

Л. И. Руденко, О. В. Джужа, В. Е. Хан

Окислительная очистка жидких радиоактивных отходов от органических соединений и радионуклидов перманганатом калия

(Представлено академиком НАН Украины В. П. Кухарем)

The oxidizing purification of liquid radioactive waste (LRW) from organic substances and radionuclides with the use of a water solution of potassium permanganat is investigated. At a mass ratio of organic substances and a 5% solution of potassium permanganat of 1.5 : 1 in a strongly sour environment, the dichromate oxidizability decreases from 2360 to 100 mgO₂/dm³, the concentration of uranium from 42 to 1.3 mg/dm³ and the activity of ⁹⁰Sr from 2.2 · 10⁷ to 3.5 · 10⁴ Bq/dm³ decrease. The basic opportunity of the oxidizing purification of LRW with the use of a water solution of potassium permanganat for the preliminary preparation of LRW at a stage prior to the evaporating devices of the Chernobyl NPP is shown.

Жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) из внутренних помещений объекта “Укрытие” содержат большие количества органических соединений и трансурановых элементов, превышающих допустимые нормы. Необходимость в создании технологии и аппаратурного оформления для предварительной очистки ЖРО от органических веществ и радионуклидов является актуальной задачей. В технологии очистки ЖРО наиболее широкое распространение находят методы селективной сорбции нуклидов, позволяющие сконцентрировать их в небольшом объеме сорбента. При очистке кубовых остатков от органических веществ и радионуклидов цезия и кобальта на Ленинградской АЭС методом озонирования, фильтрации и селективной сорбции требуется значительное количество озона, при этом образуется большое количество отходов [1]. Таким образом, поиску новых окислителей для ЖРО посвящается настоящее сообщение.

Цель нашей работы — выяснение возможности очистки ЖРО из объекта “Укрытие” от органических соединений и радионуклидов окислением с использованием перманганата калия.

Перманганат калия применяется для обеззараживания и очистки воды и сточных вод от органических соединений и токсичных веществ [2]. Окисляющая способность перманганата калия зависит от pH раствора. Для установления количества органических соединений использовался метод определения бихроматной окисляемости [3].

Авторами данной статьи изучена очистка ЖРО, бихроматная окисляемость которых 1760 мгО₂/дм³, от органических соединений 5%-м раствором перманганата калия в кислой, нейтральной и щелочной средах путем дополнительного введения в ЖРО растворов кислоты либо щелочи. Для окисления брали избыток перманганата калия по отношению к органическим веществам в соотношении 1,5 : 1. Исходные растворы ЖРО и перманганата, нагретые до 65 °С, смешивали, а затем выдерживали без нагревания в течение 30 мин. Бихроматная окисляемость полученных окисленных проб зависела от pH раствора ЖРО (табл. 1). Самая низкая окисляемость наблюдалась в кислой среде при pH 1.

Состав и содержание органических соединений в ЖРО, как уже отмечалось ранее [4], неизвестны. Однако органические компоненты пылеподавляющих растворов, регулярно используемых на объекте “Укрытие”, должны входить в состав этих отходов. В пылеподавляющем составе находятся водные растворы неионогенного поверхностно-активного вещества (ПАВ) ОП-7 (0,5%), глицерина (0,5%), водно-эмульсионного силаксинакрилатного связующего КЭ-1336 (6%), щавелевой кислоты (0,5%) и родамина 6Ж (0,01%), остальное — вода [5]. В ЖРО могут также быть сульфенол, продукты разложения органических веществ, фульвокислоты, гуминовые вещества и смазочные масла. В случае длительного отсутствия дождей, а значит, и дополнительного поступления воды в ЖРО бихроматная окисляемость ЖРО может достигать значения $5000 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$.

В литературе описан способ очистки высококонцентрированных сточных вод от ПАВ окислением перманганатом калия в сильно кислой среде [6]. Однако по составу и количеству органических соединений ЖРО значительно отличается от сточных вод с большим количеством ПАВ. Доза используемого перманганата калия определяет степень очистки от ПАВ. Хуже всего окисляются неионогенные ПАВ. Способ, описанный в [6], с некоторыми отличиями использован нами для окисления ЖРО перманганатом калия. В ЖРО вводят кислоту для создания рН 1, затем добавляют ту же кислоту в количестве, равном 1,3–2,1 мас. доли от содержания органических веществ в отходах, растворяют перманганат калия в воде и перед окислением отдельно нагревают ЖРО и 5%-й раствор перманганата калия до $65 \text{ }^\circ\text{C}$; смешивают оба раствора и без нагревания выдерживают 0,5 ч. Ориентировочно содержание органических веществ в отходах находят на основании определения бихроматной окисляемости пылеподавляющего состава с известным содержанием органических веществ и неизвестного количества органических соединений в ЖРО, зная его бихроматную окисляемость.

В указанных экспериментах в качестве исходной пробы бралась смесь ЖРО из объекта “Укрытие”, отобранная в июне 2006 г. в помещениях 012/5 (т. о. 31), 012/7 (т. о. 32) и 012/16 (т. о. 6), содержащие большие количества органических веществ. Схема помещений с указанием точек пробоотбора приведена в работе [7]. Бихроматная окисляемость смеси ЖРО составляла $2360 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. Результаты опытов приведены в табл. 2. При рН исходных ЖРО 1,2, массовом соотношении кислоты и органических веществ (α) 1,3 : 1 и массовом соотношении 5%-го раствора перманганата калия и органических веществ (β) 1,5 : 1, бихроматная окисляемость снижается от начальной величины 2360 до $240 \text{ мгО}_2/\text{дм}^3$. При соотношении α 1,3 : 1 и β 3 : 1 бихроматная окисляемость уменьшается до 40, а при β 5 : 1 принимает нулевое значение.

Соотношение α 1,5 : 1 и β 1,5 : 1, вероятно, является наиболее приемлемым режимом окисления ЖРО перманганатом калия, поскольку при небольшом расходе реагентов бихроматная окисляемость снижается на величину более чем в 20 раз. При дальнейшем увеличении значений α и β происходит загрязнение ЖРО кислотой и перманганатом, что требует дополнительного расхода реагентов для их нейтрализации, а также возрастает содержание и ухудшается качество отходов.

Таблица 1. Влияние рН ЖРО на бихроматную окисляемость полученных окисленных проб ЖРО

рН	Бихроматная окисляемость, $\text{мгО}_2/\text{дм}^3$
1	160
6	720
12	200

Таблица 2. Влияние массового соотношения кислоты и органических веществ (α), раствора перманганата калия и органических веществ (β) на бихроматную окисляемость полученных окисленных проб ЖРО

Массовые соотношения		Бихроматная окисляемость, мгО ₂ /дм ³
α	β	
1,3 : 1	1,5 : 1	240
1,3 : 1	3 : 1	40
1,3 : 1	5 : 1	0
1,5 : 1	1,5 : 1	100
1,5 : 1	3 : 1	0
1,5 : 1	5 : 1	0
1,8 : 1	1,5 : 1	0
1,8 : 1	3 : 1	0
1,8 : 1	5 : 1	0
2,1 : 1	1,5 : 1	0
2,1 : 1	3 : 1	0
2,1 : 1	5 : 1	0

Таблица 3. Результаты окислительной очистки ЖРО перманганатом калия

Объект исследования	Бихроматная окисляемость, мгО ₂ /дм ³	Активность по изотопам, Бк/дм ³		Концентрация урана, мг/дм ³
		¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	
Исходная проба ЖРО	2360	$5,0 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^7$	42
Окисленная проба ЖРО	100	$3,8 \cdot 10^7$	$3,5 \cdot 10^4$	1,3

Проведение окислительной очистки ЖРО с использованием раствора перманганата калия в оптимальном режиме окисления позволяет снизить бихроматную окисляемость от 2360 до 100 мгО₂/дм³ и уменьшить концентрацию урана от 42 до 1,3 мг/дм³, активность ⁹⁰Sr от $2,2 \cdot 10^7$ до $3,5 \cdot 10^4$ Бк/дм³ и активность ¹³⁷Cs от $5,0 \cdot 10^7$ до $3,8 \cdot 10^7$ Бк/дм³ (табл. 3). Установлено, что дополнительное применение ферроцианидного сорбента снижает активность ¹³⁷Cs до уровня $(2-5) \cdot 10^4$ Бк/дм³.

На основании проведенных исследований показана принципиальная возможность использования водного раствора перманганата калия в сильно кислой среде для окислительной очистки ЖРО, позволяющая снизить содержание органических соединений, концентрацию урана, активность изотопов стронция и цезия. Указанный метод окислительной очистки может быть использован для подготовки ЖРО для существующих выпарных аппаратов ЧАЭС.

1. Савкин А. Е., Моренова А. Г., Захарова Е. В., Родыгина Н. И. Окислительно-сорбционная очистка кубовых остатков Ленинградской АЭС от радионуклидов // Радиохимия. – 2003. – 45, № 4. – С. 363–365.
2. Шевченко М. А., Марченко П. В., Таран П. Н., Лизунов В. В. Окислители в технологии водоподготовки. – Киев: Наук. думка, 1979. – 176 с.
3. Унифицированные методы анализа вод / Под ред. Ю. Ю. Лурье. – Москва: Химия, 1971. – 376 с.
4. Руденко Л. И., Джужа О. В., Хан В. Е. Окислительная и мембранная очистка жидких радиоактивных отходов от органических соединений и трансурановых элементов // Доп. НАН України. – 2006. – № 6. – С. 151–154.
5. Меленевский А. Э., Ушаков И. А., Кислинский В. А., Кожухов Э. М. Разработка концепции формирования радиационностойкого локализирующего покрытия на основных пылегенерирующих поверхностях центрального зала объекта “Укрытие” // Пробл. Чернобыля. – 2004. – Вып. 14. – С. 146–150.

6. Пат. 1562327 СССР, кл. С 02 F 1/52, 1/72. Способ очистки сточных вод от поверхностно-активных веществ // В.И. Жаворонков, С.Н. Бурсова, Р.Ф. Моисеева, А.В. Куликова, И.К. Харин, Л.А. Савина. – Заявл. 12.04.88; Опубл. 07.05.90 – Бюл. № 17.
7. Корнеев А. А., Крилицын А. П., Стрихарь О. Л., Щербин В. Н. Жидкие радиоактивные отходы внутри объекта “Укрытие” // Радиохимия. – 2002. – 44, № 6. – С. 545–552.

Институт биоорганической химии
и нефтехимии НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 05.07.2006

УДК 541.182.644

© 2007

Ю. М. Самченко, Н. А. Пасмурцева, Э. Р. Ульберг

Гидрогелевые нанореакторы медицинского назначения

(Представлено членом-корреспондентом НАН Украины Г. А. Ковтуном)

Methods of the synthesis of hydrogelic nanoreactors to obtain nanosize particles of silver, magnetite, and hydroxyapatite have been developed. New composite materials can be used in medicine as antiburn dressings and magnetically responsive dosage forms and for the prosthetics of bone defects.

В последние годы в фокусе интересов многих исследователей находятся проблемы получения и стабилизации наночастиц различных материалов. На многих физических, химических и биологических объектах [1] продемонстрировано, что переход от макро- и микроразмеров к размерам 1–10 нм приводит к появлению качественных изменений в физико-химических свойствах соответствующих соединений и получаемых на их основе систем. Нанокompозитные материалы с уникальными электрическими, магнитными, оптическими, механическими, каталитическими и др. свойствами описаны в работе [2]. Так, было продемонстрировано, что нанокластеры и наноструктуры обладают высокой твердостью, сочетающейся со сверхвысокой пластичностью, для них характерно возрастание кулоновского барьера и проявление эффекта гигантского магнетосопротивления [3]. Поскольку наночастицы, в частности металлов, обладают аномально высокой реакционной способностью, их существование в свободном виде, без взаимодействия с окружающей средой, возможно только в вакууме. Поэтому проблема стабилизации наночастиц, прежде всего с использованием полимеров различного состава, приобретает особую значимость [4]. В настоящем сообщении впервые описаны способы получения и некоторые свойства высокодисперсных гидрогелевых микрогранул на основе акриламида и акриловой кислоты, которые могут использоваться в качестве нанореакторов для синтеза наночастиц различных химических веществ, представляющих интерес, прежде всего, с точки зрения использования в медицине. Это, в частности, наноразмерные благородные металлы, обладающие высокой бактерицидной активностью (например, серебро), магнетит, позволяющий осуществлять целенаправленный транспорт наполненных им микрогранул к органу-мишени, гидроксиапатит, перспективный с точки зрения формирования костной ткани, и ряд других.

Синтез микрогранул сополимерных гидрогелей на основе акриламида и акриловой кислоты осуществляли путем диспергирования водных растворов соответствующих мономеров,