

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Верещагин В. Е., Ренард Э. В. «Радиохимия», 1975, т. 17, с. 766.
2. Верещагин В. Е., Ренард Э. В. «Атомная энергия», 1978, т. 44, вып. 5, с. 422.
3. Weech M. Патент США № 3.714.324, 1973.
4. Cleveland J. Plutonium Chemistry. N. Y.—London—Paris, Gordon and Breach, 1970.
5. Плутоний. Справочник под ред. О. Вика. Т. 1. М., Атомиздат, 1971.
6. Переработка ядерного горючего. Под ред. С. Столера, Р. Ричардса. М., «Атомиздат», 1964.
7. Николотова Э. И., Карташова Н. А. Справочник по экстракции. Т. 1. Под ред. А. М. Розена. М., Атомиздат, 1976.
8. Розен А. М., Моисеенко Э. И. В кн.: Экстракция. Вып. 2. М., Госатомиздат, 1962, с. 235.
9. Best G., McKay H., Woodgate P. «J. Inorg. and Nucl. Chem.», 1957, v. 4, N 5/6, p. 315.
10. Ocksenfeld W., Koch G., Schwind E. IAEA-115, Vienna, 1970, p. 289.
11. Розен А. М. «Атомная энергия», 1957, т. 2, вып. 5, с. 456.
12. Мак-Кэй. I Женевск. конф., 1955, докл. № 441.

УДК 621.039.722:621.183.123

## Применение ионного обмена и электродиализа для очистки жидких радиоактивных отходов

РАУЗЕН Ф. В., КУЛЕШОВ Н. Ф., ТРУШКОВ Н. П., ДУДНИК С. Н.

Низкоактивные жидкие отходы — продукты лабораторных сливов, сбросов дезактивирующих растворов от мытья помещений и оборудования, стоков душевых и прачечных в спецканализацию — наиболее сложная категория отходов по химическому и радиохимическому составам. Как правило, в них содержится  $> 0,5$  г/л неорганических солей (из них 50—60% солей жесткости), значительные количества поверхностно-активных (ПАВ), моющих и взвешенных веществ, органических соединений. Спектр присутствующих  $\alpha$ - и  $\beta$ -нуклидов может быть весьма широк, а сами нуклиды могут резко различаться по своему химическому составу.

Задача централизованной очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО) с низким уровнем радиоактивности (ниже  $10^{-5}$  Ки/л) в Советском Союзе успешно решена 20 лет назад. Впервые она осуществлена в 1958 г. на Московской станции очистки, где жидкие радиоактивные отходы после процессов коагуляции и механического осветления подвергаются глубокой очистке от присутствующих радионуклидов на узле ионного обмена (табл. 1). К настоящему времени накоплен значительный опыт применения ионного обмена для этих целей.

Обязательное условие подготовки ЖРО перед ионообменной очисткой — их освобождение от взвесей и радиоколлоидов, что достигается в результате коагуляции солями железа; в образующиеся при этом гидроокисные осадки (шламы) переходит до 20—30% органических загрязнений, а также практически все  $\alpha$ -радио-

нуклиды. Дополнительная фильтрация растворов на механических песчаных фильтрах со скоростью 5—8 м/ч обеспечивает полное их освобождение от микровзвесей и предохраняет от возможного в дальнейшем забивания шламами ионитовых фильтров. Практика показала, что после химической обработки отходов на долю ионитов остается, как правило, извлечение  $\beta$ -радионуклидов.

Для получения требуемых коэффициентов очистки [1] на ионитах и уменьшения объема образующихся регенератов технологическая схема состоит из двух пар (ступеней) ионитовых фильтров (катионит — анионит в Н — ОН-формах), не считая резервной пары. На первой паре происходит обессоливание растворов с высокой степенью использования емкости ионитов, на второй — удаление радионуклидов из обессоленных растворов. При этом используется незначительная часть емкости ионитов. Регенерация подвергается вначале первая пара фильтров — с катионитом и анионитом, после чего она меняется ролью со второй. В итоге двухступенчатой фильтрации отходов через иониты достигается глубокое их обессоливание (10—30 мг/л).

На рисунке показана принципиальная схема переработки ЖРО, состоящая из двух основных технологических цепочек: **очистка** (сбор стоков, коагуляция, осветление и ионный обмен) и **концентрирование** (содово-щелочная обработка регенератов, упаривание декантата совместно с гидратным шламом). Продукты концентрирования (солевые радиоактивные гидратно-карбо-



Результаты очистки 4 партий ЖРО на узле ионного обмена Московской станции очистки Таблица 1

Состав фильтрата	Суммарная β-активность фильтрата, Ки/л			
	1,5 · 10 <sup>-8</sup>	3,3 · 10 <sup>-8</sup>	1,7 · 10 <sup>-8</sup>	1,6 · 10 <sup>-8</sup>
<sup>90</sup> Sr	1 · 10 <sup>-11</sup> 4100 *	5 · 10 <sup>-12</sup> 1600 *	5 · 10 <sup>-12</sup> 4200 *	5 · 10 <sup>-12</sup> 5400 *
<sup>90</sup> Y	5 · 10 <sup>-12</sup> 840	7 · 10 <sup>-12</sup> 100	5 · 10 <sup>-12</sup> 160	8,5 · 10 <sup>-12</sup> 150
<sup>137</sup> Cs	1,3 · 10 <sup>-11</sup> 2000	2 · 10 <sup>-10</sup> 100	2 · 10 <sup>-11</sup> 480	1,8 · 10 <sup>-11</sup> 1100
<sup>144</sup> Ce	1,1 · 10 <sup>-10</sup> 210	1,5 · 10 <sup>-10</sup> 60	1,1 · 10 <sup>-11</sup> 100	1,2 · 10 <sup>-11</sup> 130
<sup>95</sup> Zr + <sup>95</sup> Nb	4 · 10 <sup>-10</sup> 3	1 · 10 <sup>-11</sup> 13	1 · 10 <sup>-11</sup> 15	1 · 10 <sup>-11</sup> 24
<sup>106</sup> Ru	5 · 10 <sup>-11</sup> 54	5 · 10 <sup>-11</sup> 50	5 · 10 <sup>-11</sup> 54	5 · 10 <sup>-11</sup> 72
<sup>131</sup> I	1,4 · 10 <sup>-10</sup> 640	2 · 10 <sup>-11</sup> 650	3 · 10 <sup>-11</sup> 83	8 · 10 <sup>-11</sup> 63
<sup>35</sup> S	2,4 · 10 <sup>-9</sup> 230	2,1 · 10 <sup>-8</sup> 250	5 · 10 <sup>-9</sup> 74	4,4 · 10 <sup>-9</sup> 250
<sup>14</sup> C	1,2 · 10 <sup>-8</sup> 90	1,1 · 10 <sup>-8</sup> 7,3	1,1 · 10 <sup>-8</sup> 4,5	1,15 · 10 <sup>-8</sup> 7

\* Коэффициент очистки от радионуклидов, Ки/л.

натные осадки и кубовый остаток от упаривания) объединяются и направляются на отверждение цементированием.

Из приведенной схемы видно, что основная доля радиоактивных солевых отходов образуется от регенерации ионитов. В этой связи выбор типа ионитов, их регенерация, а также сорбция радионуклидов в присутствии моющих веществ были нами подробно изучены.

В качестве катионита постоянно используется КУ-2. Многолетний опыт очистки радиоактивных отходов на катионите показывает его достаточно высокую механическую и химическую устойчивость. После первого года работы катионит почернел, однако его емкость за 12

лет уменьшилась только на 30% [2]. В схемах дезактивации успешно используются аниониты АН-2ф и АН-31. Установлено, что из моющих веществ наибольшее влияние на сорбцию оказывает присутствие в растворах гексаметафосфата натрия, используемого для дезактивации поверхностей: при содержании в растворах больше 50 мг/л он затрудняет коагуляцию (наблюдается всплывание осадков), коэффициенты очистки растворов от <sup>90</sup>Sr и <sup>90</sup>Y на катионите снижаются (табл. 2). Препятствует сорбции не только гексаметафосфат, но и трилон Б.

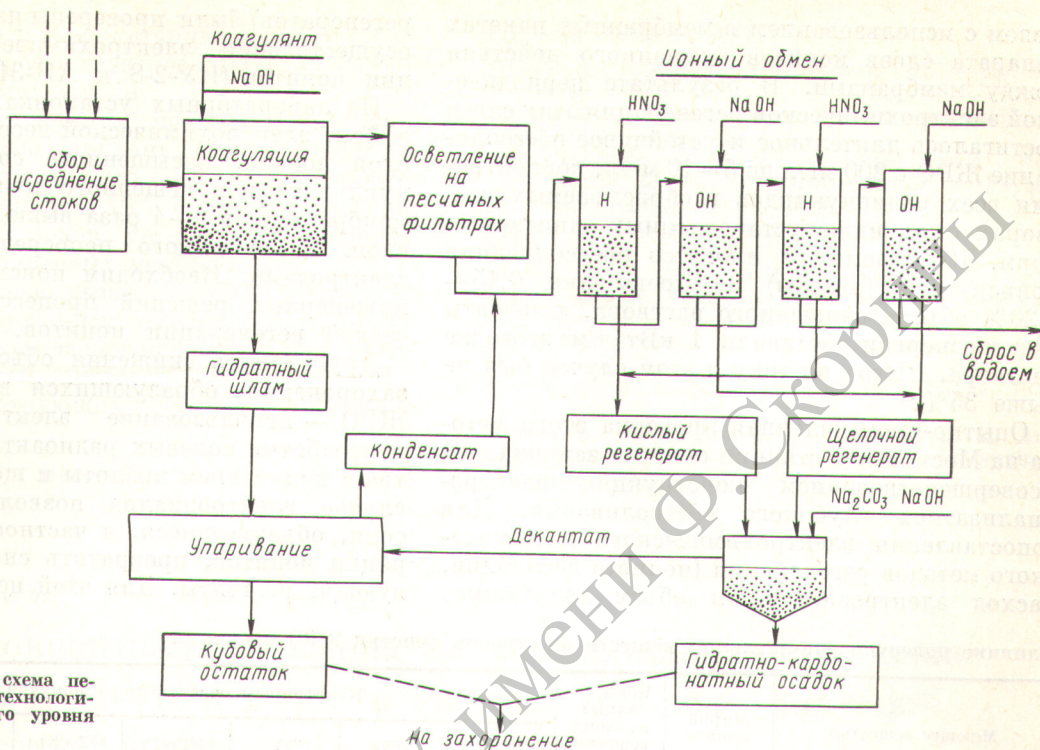
Наличие ПАВ и комплексобразователей (используемых для дезактивации помещений, стирки специальной одежды, мытья людей) практически не влияет на очистку растворов от радиоцезия, а также от анионов фосфорной (<sup>32</sup>P) и угольной (<sup>14</sup>C) кислот; лишь наличие в растворе моющего вещества ОП-10 ухудшает очистку от <sup>131</sup>I. Таким образом, моющие вещества в растворах по-разному влияют на ионообменную очистку от радионуклидов.

Задача обезвреживания радиоактивных растворов сводится не только к очистке воды, но и к получению минимального объема радиоактивных концентратов (отходов), так как стоимость их транспортировки, отверждения и хранения в могильниках весьма велика. В частности, для уменьшения объема регенератов проводится противоточная регенерация ионитов с повторным использованием вторых и третьих фракций этих растворов. Применяются достаточно концентрированные растворы, чтобы в 2—3-колочных объемах содержалось необходимое количество реагентов для полной регенерации ионитов. Объем регенератов составляет 6С% объема очищенного раствора (здесь С — концентрация солей в исходном растворе, г/л).

При регенерации катионита (кислотой) и анионита (щелочью) в регенерационные растворы переходят не только сорбированные ионы, но и соли — продукты нейтрализации щелочи и кислоты, что приводит к удвоению массы солей в отходах, отправляемых на хранение. Практически невозможно провести десорбцию с ионитов и их регенерацию, если количество кислоты и щелочи не будет превышать стехиометрически необходимое количество реагентов; применяемый избыток кислоты и щелочи при нейтрализации также приводит к образованию солей (например, NaNO<sub>3</sub>).

Таким образом, масса солей в регенерационных растворах более чем в два раза превышает массу солей из очищенных отходов; например,





Принципиальная схема переработки жидких нетехнологических отходов низкого уровня радиоактивности

на Московской станции очистки это количество в 2,5 раза выше количества солей, удаленных из сбросных растворов. Поэтому задача усовершенствования процесса очистки ионным обменом сводится также и к уменьшению количества солей в отправляемых на захоронение отходах.

Приблизить объем отходов для захоронения к объему удаленных из раствора солей можно, используя безреагентные методы регенерации ионитов или электродиализное обессоливание.

Известно, что в процессе электродиализа под влиянием постоянного тока происходят направленный перенос ионов из раствора через соответствующие селективные ионитовые мембраны и накопление солей в «рассоле» [3]. Масса этих солей строго соответствует массе солей, удаленных из очищаемых растворов.

Проверка эффективности применения электродиализа перед ионным обменом в схеме дезактивации радиоактивных растворов осуществлялась на Московской станции очистки с 1964 г. на опытно-промышленной установке производительностью 100 м<sup>3</sup>/сут [4]. На установку поступали те же растворы, что и на ионообменные фильтры станции очистки (после коагуляции и осветления исходных жидких отходов на песча-

ных фильтрах). Трехлетняя работа электродиализатора по порционной и проточной схемам показала, что достигается устойчивое обессоливание ЖРО в 2—4 раза с одновременным снижением в них β-радиоактивности в 2—5 раз; выход по току составлял 40—60%, затраты электроэнергии ~ 2 кВт·ч/м<sup>3</sup>. Содержание солей в рассоле достигало 40—50 г/л; объемы концентратов в каждом цикле не превышали 1% объема обработанного раствора. Годовые затраты 30 тыс. м<sup>3</sup>/год рассчитаны на обессоливание (перед ионным обменом) сбросных вод. Принято: стоимость электроэнергии 0,02 р./кВт·ч; стоимость мембран 12 р. 50 к. за 1 м<sup>2</sup>; срок службы мембран 2 года; стоимость аппарата равна удвоенной стоимости мембран; период эксплуатации аппарата 10 лет.

Полученные на электродиализной установке результаты по частичному обессоливанию жидких отходов свидетельствуют и о соответственно меньшей солевой нагрузке на иониты, т. е. меньшем объеме регенератов, получаемых в дальнейшем в схеме глубокой очистки.

Для уменьшения объема конечных отходов, отправляемых на захоронение, была изучена возможность замены узла ионного обмена узлом глубокого обессоливания отходов электродиа-



лизом с использованием в мембранных пакетах аппарата слоев ионитов смешанного действия между мембранами. В результате периодической электрохимической регенерации этих слоев достигалось длительное и устойчивое обессоливание ЖРО с 200 мг/л до 5—10 мг/л; концентрация всех радионуклидов в сбрасываемых растворах была ниже установленных санитарных норм. Получаемые в процессе обессоливания концентраты (отходы) не превышали 0,15—0,20% объема очищенного раствора, а затраты электроэнергии составили 1 кВт·ч/м<sup>3</sup> этого же раствора. Выход по току в этом случае был не выше 35%.

Опытно-промышленная проверка этого метода на Московской станции очистки закончилась усовершенствованием конструкции электродиализатора глубокого обессоливания. Для сопоставления электрохимического и химического методов регенерации (полнота десорбции, расход электроэнергии и объем получаемых

регенератов) были проверены известные методы осуществления электрохимической регенерации ионитов (КУ-2-8 и АН-31).

На лабораторных установках показано, что эффект электрохимической десорбции ионов из слоя ионита, насыщенного солями и радионуклидами и помещенного между ионитовыми мембранами, в 3—4 раза выше, чем из того же слоя, заключенного непосредственно между электродами. Необходим поиск рациональных инженерных решений процесса электрохимической регенерации ионитов.

Другой путь снижения объема отходов для захоронения, образующихся в схеме очистки ЖРО,— использование электродиализа для переработки солевых радиоактивных регенератов с получением кислоты и щелочи. В данном случае электродиализ позволяет балластные соли, образующиеся, в частности, при регенерации ионитов, превратить снова в соответствующие реагенты. Для этой цели на реальных

Влияние поверхностно-активных веществ на степень очистки ЖРО ионитами

Таблица 2

Моющее вещество	Марка ионита	Концентрация моющих веществ, мг/л	Коэффициент очистки от радионуклидов							
			<sup>137</sup> Cs	<sup>90</sup> Sr	<sup>90</sup> Y	<sup>144</sup> Ce(Pr)	<sup>95</sup> Zr(Nb)	<sup>14</sup> C	<sup>32</sup> P	<sup>131</sup> I
Раствор «контакт Петрова»	КУ-2 АН-2ф	100	16	500	38	42	1,4	60	240	32
		100								
ОП-10	КУ-2 АН-2ф	100	20	1300	74	3,4	1,0	130	470	7,8
		100								
Сульфанола	КУ-2 АН-2ф	100	18	950	42	2,8	1,2	90	250	30
		100								
Стиральный порошок «Новость»	КУ-2 АН-2ф	50	15	530	19	5,4	1,3	54	260	37
		50								
Мыло	КУ-2 АН-2ф	10	20	1200	89	34	1,0	110	360	60
		10								
Гексаметафосфат Na	КУ-2 АН-2ф	100	21	200	1,2	1,1	1,0	35	6	14
		100								
Трилон Б	КУ-2 АН-2ф	100	12	390	330	37	1,0	60	220	35
		100								
Без добавок	КУ-2 АН-2ф	100	21	930	110	8,0	1,0	96	400	43
		100								

\* Коэффициент очистки на анионите АВ-17.



регенератах Московской станции очистки в специальном электродиализаторе проведены укрупненные эксперименты [5].

В последних работах использованы биполярные ионитовые мембраны, заменившие в аппарате электроды [6]. Это позволило упростить конструкцию аппарата [6, 7], значительно снизить число электродов, увеличить период эксплуатации анионитовых мембран.

Все приведенные выше способы уменьшения объема захораниваемых отходов с использованием электродиализа завершены стадией опытно-промышленной проверки процессов и созданием соответствующих конструкций электродиализаторов.

Поступила в Редакцию 1.IX.77

УДК 621.039.3:546.11.02

## Влияние концентрации изотопа на коэффициент разделения смесей Н—Т, Н—D и D—Т в системе водород—палладий

АНДРЕЕВ Б. М., ПОЛЕВОЙ А. С., ПЕРЕВЕЗЕНЦЕВ А. Н.

Система водород — палладий рассматривается [1—3] как одна из наиболее перспективных рабочих систем для процессов разделения изотопов водорода, связанных с локализацией и концентрированием трития. Для нахождения оптимальных условий разделения и расчета установок необходимо знать, как зависит коэффициент разделения от основных параметров процесса. Отсутствуют опубликованные сведения о влиянии изотопного состава фаз на коэффициент разделения, однако можно ожидать значительной концентрационной зависимости коэффициента разделения (особенно для смеси изотопов Н — Т). Цель настоящей работы — оценка влияния изотопного состава фаз на коэффициенты разделения смесей Н — Т, Н — D и D — Т и расчет температурной зависимости коэффициента разделения при высокой концентрации трития.

**Методика изучения изотопного равновесия.** Изотопное равновесие изучали по методике однократного уравнивания на циркуляционной установке (рис. 1). В опытах использовали навеску (6 г) предварительно таблетированной палладиевой черни (удельная поверхность  $\sim 2 \text{ м}^2/\text{г}$ ), которая обеспечивала примерно равные объемы водорода в газовой и адсорбированной фазах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нормы радиационной безопасности (НБР—69). М., Атомиздат, 1972.
2. Раузен Ф. В., Соловьева З. Я. «Атомная энергия», 1966, т. 21, вып. 5, с. 378.
3. Деминерализация методом электродиализа. Пер. с англ. Под ред. Б. Н. Ласкорина, Ф. В. Раузен. М., Госатомиздат, 1963, с. 8.
4. Раузен Ф. В. и др. IV Междунар. Женевская конф., 1971, докл. СССР № 427.
5. Раузен Ф. В., Кулецов Н. Ф., Дудник С. Н. Сб. докладов научно-технической конференции специалистов стран — членов СЭВ «Исследования в области обработки и захоронения радиоактивных отходов». М., 1968, с. 19.
6. Раузен Ф. В. и др. «Журн. прикл. химии», 1974, т. 40, вып. 2.
7. Раузен Ф. В., Дудник С. Н., Бурцева И. И. Авт. свид. СССР № 426672. — «Открытия, изобретения, товарные знаки», 1974, № 17.

В реакционный сосуд и циркуляционную часть напускали водород переменного изотопного состава до давления 600—700 мм рт. ст. (при 0°C равновесное содержание водорода в гидриде палладия составляло 0,55 атом Н/атом Pd). При циркуляции газа через реакционный сосуд из газовой фазы отбирали пробы на изотопный анализ. После установления равновесного изотопного состава в фазах (примерно через 2 ч) реакционный сосуд закрывали и откачивали газ из циркуляционной части до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Затем при 260°C проводили десорбцию водорода из палладия в циркуляционную часть установки (остаточное содержание водорода в палладии не превышало 0,003 атом Н/атом Pd) и после перемешивания циркуляционным насосом анализировали десорбированный газ. Для контроля за достижением равновесия проводили проверочные опыты, в которых порядок напуска смесей разного изотопного состава в реакционный сосуд и циркуляционную часть был обратным. Анализ водорода на дейтерий проводили спектральным методом на дифракционном приборе ДС-1 [4].

При расчете коэффициента разделения вводили поправку на разбавление десорбированного газа водородом равновесного изотопного