

УДК 532.7; 544.02; 544.725; 621.039.73; 66.08

ОЧИСТКА ОТРАБОТАННЫХ ДЕЗАКТИВИРУЮЩИХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТНО-ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИРОВКИ ОТ РАДИОНУКЛИДА Cr(III) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

© 2024 г. В. В. Торопова¹, А. М. Зарубо¹, Д. А. Казимирский¹, А. В. Радкевич¹,
П. К. Нагула¹, А. В. Бильдюкович², Т. А. Глевицкая^{2,*}

¹Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны Национальной академии наук Беларусь
Республика Беларусь, 223063, Минский р-н, Минская обл., д. Прилесье, Луговослободской с/с, 47/22,

²Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларусь,
Республика Беларусь, 220072, г. Минск, ул. Сурганова, 13

*e-mail: thliavitskaya@gmail.com

Поступила в редакцию 10.10.24

После доработки 18.11.24

Принята к публикации 04.12.24

Представлены результаты использования ультрафильтрации для очистки растворов, моделирующих жидкие радиоактивные отходы дезактивации изделий методом электролитно-плазменной обработки от радионуклидов хрома(III) ($^{51}\text{Cr}(\text{III})$). Определены основные эксплуатационные характеристики и транспортные свойства ультрафильтрационных мембран, изготовленных из гидрофилизированного полисульфона, полиэфирсульфона и регенерированной целлюлозы с различным молекулярно-массовым пределом отсечения. Установлены зависимости производительности мембран и коэффициента задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ от pH растворов и времени термостатирования.

Показано, что в интервале pH 7–8 в 8%-ном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ радионуклид $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ находится в форме полиядерных гидроксокомплексов, которые задерживаются ультрафильтрационными мембранами и осаждаются при центрифугировании. Наибольшей эффективностью обладает мембрана РЦ-10, на которой задерживается ~97% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ при pH 8. Увеличение времени термостатирования растворов перед мембранным разделением приводит к увеличению задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ вследствие более глубокого протекания процесса гидролиза с образованием полиядерных гидроксокомплексов.

Ключевые слова: радионуклиды, формы нахождения, ультрафильтрация, мембранные, центрифугирование, ионный обмен, ультрафильтрация, электролитно-плазменная дезактивация, жидкие радиоактивные отходы

DOI: 10.31857/S2218117224060083, EDN: MAKETZ

ВВЕДЕНИЕ

При выводе из эксплуатации ядерных энергетических установок образуются металлические отходы, представляющие собой различные изделия, поверхность которых загрязнена радиоактивными веществами. Объемы таких отходов весьма значительны. Задача дезактивации изделий состоит в удалении оксидных слоев и коррозионных отложений, содержащих радиоактивные вещества.

Ранее было показано [1], что метод электролитно-плазменной обработки (далее – ЭПО) является перспективным способом дезактивации съемного оборудования АЭС различной

конфигурации. В качестве электролита применяют 8,0%-ный водный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Данний способ отвечает всем требованиям, предъявляемым к методам дезактивации оборудования атомных электростанций (АЭС): обладает высокой эффективностью, скоростью обработки поверхности и позволяет улучшить процесс очистки оборудования от радионуклидов [2].

После проведения дезактивации методом ЭПО образуются жидкие радиоактивные отходы (ЖРО, отработанный раствор дезактивации), которые подлежат дальнейшей переработке. В отработанных растворах дезактивации присутствуют различные перешедшие в раствор соединения металлов

(гидроксоформы и комплексы железа (II, III), никеля (II), кобальта (II), марганца (II), хрома (III) и др.), в том числе и радиоактивные. Содержащийся в коррозионностойких сплавах в качестве одного из основных компонентов хром (12–43%), активирующийся с образованием гамма-излучающего радионуклида ^{51}Cr , существенно ухудшает радиационную обстановку при эксплуатации реакторной установки, в том числе при проведении ремонта и профилактики оборудования.

Для очистки растворов от радионуклидов, находящихся в растворах в коллоидном, псевдоколлоидном или грубодисперсном состоянии, наиболее целесообразно использовать мембранные методы, в частности микро- или ультрафильтрацию [3–10]. В отличие от обратного осмоса и электродиализа, использование микро- или ультрафильтрации позволяет отделить нерастворимые формы радионуклидов от основной массы неактивных растворимых солей. Главным преимуществом использования данных методов для переработки радиоактивных растворов является образование минимального количества вторичных радиоактивных отходов. Перспективным методом очистки является нанофильтрация, при использовании которой появляется возможность селективного задержания многозарядных ионов, в то время как основная доля однозарядных катионов и анионов не задерживается мембраной и проходит фильтрат [5, 9–10]. Все это делает метод нанофильтрации весьма перспективным для переработки радиоактивных сточных вод, в которых во многих случаях основной солевой фон определяется солями одновалентных щелочных металлов. Однако применительно к извлечению радиоактивных элементов из растворов метод нанофильтрации до настоящего времени изучен недостаточно хорошо. Основным ограничением при использовании микро-, ультра- и нанофильтрации для очистки растворов является низкая эффективность удаления растворимых (ионных) форм извлекаемых компонентов. Именно формы физико-химического состояния радионуклидов определяют их поведение в технологических процессах переработки ЖРО [11, 12]. Чтобы эффективно использовать мембранные методы очистки радиоактивных растворов (жидких радиоактивных отходов), важно определить условия, при которых радионуклиды в растворе находятся в форме частиц, которые будут задерживаться ультрафильтрационными мембранами.

Для решения практических задач по очистке отработанного дезактивирующего раствора после дезактивации методом ЭПО от радионуклидов $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, необходимы данные о его формах нахождения в растворе многокомпонентного электролита, где одновременно могут протекать реакции гидролиза и комплексообразования.

Обобщенные и систематизированные результаты исследований [11, 13, 14] свидетельствуют о том, что в водных средах радионуклиды при концентрации менее 10^{-5} моль/л могут находиться в псевдоколлоидной и истинно растворенной форме, включая молекулярные, катионные и анионные комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами, в том числе в виде гидроксокомплексов. Так, в работе [15] с использованием диализа, ультрафильтрации и центрифугирования определено состояние радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ в виде нитрата с концентрацией $\leq 10^{-6}$ моль/дм³ в зависимости от pH модельных растворов. Показано, что в интервале pH 1–4 задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ не происходит независимо от используемого метода разделения, а при повышении pH раствора до 6 и выше наблюдается достаточно эффективное задержание радионуклида диализными мембранами с диаметром пор 2.5–3 нм ($\approx 95\%$) и ультрафильтрационными мембранами с диаметром пор 50 нм ($\approx 88\%$). Центрифугирование растворов с pH ≥ 6 позволяет удалить до 40% радионуклида, что связано с образованием крупных псевдоколлоидов $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ в растворе.

При этом в литературе отсутствуют данные о поведении микроколичеств $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ в высокосолевых растворах дезактивации и о возможности применения метода ультрафильтрации для очистки таких растворов от радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.

Цель настоящей работы – установить возможность использования ультрафильтрации для очистки высокосолевых жидких радиоактивных отходов на примере 8%-го раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и раствора, имитирующего отработанный раствор дезактивации изделий методом ЭПО.

Актуальность работы заключается в определении эффективности задержания радионуклидов хрома(III) мембранами в дезактивирующих растворах, образующихся в результате электролитно-плазменной дезактивации коррозионностойких сплавов. Применение метода ультрафильтрации для очистки отработавших растворов дезактивации позволит значительно сократить затраты не только на обращение с жидкими радиоактивными отходами, но и на стоимость дезактивации оборудования в результате повторного использования электролита после очистки и корректировки его состава.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Физико-химическое состояние радионуклида хрома(III) изучали с использованием ряда независимых физико-химических методов: ультрафильтрация, центрифugирование, ионный обмен, pH-метрическое титрование, метод радиоактивных изотопных индикаторов [16], атомно-эмиссионная спектроскопия.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие растворы:

№ 1 – 8%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в дистиллированной воде, в который внесена аликовта радиоактивного 0.1 моль/л азотнокислого раствора $^{51}\text{Cr}^{3+}$ до получения объемной активности $\sim 100 \text{ кБк}/\text{дм}^3$, молярная концентрация $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ в растворе составляла $\sim 10^{-13} \text{ моль}/\text{дм}^3$;

№ 2 – 8%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в дистиллированной воде, содержащий $7.4 \text{ мг}/\text{дм}^3 \text{ Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ (концентрация $\text{Cr}^{3+} = 1.9 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{дм}^3$);

№ 3 и 4 – водные растворы отработанного электролита, образующиеся в результате различной продолжительности электролитно-плазменной обработки нерадиоактивных образцов из нержавеющей стали марки 12X18H10T;

№ 5 – модельный отработанный раствор дезактивации, который получен внесением в раствор № 3 аликовты радиоактивного 0.1 моль/л азотнокислого раствора $^{51}\text{Cr}^{3+}$ до получения объемной активности $\sim 100 \text{ кБк}/\text{дм}^3$. Молярная концентрация $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ в растворе составляла $\sim 10^{-13} \text{ моль}/\text{дм}^3$

Отработанный электролит содержит химические элементы, концентрация которых в растворе зависит от продолжительности электролитно-плазменной обработки (табл. 1). Время старения раствора до проведения эксперимента составляло 5–30 сут. Так как отработанные растворы ЭПО содержат большое количество механических примесей, отработанный раствор электролита предварительно был отфильтрован на бумажном фильтре “синяя лента”. Отфильтрованный раствор является прозрачной без запаха слегка желтоватой жидкостью, цвет которой обусловлен присутствием гидролизных форм железа.

Для установления форм нахождения $\text{Cr}(\text{III})$ методами динамического светорассеяния, электрофореза и турбодиметрии использовали раствор № 2 и № 4.

Диапазон исследуемой области значений pH (от 4 до 10) испытуемых растворов выбирался исходя из данных по гидролизу хрома(III) [15]. Корректировка pH рабочих растворов до необходимого значения осуществлялась добавлением 1 моль/дм³ раствора H_2SO_4 или NaOH . Реактивы марок “хч” – H_2SO_4 , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ использовали без предварительной очистки.

После установления заданного значения pH рабочие растворы термостатировались при температуре 25°C в течение 1 сут. Далее значение pH рабочих растворов измерялось, при необходимости, корректировалось, и выполнялись исследования методами ультрафильтрации, центрифugирования, ионного обмена.

Измерение активности радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ в растворах проводили на гамма-бета-спектромет-

ре МКС АТ-1315 со сцинтилляционным детектором. Нормируемый предел допускаемой основной погрешности измерения составляет $\pm 20\%$. Минимальная детектируемая объемная активность – 20 $\text{Бк}/\text{дм}^3$.

Таблица 1. Концентрация основных элементов, перешедших в раствор электролита после ЭПО нержавеющей стали марки 12X18H10T

Элементный состав	Концентрация элемента в растворе, мг/дм ³	
	Раствор электролита (3)	Раствор электролита (4)
Ca	8.98	25.83
Fe	15.10	86.34
Ni	12.90	13.7
Cr	22.10	0.96
Mn	1.67	5.8
Zn	3.72	0.35
Cu	0.31	0.09
Co	0.015	0.11

Для определения pH применяли иономер лабораторный И-160МП: измерительный электрод – стеклянный, электрод сравнения – хлорсеребряный, погрешность измерения составляет ± 0.02 единицы pH. Взвешивание производили на аналитических весах *Adventurer RV 214 OHAUS Corporation* (погрешность ± 0.0001 г).

Средний размер частиц ($\langle D \rangle$) и дзета-потенциал (ζ) частиц в растворах при pH 4–8 определяли методами динамического светорассеяния и электрофореза с помощью анализатора Zetasizer ZS Nano (Malvern Panalytical, Malvern, Великобритания).

Мутность растворов измеряли на турбидиметре 2100AN производства HACH (Германия) с вольфрамовой лампой накаливания в качестве источника света при $\lambda = 860 \text{ нм}$.

Содержание металлов в водных растворах осуществляли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционно-связанной плазмой на атомно-эмиссионном спектрометре *Vista PRO* фирмы *Varian*.

Ультрафильтрацию растворов 1–5 проводили на ультрафильтрационной ячейке *Millipore Amicon 8200* при давлении 3 бар с использованием мембран, изготовленных в ИФОХ НАН Беларуси (ТУ BY 100185198.091-2008, изм.1) с различным пределом отсечения. Дополнительно использовали патронный элемент *Millipore UltraCell PLAC* на основе

мембранны из регенерированной целлюлозы с пределом отсечения 1 кДа.

Основные характеристики мембран, использованные при выполнении работы, приведены в табл. 2.

Предварительное тестирование мембран проводили при комнатной температуре и давлении 0,1 МПа на стенде, состоящем из фильтрационной ячейки, магнитной мешалки MM-135 (*Tagler, Lab Technology*). Давление в системе создавали с помощью компрессора *Fini Ciao/25* и контролировали образцовым манометром МОИ-10-1. Скорость вращения мешалки составляла 200 ± 1 об/мин. В случае патронного элемента Millipore UltraCell PLAC фильтрацию осуществляли в тупиковом режиме с использованием стандартного фильтродержателя SLIM 10".

Значения удельной производительности мембран по дистиллированной воде (J_0 , л/м²ч) вычисляли по формуле:

$$J_0 = V / (S \cdot t), \quad (1)$$

где V – объем фильтрата, л; S – площадь рабочей поверхности мембраны, м²; t – время фильтрации, ч.

Коэффициент задержания вычисляли по формуле:

$$R = (1 - C_f / C_0) \cdot 100\%, \quad (2)$$

где C_f – концентрация калибрента в фильтрате, г/л; C_0 – концентрация калибрента в исходном (питающем) растворе, г/л. В качестве калибраторов использовали: 0,3% водный раствор поливинилпироролидона (ПВП) марки К-30 ($M_n = 40\,000$ г/моль, *Fluka*, Германия). Концентрацию водных растворов ПВП К-30 определяли по коэффициенту преломления интерферометром ИТР-2 с помощью заранее составленных калибровочных кривых,

Таблица 2. Характеристики ультрафильтрационных мембран. Условия проведения испытаний: Т = 25°C; Р = 1 атм

Марка мембранны	РЦ-300	РЦ-50	РЦ-10	ПС-300	ПС-100	ПЭС-50	Millipore UltraCell PLAC
Материал мембранны	регенерированная целлюлоза			гидрофилизированный полисульфон		гидрофилизированный полизифурсульфон	РЦ
номинальный молекуллярно-массовый предел отсечения (НММП), кДа	300	50	10	300	100	50	1
J_0 , л/м ² ч	480–1200	100–220	35–60	480–1200	220–330	78–140	7 ± 2 [17]
R_{K-30} , %	5–18	35–55	99	4–8	8–12	46–60	–

выражающих зависимость показаний шкалы компенсатора от концентрации раствора.

Коэффициент задержания (R) радионуклидов при ультрафильтрации или осаждения центрифугированием рассчитывали по формуле:

$$R = (A_0 - A_k) / A_0 \times 100\%, \quad (3)$$

где – A_0 и A_k – объемная активность в начальном и конечном (после фильтрации, центрифугирования) растворах Бк/дм³.

Центрифугирование растворов проводили на центрифуге ОПН-8 в течение 30 мин при скорости 8000 об/мин. Данные условия обеспечивают осаждение частиц размером более 50 нм.

Эксперименты по ионному обмену проводили с использованием катионита *Resinex™ KW-8* в исходной Na^+ форме и анионита *Resinex™ A-4* в исходной Cl^- форме.

Катионит *Resinex™ KW-8* обрабатывали раствором NaOH для удаления органических соединений и далее переводили в H^+ форму раствором HNO_3 или в NH_4^+ форму раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Анионит *Resinex™ A-4* многократно промывали раствором NaOH до полного удаления Cl^- иона (проба с AgNO_3); обрабатывали раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для переведения ионита в SO_4^{2-} форму. После каждой стадии катионит (анионит) обрабатывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Обработанный катионит (анионит) сушили на воздухе до постоянства веса.

Опыты по ионному обмену ставили в статических условиях. Коэффициент распределения радионуклида ${}^{51}\text{Cr}(\text{III})$ рассчитывался по формуле:

$$K_p = (A_0 - A_p) / A_p \cdot V / m, \quad (4)$$

где A_0 и A_p – содержание радионуклида в исходном и равновесном растворе соответственно, Бк/дм³; V – объем раствора, мл; m – навеска сорбента, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные данные по установлению форм нахождения Cr(III) в 8%-ном растворе $(NH_4)_2SO_4$, содержащем 7.4 мг/дм³ сульфата хрома (раствор № 2) и отработанном 8%-ном растворе электролита $(NH_4)_2SO_4$ (раствор № 4) представлены на рис. 1.

Как следует из рис. 1(а) для исходного раствора с pH 4–5.63 исследуемые растворы визуально прозрачны, их мутность не превышает 0.44 NTU. При повышении pH до 6.08 и выше мутность растворов резко возрастает и составляет 6–7 NTU. Водные растворы отработанного электролита, образованного в результате ЭПО нерадиоактивных образцов из стали марки 12Х18Н10Т (раствор № 4), характеризуются более высокими значениями мутности: в диапазоне pH от 4 до 7 мутность составляет 18–24 NTU, далее резкое увеличение мутности раствора отработанного электролита (до 77.5) наблюдается при увеличении pH до 8 (рис. 1(а)).

Аналогичным образом изменяется средний размер частиц (рис. 1(б)). При этом уже при pH 5.53 и выше средний размер частиц ($\langle D \rangle$), содержащих Cr(III), остается практически неизменным и составляет 2500–3000 нм. Необходимо отметить, что существенный вклад в изменение мутности раствора отработанного электролита также вносят ионы железа, содержание которого в растворе № 4 составляет 86.34 мг/дм³, см. табл. 1. Например, при pH 5.04 средний размер частиц, содержащих в своем составе железо, достигает 5220 нм.

Усредненный дзета-потенциал частиц хрома в интервале pH 4–5 находится в диапазоне (−2.5...+2.5 мВ) и при повышении pH 7–8 уменьшается до значений (−15...−10 мВ), рис. 1(в).

Экспериментальные данные по задержанию радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ мембранный Millipore (НММП 1 кДа) в режиме тупиковой ультрафильтрации и осаждению при центрифугировании в зависимости от pH раствора 8%-ного $(NH_4)_2SO_4$ представлены на рис. 2(а). Для сопоставления, на рис. 2(б) приведены литературные данные по задержанию/осаждению радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ из азотнокислых растворов [15].

Показано, что в области pH 4–5 радионуклид $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ находится преимущественно в ионном состоянии.

При pH > 4 начинается задержание $^{51}\text{Cr}(\text{III})$. Максимальное задержание (96.5–98.5%) регистрируется в области pH 7–8 с максимумом при pH = 8, затем уменьшается до 94% при pH ≈ 9. Процесс осаждения при центрифугировании радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ аналогичен задержанию на мемbrane, но до pH 5.5 осаждения не наблюдается. Согласно [15] при pH 1.0–3.4 $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ находится в растворе в виде гидратированных катионов $Cr(H_2O)_q^{3+}$, которые при pH > 3.4 подвергаются гидролизу с образованием моноядерных $Cr(OH)^{2+}$ и биядерных гидрокомплексов, которые при увеличении pH до 4 и выше проявляют коллоидные свойства. По-видимому, при pH 4–5 достаточно высокие значения коэффициента задержания (34–35%) $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ при ультрафильтрации объясняются сорбией образующихся коллоидных частиц хрома на поверхности и в порах ультрафильтрационных мембран [18, 19, 21]. Примечательно, что данное свойство радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ (менять форму нахождения

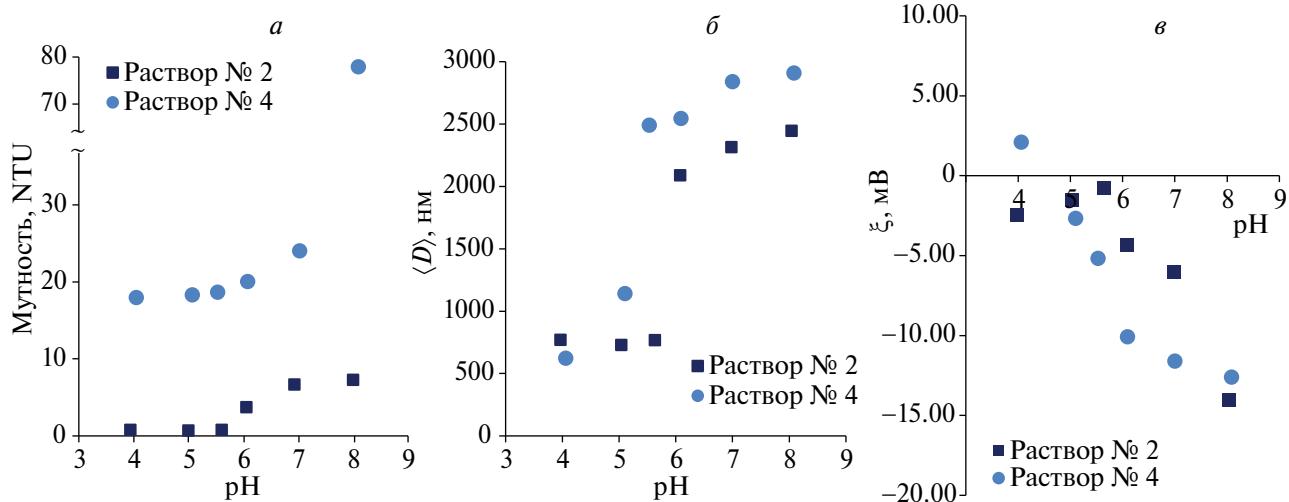


Рис. 1. Зависимость мутности растворов от pH (а), среднего размера $\langle D \rangle$ (б) и усредненного дзета-потенциала ζ (в) частиц хрома от pH 8%-ного раствора $(NH_4)_2SO_4$ (раствор № 2) и раствора отработанного электролита (раствор № 4).

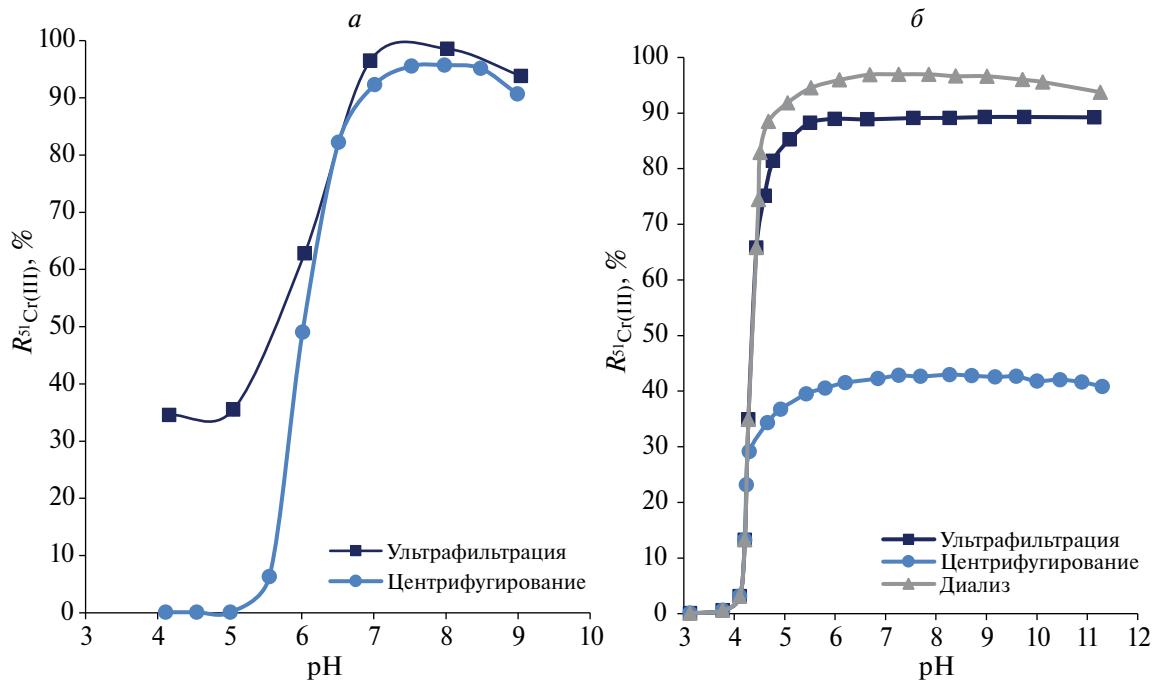


Рис. 2. Задержание и осаждение радионуклида $^{51}Cr(III)$: (а) – раствор 1 (8%-ный $(NH_4)_2SO_4$, концентрация $^{51}Cr \sim 10^{-13}$ моль/дм 3); (б) раствор 0,1 моль/л $NaNO_3$. Концентрация $^{51}Cr \leq 10^{-6}$ моль/дм 3 .

в водном растворе в зависимости от pH можно использовать для очистки и регенерации мембран в процессе их эксплуатации. Так промывка ультрафильтрационных мембран водным раствором с pH 3 и ниже будет способствовать переходу коллоидных форм радионуклида $^{51}Cr(III)$, осевших в виде отложений на селективной поверхности и внутри пор мембран, в гидратированное ионное состояние, что приведет к самоочищению ультрафильтрационной мембранны [22].

Характер поведения радионуклида $^{51}Cr(III)$ в 8%-ном растворе сульфата аммония аналогичен поведению в 0.1 М растворе нитрата натрия [15], однако начало образования достаточно крупных частиц (комплексов, псевдоколлоидов, полиядерных гидроксокомплексов), способных задерживаться мембраной и задерживаться при центрифугировании, смещается в область более высоких значений pH (с 4.0 до 5.5). Коэффициент задержания при центрифугировании азотнокислых растворов в интервале pH 6–8 не превышает 40%, а в случае ультрафильтрации и диализа составляет 88–89% и 95–97% соответственно.

Результаты сорбции $^{51}Cr(III)$ на ионообменных смолах приведены на рис. 3.

Как показывают экспериментальные данные, значительная сорбция $^{51}Cr(III)$ наблюдается в области pH от 6.8 до 8.5 на анионите, скорее всего за счет физической сорбции гидролизных частиц с зарядом, близким к нулевому, на поверхности анионита, а не за счет ионообменного механизма.

Основанием для данного утверждения является характер проявления сорбции на катионите в области pH, где появляются гидролизные частицы хрома, тогда как в области pH от 1 до 6 сорбции не происходит.

Задержание радионуклида $^{51}Cr(III)$ в растворе исходного электролита (раствор № 1) и нерадиоактивного Cr(III) в растворе отработанного электролита (раствор № 3) в зависимости от pH представлено на рис. 4. Как показывают экспериментальные данные по задержанию Cr(III) на мембранах

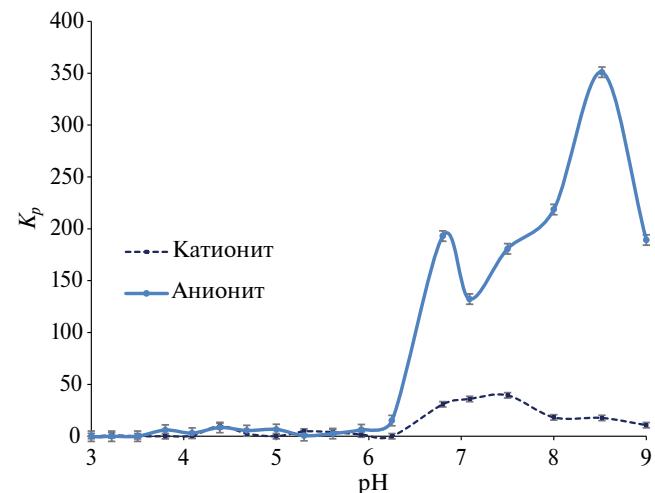


Рис. 3. Зависимость сорбции радионуклида $^{51}Cr(III)$ на ионообменных смолах от pH раствора № 1, концентрация $^{51}Cr(III) \sim 10^{-13}$ моль/дм 3 .

Millipore 1 кДа, РЦ-10 и осаждению при центрифугировании, на степень задержания (R) влияет форма нахождения радионуклида в растворе и предел отсечения мембранны. Из полученных данных (рис. 4(а)) следует, что в области pH 6–7 в растворе радионуклид $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ находится в виде псевдоколлоидов, которые задерживаются при центрифугировании, но обладают размерами меньшими, чем частицы, которые задерживаются на мемbrane РЦ-10. С ростом pH это различие нивелируется. При увеличении концентрации Cr(III), а также в присутствии других продуктов, образующихся в результате ЭПО (рис. 4(б), табл. 1) наблюдается практически 100% задержание хрома на мембранных с НММП 1 и 10 кДа. Таким образом, показано, что форма нахождения зависит от концентрации металлов и pH раствора [15, 20].

Как показывают экспериментальные данные по задержанию Cr(III) на мембранных *Millipore* 1 кДа, РЦ-10 и осаждению при центрифугировании, на степень задержания (R) влияет форма нахождения радионуклида в растворе и эксплуатационные характеристики мембранны. В свою очередь размер частиц зависит от концентрации хрома и pH раствора [15, 20].

С учетом того, что задержание Cr(III) при ультрафильтрации наиболее существенно увеличивается при pH 6–8 (рис. 2), дальнейшие исследования проводились в данном интервале pH.

Экспериментальные данные по задержанию $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ различными мембранными в зависимости от pH отработанного электролита представлены на

рис. 5. Как видно из полученных данных, на задержание радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ влияют следующие факторы: размер пор мембранны, который может быть охарактеризован показателем НММП, и характеристики материала, из которого изготовлена мембра.

Наиболее заметное различие в задержании $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ мембранными наблюдается при pH 6. Так, для мембранны из регенерированной целлюлозы РЦ-10 и РЦ-50, изготовленных из одинакового материала, но имеющих разный НММП, задержание $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ отличается в несколько раз: $R_{\text{РЦ}-10} = 32.5\%$, $R_{\text{РЦ}-50} = 6.7\%$. С другой стороны, для мембранны с одинаковым НММП, но изготовленных из разных полимеров, например, в случае мембранны РЦ-50 и ПЭС-50, также заметно различие в задержании $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ при pH 6: $R_{\text{ПЭС}} = 12.2\%$, $R_{\text{РЦ}-50} = 6.7\%$. При повышении pH раствора до 8 различия нивелируются и коэффициент задержания составляет 94.3–96.0% независимо от НММП мембранны.

Данные, представленные на рис. 6, показывают зависимость удельной производительности мембранны от pH раствора электролита после выхода мембранны на стационарный режим (на 30-й минуте фильтрации).

Из полученных данных видно, что мембра ПЭС имеет наименьшую производительность в сравнении с другими мембранными. Наблюданная картина говорит о том, что гидролизные частицы хрома(III) хорошо задерживаются материалом мембранны (гидрофилизованный полимерэфирсульфон), возможно, в результате адсорбции

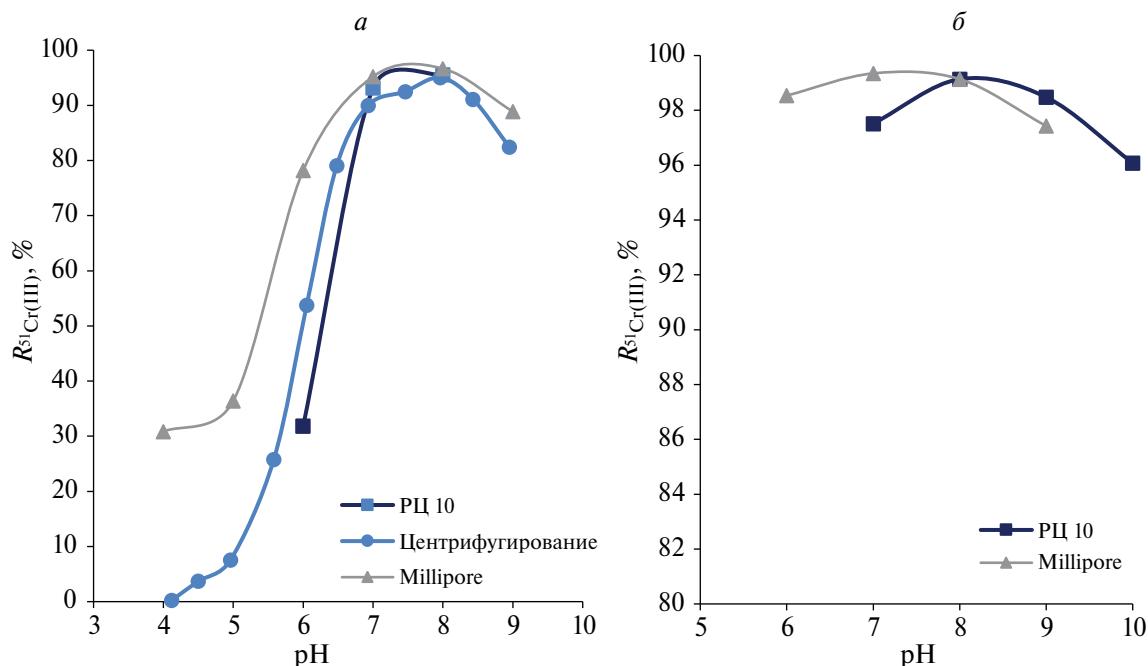


Рис. 4. Задержание $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ на мембранных и осаждение при центрифугировании Cr(III) в растворе: № 1 (а) и № 3 (б). Концентрация, $^{51}\text{Cr}(\text{III}) \sim 10^{-13}$ моль/дм³: (а); Cr(III) – $4.3 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (б).

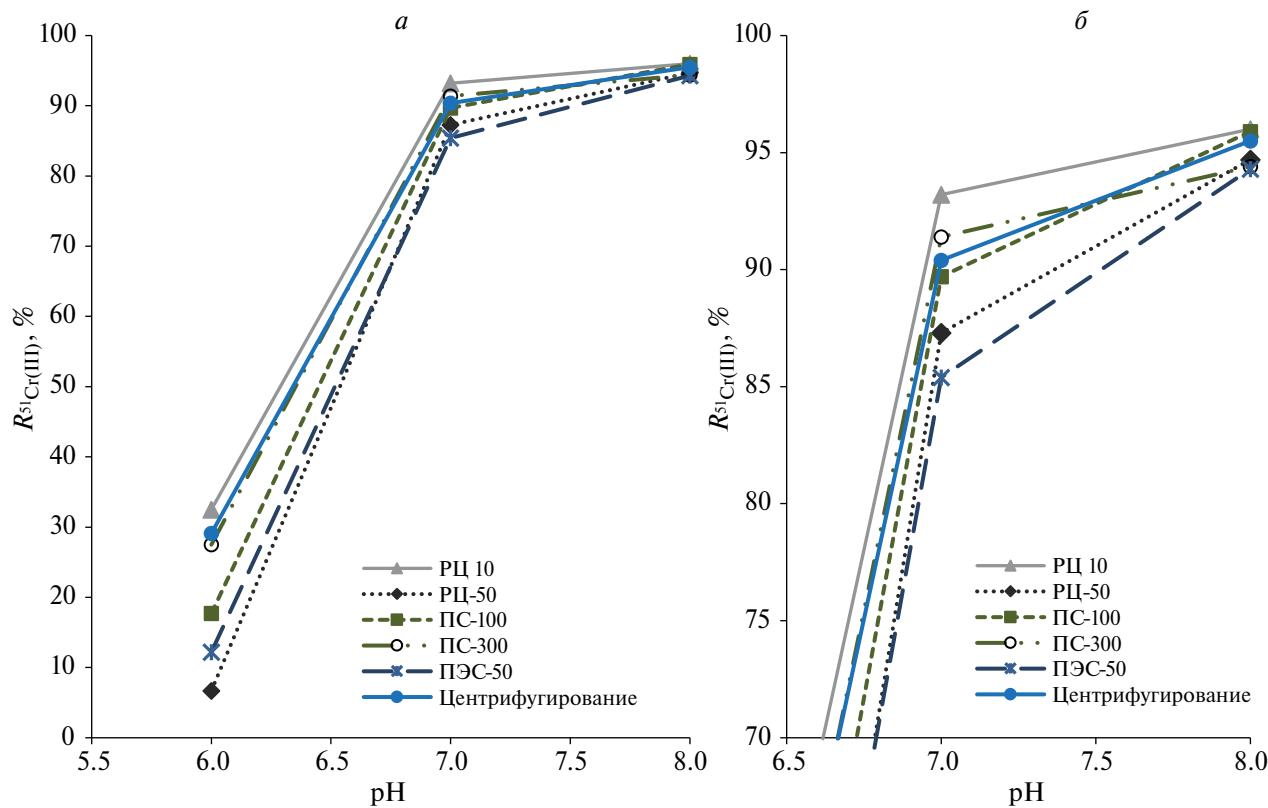


Рис. 5. Задержание $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ на различных мембранах (РЦ-10, РЦ-50, ПС-100, ПС-300 и ПЭС-50) и при центрифугировании в зависимости от рН раствора № 1, концентрация $^{51}\text{Cr}(\text{III}) \sim 10^{-13}$ моль/дм³.

растворенного вещества на поверхности и в порах мембранны. Это приводит к блокировке больших

неселективных пор и переводу их в селективные (т.е. к увеличению задерживающей способности), а также к блокированию (мостичному перекрыванию) селективных пор (т.е. к снижению проницаемости мембранны).

Данные по влиянию времени термостатирования растворов на задержание радионуклидов $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ при ультрафильтрации приведены на рис. 7.

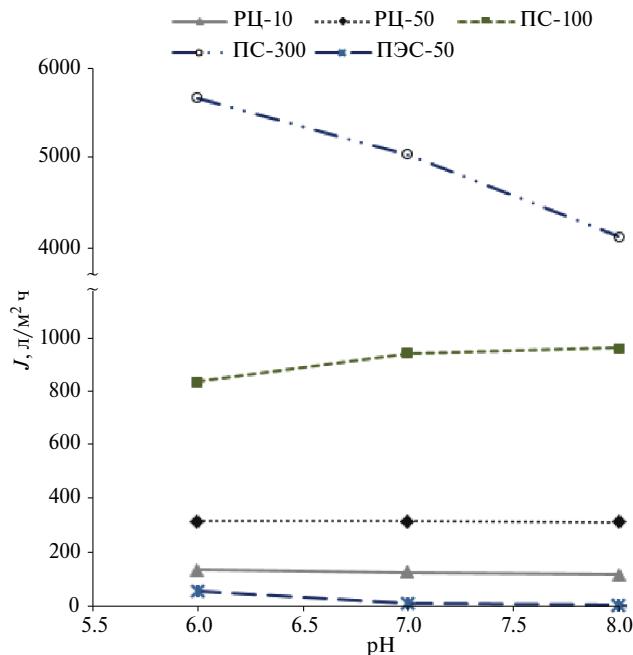


Рис. 6. Зависимость удельной производительности мембран от величины рН раствора № 1, концентрация $^{51}\text{Cr}(\text{III}) \sim 10^{-13}$ моль/дм³.

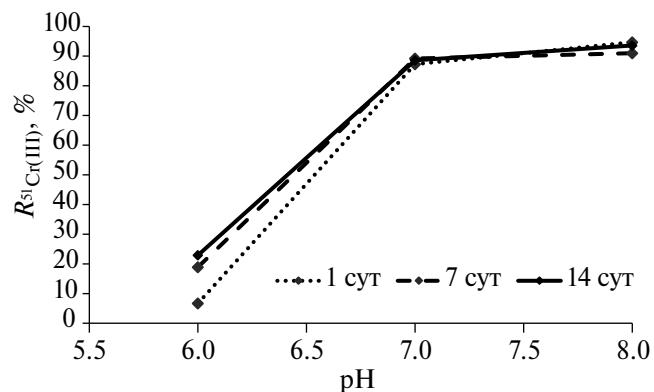


Рис. 7. Зависимость задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ на мемbrane РЦ-50 от величины рН растворов электролита 8%-ного $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при различном времени термостатирования: раствор 1, концентрация $^{51}\text{Cr}(\text{III}) \sim 10^{-13}$ моль/дм³.

Представленные данные показывают, что задержание $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ на мемbrane возрастает при увеличении времени термостатирования раствора, что может быть обусловлено медленным достижением гидролитического равновесия $\text{Cr}(\text{III})$. Это связано с тем, что в интервале pH 4.0–4.5 (рис. 2) начинается процесс гидролиза хрома(III), а далее с ростом pH в результате протекания реакций гидролиза в системе очень медленно устанавливается гидролитическое равновесие $p\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + q\text{H}_2\text{O} \text{Cr}_p(\text{OH})_q^{(3p-q)+} + q\text{H}^+ + b\text{pH}_2\text{O}$ [15], в результате которого образуются крупные полиядерные гидроксокомплексы хрома(III), которые эффективно задерживаются мембраной. Наиболее это выражено при pH = 6, а при повышении pH до 7–8 время термостатирования на коэффициент задержания практически не влияет. Схожие результаты также были зарегистрированы авторами работы [23]. На примере 0.9 mM растворов Fe^{3+} авторы изучали влияние pH среды на транспортные свойства керамических мембран с НММП 5 кДа. Было показано, что независимо от трансмембранныго давления, в диапазоне pH 2–4 регистрировались минимальные значения коэффициентов задержания железа, а образование гидроксокомплексов свойственно для pH = 4–9. При этом для данной системы (в отличие от $^{51}\text{Cr}(\text{III})$) регистрировалось снижение значений коэффициента задержания железа и при pH ≥ 12, что хорошо объясняется амфотерной природой Fe^{3+} . Склонность к образованию гидроксокомплексов при определенном диапазоне pH также свойственна и для солей Al^{3+} [24], а также ряда других тяжелых металлов [25, 26]. Приведенные результаты исследования показывают возможность использования ультрафильтрации для очистки жидких радиоактивных отходов, образующихся в результате электролитно-плазменной дезактивации коррозионностойких сплавов, применяемых на объектах использования атомной энергии. Это позволит значительно сократить затраты не только на обращение с жидкими радиоактивными отходами, но и на стоимость дезактивации оборудования в результате повторного использования электролита после его очистки и корректировки состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована возможность выделения радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ из растворов, моделирующих жидкие радиоактивные отходы дезактивации изделий методом электролитно-плазменной обработки. Для этой цели использовали ультрафильтрационные мембранны, изготовленные из полисульфона (ПС-100 и ПС-300), полизифирсульфона (ПЭС-50) и регенерированной целлюлозы (РЦ-10 и РЦ-50), производства ИФОХ НАН Беларуси. Установлены зависимости производительности мембран

и коэффициента задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ от pH растворов, а также времени термостатирования. Установлено, что при pH 8 использование метода ультрафильтрации позволяет осуществить эффективную очистку водных растворов от радионуклида $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ – коэффициент задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ составляет 94.3–96.0% независимо от НММП и материала мембраны. Наблюдаемая закономерность объясняется тем, что в интервале pH 7–8 в 8%-ном растворе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ радионуклид $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ находится в форме полиядерных гидроксокомплексов, которые эффективно задерживаются ультрафильтрационными мембранами и осаждаются при центрифугировании. На примере использования мембранны РЦ-50 показано, что увеличение времени термостатирования растворов перед мембранным разделением в диапазоне pH 6–7 также приводит к существенному увеличению задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ вследствие медленной перестройки гидроксоформ металла-иона с увеличением содержания псевдоколлоидов или полиядерных гидроксокомплексов. Так, при pH = 6 коэффициент задержания $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ увеличивается с 6.7 до 22.9% и с 87.3 до 89.2% при pH = 7.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственной программы научных исследований “Энергетические и ядерные процессы и технологии” на 2021–2025 годы, задание 3.1.02 “Физико-химические аспекты обращения с радиоактивными отходами различных классов и отработавшим ядерным топливом”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nagula P.R., Tretinnikov D.L., Kalenchukova O.V. // J. Int. Sci. Publications: Materials, Methods & Technologies, 2015. V. 9. P. 227–236.
2. Каленчукова, О.В., Нагула П.К., Третинников Д.Л. // Весці НАН Беларусі. Сер. физ.-техн. наукаў, 2016. № 3. С. 46–52.
3. Рябчиков Б.Е. // Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДeLi принт, 2008. С. 516.
4. Милютин В.В., Каптаков В.О., Некрасова Н.А. // Радиохимия, 2016. Т. 58. № 6. С. 552–555.
5. Al-Rashdi B.A.M., Johnson D.J., Hilal N. // Desalination, 2013. V. 315. P. 2–17.
6. Мясоедов Б.Ф. // Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов: сб. трудов. М.: Наука, 1989. С. 312.

7. Ершов Б.Г., Гелис В.М., Милютин В.В., Трусов Л., Федотов В. П., Пристинский Ю. Е. // Вопр. радиац. Безопасности, 2009. № 4. С. 28–38.
8. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Каптаков В.О. // Радиохимия, 2016. Т. 58, № 1. С. 30–33.
9. Каптаков В.О., Милютин В.В., Некрасова Н.А. // Радиохимия, 2019. Т. 61, № 2. С. 152–155.
10. Pérez-González A., Ibáñez R., Gómez P., Urtiaga A.M., Ortiz I., Irabien J.A. // J. Membr. Sci., 2015. V. 473. P. 16–27.
11. Давыдов Ю.П., Давыдов Д.Ю. // Формы нахождения металло-ионов (радионуклидов) в растворе. Минск: Беларусь. Навука, 2011. С. 301.
12. Милютин В.В., Козлов П.В., Некрасова Н.А. // Современные методы переработки жидких радиоактивных отходов: учеб. пособие ОТИ НИЯУ МИФИ. 2-е изд. Озёрск, 2021. С. 172.
13. Старик И.Е. // Основы радиохимии. Л.: Наука, 1969. С. 647.
14. Baes C.F., Mesmer R.S. // The Hydrolysis of Cations. New York, London, Sydney, Toronto : John Wiley & Sons, 1976. P. 490.
15. Давыдов Ю.П., Вороник Н.И., Титов А.С. // Радиохимия, 2006. Т. 48. № 4. С. 327–330.
16. Руководство к практическим занятиям по радиохимии, под ред. А.Н. Несмеянова. М.: Химия, 1968. С. 699.
17. Schäfer A. I., Mauch R., Waite T. D., Fane A. G. // Environ. Sci. Technol., 2002. V. 36. P. 2572–2580.
18. Tian K., Xu X., Zhu J., Cao S., Yin Z., Li F., Yang W. // Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024. C. 114718.
19. Gohari R.J., Lau W.J., Matsuura T., Halakoo E., Ismail A.F. // Separation and Purification Technology, 2013. V. 120. P. 59–68.
20. Davydov D., Titov A., Torapava N. // Journal of Molecular Liquids, 2007. № 131–132. P. 168–172.
21. Кладицкая К.Б., Заяц А.К., Кублановский В.С. // Ж. физ. Химии, 1974. Т. 48. № 12. С. 3034–3036.
22. Mamah S.C., Goh P.S., Ismail A.F. // Particle Separation Techniques. Elsevier, 2022. P. 117–154.
23. Bernata X., Fortuny A., Stüber F., Bengoa C., Fabregat A., Font J. // Desalination, 2008. V. 221(1–3). P. 413–418.
24. Parthasarathy N., Buffle J. // Water Research, 1985. V. 19(1). P. 25–36.
25. Korus I., Bodzek M., Loska K. // Separation and Purification Technology, 1999. V. 17(2). P. 111–116.
26. Petrov S., Nenov V. // Desalination, 2004. V. 162. P. 201–209.

Treatment of Electrolyte-Plasma Polishing Spent Decontamination Solution from Cr(III) Radionuclides Using Ultrafiltration Membranes

**V. V. Torapava¹, A. M. Zaruba¹, D. A. Kazimirsky¹, A. V. Radkevich¹, P. K. Nahula¹,
A. V. Bilyukevich², T. A. Hliavitskaya^{2, *}**

¹*Joint Institute for Power and Nuclear Research – Sosny, National Academy of Sciences of Belarus*

²*Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Science of Belarus 13 Surganova street, Minsk 220072, Belarus*

**e-mail: thliavitskaya@gmail.com*

This paper presents the results of using ultrafiltration for cleaning solutions, which simulate liquid radioactive wastes – spent decontamination solutions of electrolytic-plasma treatment, from chromium(III) radionuclides ^{51}Cr (III). The transport properties of ultrafiltration membranes prepared from hydrophilized polysulfone, polyethersulfone and regenerated cellulose with different cut off was determined. The dependences of membrane permeability and ^{51}Cr (III) rejection coefficient on the pH of solutions and thermostating time was established. It was shown that in 8% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ solution at pH 7–8, the radionuclide ^{51}Cr (III) formed polynuclear hydroxocomplexes, which were retained by ultrafiltration membranes and precipitated during centrifugation. The most effective membrane material was regenerated cellulose with cut off 10 kDa. This membrane retained approximately 97% of ^{51}Cr (III) at pH 8. It was shown that increasing the time of thermostating solutions before membrane separation leads to an increase in the retention of ^{51}Cr (III) due to a deeper hydrolysis process with the formation of polynuclear hydroxocomplexes.

Keywords: radionuclides, forms of presence, ultrafiltration, membranes, centrifugation, ion exchange, ultrafiltration, electrolyte-plasma deactivation, liquid radioactive waste