. После внесения меток пробу перемешивали и выдерживали в течение 5 сут для установления равновесия в системе.

В ходе испытаний через НФ мембрану пропустили 1 л исходной воды, содержащую извлекаемый радионуклид. После получения 500 мл фильтрата очистку прекращали и определяли удельную активность радионуклида в фильтрате.

С целью сравнения эффективности применения НФ мембраны сточную воду, содержащую извлекаемые радионуклиды, фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента» с размером пор около 5 мкм и через керамическую микрофильтрационную мембрану с размером пор 0.2 мкм. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Из приведенных результатов видно, что метод НФ позволяет эффективно очищать низкоактивные сточные воды ИФХЭ РАН от всех присутствующих радионуклидов. Наибольшая степень очистки (более 99%) наблюдается для радионуклидов ^{241}Am и ^{239}Pu , которые в данных условиях находятся в воде в виде коллоидных и псевдоколлоидных частиц, эффективно задерживаемых НФ мембраной. Обращает на себя внимание значительное расхождение между показателями задержания ^{152}Eu и ^{241}Am бумажным фильтром. Это, по-видимому, связано с различным исходным химическим состоянием

Таблица 4. Значения задерживающей способности (R) при очистке низкоактивных сточных вод ИФХЭ РАН

Тип фильтрующего материала	R , %				
	^{137}Cs	^{90}Sr	^{241}Am	^{152}Eu	^{239}Pu
НФ	75 ± 7	90.8 ± 1.8	99.4 ± 0.1	91.2 ± 1.7	99.6 ± 0.5
МФ	69 ± 6	12.7 ± 1.8	91.1 ± 1.8	89.5 ± 1.8	48.7 ± 1.0
Бумажный фильтр	7.4 ± 2.0	1.8 ± 0.5	13.4 ± 17	88.1 ± 2.4	1.2 ± 0.6

радионуклидов до их попадания в сточные воды. В связи с тем, что эти и другие радионуклиды попадают в сточные воды из различных лабораторий в различном химическом и фазово-дисперсном состоянии, их состояние в реальных сточных водах очень сложное и непостоянное. Как видно из представленных в табл. 4 результатов, метод нанофильтрации является эффективным для удаления различных радионуклидов, особенно находящихся в коллоидной форме и в виде многозарядных ионов.

Относительно высокое значение степени извлечения ^{137}Cs (около 75%) обусловлено присутствием в составе воды грубо- и мелкодисперсных частиц нерастворимых веществ – алюмосиликатов (глин), кремнекислоты, гидроксидов металлов и других примесей неорганической и органической природы, на поверхности которых происходит эффективная сорбция цезия с образованием псевдоколлоидов, которые эффективно задерживаются НФ мембраной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена возможность использования метода нанофильтрации для очистки от радионуклидов нескольких типов реальных ЖРО: кубовых остатков Кольской и Белоярской АЭС, а также низкоактивных сточных вод радиохимического корпуса Института физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН).

При очистке кубовых остатков АЭС была показана возможность эффективного извлечения радионуклида ^{60}Co без использования дорогостоящей и сложной в технологическом плане операции озонирования. Сочетание нанофильтрационной очистки и селективной сорбции цезия на ферроцианидном сорбенте Темоксид-35 позволило получить очищенный продукт – солевой остаток, не относящийся к радиоактивным отходам.

Также была продемонстрирована возможность использования нанофильтрации для глубокой очистки ЖРО исследовательских радиохимических центров для примере низкоактивных сточных вод радиохимического корпуса ИФХЭ РАН. Показано, что метод нанофильтрации позволяет осуществить глубокую очистку данного вида ЖРО от радионуклидов стронция, кобальта, РЗЭ и ТПЭ до показателей, удовлетворяющих нормам сброса в открытую гидросеть.

Таким образом, полученные результаты показали, что метод нанофильтрации является эффективным для удаления радионуклидов, находящихся в коллоидной форме и в виде многозарядных ионов, что свидетельствует о перспективности использования данного метода для переработки жидких радиоактивных отходов сложного химического и радионуклидного состава.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябчиков Б.Е. Современная водоподготовка. М.: ДеЛи плюс, 2013. 680 с.
2. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт, 2007. 207 с.
3. Головонева Н.В. Особенности механизма и влияние основных технологических параметров на характеристики нанофильтрационных мембран: Дис. ... к.х.н. М., 2015. 156 с.
4. Брык М.Т., Нигматулин Р.Р. // Химия и технология воды. 1995. Т. 17, № 4. С. 375–396.
5. Al-Rashdi B.A.M., Johnson D.J., Hilal N. // Desalination. 2013. Vol. 315. P. 2–17.

6. Pérez-González A., Ibáñez R., Gómez P., Urtiaga A.M., Ortiz I., Irabien J.A. // *J. Membr. Sci.* 2015. Vol. 473. P. 16–27.
7. Shen J., Schaefer A. // *Chemosphere*. 2014. Vol. 117. P. 679–691.
8. Favre-Reguillon A., Lebizit G., Murat D., Foos J., Mansour C., Draye M. // *Water Res.* 2008. Vol. 42. P. 1160–1166.
9. Milyutin V.V., Kaptakov V.O., Nekrasova N.A. // *Radiochemistry*. 2016. Vol. 58, N 6. P. 645–648.
10. Kaptakov V.O., Milyutin V.V., Nekrasova N.A. // *Radiochemistry*. 2019. Vol. 61, N 2. P. 203–206.
11. Kaptakov V.O., Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Zelenin P.G., Zakharova Yu.O., Seliverstov A.F. // *Radiochemistry*. 2020. Vol. 62, N 2. P. 251–254.
12. Kaptakov V.O., Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Zelenin P.G., Kozlitin E.A. // *Radiochemistry*. 2021. Vol. 63, N 2. P. 169–172.
13. Лебедев В.А., Пускунов В.М. // *Записки Горного института*. 2013. Т. 203. С. 55–58
14. Омельчук В.В., Стахов М.Р., Савкин А.Е., Федоров Д.А., Корнев В.И. // *Безопасность окружающей среды*. 2007. № 3. С. 34–37.
15. Аvezнязов С.Р., Стахов М.Р. // *Радиоактивные отходы*. 2018. № 4 (5). С. 49–54.

Nanofiltration Purification of Liquid Radioactive Waste

V. O. Kaptakov*, V. V. Milyutin

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences,
Moscow, 119071 Russia
e-mail: V.Kapt@yandex.ru

Received February 25, 2023; revised April 16, 2023; accepted April 22, 2023

The paper presents the results of testing the purification of real liquid radioactive waste from radionuclides - bottom residues of the Kola and Beloyarsk nuclear power plants (NPP), as well as low-level wastewater from the radiochemical building of the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPChE RAS) by the method of nanofiltration (NF) using a polymer membrane manufactured by the Russian company «RM Nanotech». It has been shown that in the case of single-stage NF purification bottoms of the Kola (NPP), the coefficient of purification from ^{60}Co is 2.8, while purification from ^{137}Cs practically does not occur. When cleaning the bottom residues of the Beloyarsk NPP from ^{60}Co using a five-stage scheme, a coefficient of purification from ^{60}Co equal to 388 was obtained. The combination of nanofiltration purification and selective sorption of cesium on the ferrocyanide sorbent Temoksid-35 makes it possible to obtain a dry salt residue that is not related to radioactive waste.

When using the method of nanofiltration for the treatment of low-level wastewater of the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, the degree of purification was, %: $^{137}\text{Cs} \sim 75$; $^{90}\text{Sr} \sim 91$; $^{241}\text{Am} \sim 99.5$; $^{152}\text{Eu} \sim 91$; $^{239}\text{Pu} \sim 99.5$.

Keywords: nanofiltration, polymer membrane, liquid radioactive waste, bottoms of NPP, purification, cesium, cobalt