

**МІНІСТЕРСТВО ЗАХИСТУ ДОВКІЛЛЯ  
ТА ПРИРОДНИХ РЕСУРСІВ УКРАЇНИ  
ДЕРЖАВНА ЕКОЛОГІЧНА АКАДЕМІЯ  
ПІСЛЯДИПЛОМНОЇ ОСВІТИ ТА УПРАВЛІННЯ**

**Ярошенко Костянтин Костянтинович**



УДК 621.039.73

**ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА ПРОЦЕСІВ  
ВИЛУЧЕННЯ РАДІОНУКЛІДІВ  
З РІДКИХ РАДІОАКТИВНИХ ВІДХОДІВ  
ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ СОРБЕНТАМИ**

Спеціальність 21.06.01 – екологічна безпека

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана у відділі радіогеохімії Державної установи «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України».

**Науковий керівник:** доктор геолого-мінералогічних наук, професор

**Бондаренко Герман Миколайович**

Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», головний науковий співробітник відділу радіогеохімії, м. Київ.

**Офіційні опоненти:** доктор фізико-математичних наук, професор

**Ващенко Володимир Миколайович**

Національний авіаційний університет,  
завідувач науково-дослідної лабораторії аероекології, м. Київ.

доктор технічних наук, професор

**Родіонов Валерій Євгенович**

Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», головний науковий співробітник відділу ядерно-фізичних технологій, м. Київ.

Захист відбудеться «24» лютого 2021 року о 13 год. 00 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.880.01 Державної екологічної академії післядипломної освіти та управління за адресою: 03035, м. Київ, вул. Митрополита Василя Липківського, 35, корп. 2.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Державної екологічної академії післядипломної освіти та управління за адресою: 03035, м. Київ, вул. Митрополита Василя Липківського, 35, корп. 2.

Автореферат розісланий «22» січня 2021 року.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради Д 26.880.01  
кандидат технічних наук



Т.Г. Іващенко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Нині в Україні накопичено більше 20000 м<sup>3</sup> рідких радіоактивних відходів (РРВ), які зберігаються у сховищах тимчасового типу, що є значною проблемою екологічної безпеки. Атомні електростанції (АЕС) – найбільші виробники РРВ (до 95% їх поточного утворення). Середнє питоме утворення РРВ становить 35,1 м<sup>3</sup> на 1 млрд. кВт·г згенерованої електроенергії. У цілому спостерігається високий ступінь заповнення сховищ РРВ (до 76%). Гострою проблемою є зберігання сольового плаву в сховищах АЕС. Принципових рішень про подальше поводження із зазначеними відходами не прийнято і не створено інфраструктури для поводження з ними. Безпечне поводження з такими відходами є важливою складовою загальної системи забезпечення безпеки під час використання ядерної енергії. Найважливішими складовими проблеми є: недосконалість системи поводження з РРВ; незавершеність процесу здійснення організаційних заходів щодо поводження з РРВ; недосконалість механізму фінансування. Нехтування зазначеними проблемами є джерелом: існування не виправданих ризиків шкідливого впливу іонізуючого випромінювання на людину і довкілля; потенційного підвищення радіаційних ризиків у майбутньому; ризиків для стійкого розвитку суспільства, пов'язаних з перекладенням економічного тягаря поводження з РРВ на майбутні покоління.

Схема з використанням сорбційного вилучення радіонуклідів для переробки РРВ АЕС вважається перспективною. На основних етапах дезактивації РРВ доцільно використовувати дешеві та доступні природні та модифіковані сорбенти – алюмосилікати: бентоніти та цеоліти. Проте основною проблемою використання селективних сорбентів є неможливість забезпечити глибоке очищення РРВ, зокрема, вилучення <sup>60</sup>Со і <sup>54</sup>Mn. Ці радіонукліди перебувають у формі органічних комплексів з етилендіамінтетраацетатом (ЕДТА) і щавлевою кислотою, що використовуються для дезактивації устаткування, приміщень АЕС, спецодягу тощо. Для усунення чинників, які знижують ефективність сорбційного вилучення цих радіонуклідів, необхідно провести деструкцію їхніх органічних комплексів. Для цього доцільно використовувати метод озонування розчинів, оскільки озон має достатню здатність до руйнування комплексів та не несе вторинного реагентного забруднення РРВ.

У зв'язку з цим, важливим науково-практичним завданням є розробка наукових засад екологічно безпечних та ефективних сорбційних методів поводження з РРВ, що утворюються в результаті діяльності АЕС.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційна робота виконувалась відповідно до статутних завдань Державної установи «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України» за бюджетними темами: № ДР 0106U000133 «Геохімія техногенних радіонуклідів та мікроелементів природно-антропогенних екосистем» (2005 - 2010 рр.); № ДР 0111U000206 «Геохімія радіонуклідів у природно-техногенних екосистемах» (2011 - 2015 рр.); № ДР 0116U000161 «Розробка наукових та технологічних засад створення бар'єрних матеріалів для захисту навколишнього природного середовища від впливу сховищ зберігання і захоронення РАВ» (2016 - 2020 рр.) та договором № К-10-60 «Розробка оптимальної методики іон-селективного вилучення радіонуклідів з РРВ» (2010 р.).

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є визначення оптимальних умов екологічно безпечного сорбційного вилучення радіонуклідів ( $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ) з модельних розчинів трапних вод АЕС. Для досягнення мети були поставлені наступні завдання:

1. Проаналізувати сучасні підходи до вирішення проблеми екологічної безпеки процесів дезактивації РРВ.
2. Визначити умови екологічно безпечної деструкції органічних компонентів РРВ: ЕДТА, щавлевої кислоти і синтетичних поверхнево-активних речовин (СПАР).
3. Дослідити кінетику сорбції радіонуклідів  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{2+}$  природними та модифікованими сорбентами: бентонітами, цеолітами та палигорськітом з модельних розчинів РРВ АЕС.
4. Визначити методом послідовного вилуговування фізико-хімічні форми знаходження радіонуклідів, характер та міцність їх фіксації природними та модифікованими сорбентами.
5. Встановити найбільш ефективні та екологічно безпечні сорбенти для вилучення радіонуклідів з розчинів трапних вод АЕС.
6. Провести математичне моделювання кінетики сорбції радіонуклідів встановленими найбільш ефективними сорбентами та визначити найбільш адекватні моделі.
7. Запропонувати концептуальну блок-схему екологічно безпечних процесів дезактивації трапних вод АЕС.

**Об'єкт дослідження.** Екологічна безпека процесів; дезактивація рідких радіоактивних відходів АЕС; природні та модифіковані сорбенти (бентоніти, цеоліти, палигорськіт); органічні компоненти РРВ (ЕДТА, щавлева кислота, СПАР).

**Предмет дослідження.** Динаміка деструкції органічних компонентів трапних вод АЕС; кінетика сорбції  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  і  $^{54}\text{Mn}$  природними та модифікованими сорбентами; фізико-хімічні форми знаходження сорбованих  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$  і  $^{54}\text{Mn}$  на природних та модифікованих сорбентах.

**Методи дослідження.** У дисертаційній роботі використовували такі методи:  $\beta$ -спектрометрія; атомно-абсорбційна спектроскопія; біхроматний метод визначення хімічного споживання кисню (ХСК); метод послідовного вилуговування радіонуклідів; потенціометрія; скануюча електронна мікроскопія; порошкова рентгенівська дифрактометрія; дериватографія; інфрачервона спектроскопія.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Уперше досліджено динаміку деструкції ЕДТА, щавлевої кислоти, СПАР озоном за умов багатокомпонентних модельних розчинів трапних вод АЕС, оцінено ефективність сорбції основних дозоутворюючих радіонуклідів з модельних розчинів природними та модифікованими сорбентами, визначено характер та міцність їх зв'язку з сорбентами.

Наукова новизна результатів визначена наступними науковими положеннями:

1. Вперше встановлено, що для найбільш ефективної деструкції органічних компонентів РРВ (ЕДТА, щавлева кислота та СПАР) озоном необхідне постійне підтримування значень рН у сильно лужному діапазоні (11 - 12 од.) шляхом безперервного підлогування, а сам процес деструкції відбувається в два етапи: швидкий та повільний.

2. Вперше визначено, що за всіма дослідженими параметрами (ступінь сорбції, швидкість встановлення сорбційної рівноваги, переважання міцно фіксованих форм сорбції – кислоторозчинної та залишкової) найефективнішим серед досліджених сорбентів щодо  $^{90}\text{Sr}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  та  $\text{Mn}^{2+}$  є Na-модифікований бентоніт Черкаського родовища ПБА-20 при сорбції з модельних розчинів. Встановлено, що найбільш



ефективним сорбентом щодо  $^{137}\text{Cs}$  є лужно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища.

3. Вперше показано, що в умовах модельних розчинів із збільшенням ступеню сорбції досліджуваних радіонуклідів зростає відносна частка міцно фіксованих форм сорбції (кислоторозчинної та залишкової) і зменшується частка іонообмінної форми сорбції. Тобто найефективніші сорбенти міцніше фіксують радіонукліди. Визначено, що частка водорозчинної форми сорбції радіонуклідів усіма досліджуваними сорбентами є мінімальною.

4. Вперше оцінено адекватність математичних моделей кінетики сорбції  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  найефективнішими сорбентами (бентоніт ПБА-20 та лужно-модифікований цеоліт) за сукупністю параметрів адекватності (МАРЕ, МРЕ,  $R^2$ ,  $R^2_{\text{adj}}$ ,  $\chi^2$ , F, ВІС, АІС) та визначено, що найбільш адекватною та універсальною моделлю серед представлених є модель кінетики складних хімічних процесів.

**Обґрунтованість і достовірність отриманих результатів.** Підтверджується застосуванням класичних аналітичних методів та методик:  $\beta$ -спектрометричний метод визначення активності радіонуклідів; метод оптичної спектроскопії; атомно-абсорбційної спектроскопії; порошкової рентгенівської дифрактометрії; потенціометрії; дериватографічний метод; метод інфрачервоної спектроскопії та ін.

**Наукове значення роботи.** Наукові положення, сформульовані в процесі виконання роботи, можна застосувати для розробки нової, екологічно безпечної схеми переробки РРВ.

**Практичне значення отриманих результатів.** Отримані дані можна використати для розробки стратегічних аспектів екологічної безпеки поводження з РРВ АЕС, зменшення об'єму відходів, переведення їх в екологічно безпечний стан, придатний до безпечного довгострокового зберігання та захоронення.

У процесі роботи було впроваджено результати НДР у народному господарстві, що підтверджено відповідними актами впровадження (11 актів):

- ✓ 1 акт впровадження на ДП «Бар'єр» від 12 вересня 2014 року;
- ✓ 4 акти впровадження на Смолінській шахті ДП «Східний ГЗК», Кіровоградська область, Маловисківський район, с.м.т. Смоліне (2017 - 2018 рр.);
- ✓ 3 акти впровадження на Новокосятинівській шахті ДП «Східний ГЗК», Кіровоградська область, Маловисківський район, с. Олексіївка (2017 - 2018 рр.);
- ✓ 3 акти впровадження на Сафонівському урановому родовищі, ТОВ «Атомні енергетичні системи України», Миколаївська обл., Казанківський р-н, с. Миколаївка (2018 - 2019 рр.).

**Особистий внесок здобувача.** Безпосередня участь у постановці завдань дослідження у відповідності до визначеної мети; розробка плану виконання усіх експериментальних досліджень; приготування модельних розчинів РРВ; проведення підготовки та виконання експериментів з дослідження деструкції органічних компонентів РРВ; проведення лабораторної модифікації цеоліту Сокирницького родовища; проведення підготовки та виконання експериментів з дослідження сорбції радіонуклідів природними та модифікованими сорбентами; адаптація радіохімічної методики та виконання послідовного виділення мобільних форм радіонуклідів, сорбованих на природних та модифікованих сорбентах; обробка результатів рентгенографічного фазового аналізу зразків природних сорбентів;

підготовка лічильних форм  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  для вимірювання радіоактивності; проведення вимірювань радіоактивності  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  в усіх розчинах після сорбції; статистична обробка експериментальних результатів; аналіз, інтерпретація та узагальнення усіх одержаних даних; розробка методики визначення активності радіонуклідів за результатами бета-спектрометрії (акт впровадження ДП «Бар'єр» від 12.09.2014 р.).

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дослідження доповідалися на наступних конференціях: Всеукраїнська молодіжна конф.-школа «Сучасні проблеми геологічних наук» (м. Київ, Україна, 2010 р.); XIII міжнар. наук.-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2010 р.); XIV міжнар. наук.-практ. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Екологія. Людина. Суспільство» (м. Київ, Україна, 2011 р.); II міжнар. наук. конф. студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та хімічні технології 2011» (м. Львів, Україна, 2011 р.); VII Всеукраїнська наук.-практ. конф. «Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України» (м. Запоріжжя, Україна, 2011 р.); III міжнар. конф. «Хімічна і радіаційна безпека: проблеми і рішення», (м. Київ, Україна, 2015 р.); IV міжнар. конф. «Хімічна і радіаційна безпека: проблеми і рішення» (м. Київ, Україна, 2019 р.); XV міжнар. наук.-практ. конф. «ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА: проблеми і шляхи вирішення» (м. Харків, Україна, 2019 р.); XIV Intern. Sc. Conf. “Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment” (м. Київ, Україна, 2020 р.).

**Публікації.** Основні положення дисертації опубліковані у 17 наукових роботах, серед яких дев'ять статей у наукових фахових виданнях (усі статті опубліковані у виданнях України, які включені до міжнародної наукометричної бази «РИНЦ»), одна стаття опублікована у виданні України, яке включено до міжнародної наукометричної бази «SCOPUS», три – у матеріалах науково-практичних конференцій, чотири – тези доповідей.

**Структура дисертації.** Дисертація складається зі вступу, 5 розділів та висновків до них, висновків, списку використаних джерел та 6 додатків. Основний обсяг роботи становить 149 сторінок машинописного тексту, ілюстрований 18 таблицями і 33 рисунками. Список використаних джерел містить 151 найменування.

Автор висловлює глибоку *подяку* за наукові та практичні консультації та цінні зауваження науковому керівнику роботи д-ру геол.-мін. наук, проф. Г.М. Бондаренку, директору ДУ «ІГНС НАН України», чл.-кор. НАН України, д-ру техн. наук Забулонову Ю.Л., д-ру геол. наук Шабаліну Б.Г., канд. геол. наук Колябіній І.Л., канд. геол. наук Кононенко Л.В., канд. геол. наук. Марініч О.В., за аналітичні дані (атомно-абсорбційна спектрометрія), отримані під час виконання досліджень – наук. співроб. Кузенко С.В.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертаційної роботи, її зв'язок із науковими програмами; сформульовано мету і задачі дослідження; визначено методи, об'єкт і предмет дослідження, наукову новизну та практичне значення одержаних результатів; наведено дані щодо публікацій, апробації результатів дослідження, структури та об'єму дисертації; зазначено особистий внесок автора.

У першому розділі «Сучасний стан вивченості проблеми екологічної безпеки вилучення радіонуклідів з РРВ» проаналізовано наукову літературу та стан розвитку досліджень проблем екологічної безпеки поводження з РРВ АЕС та обґрунтовано необхідність вилучення радіонуклідів з трапних вод АЕС сорбційним методом. У розділі наведено інформацію про походження та характеристику РРВ АЕС України, класифікацію рідких відходів за ознаками, на основі яких у подальшому обирають технологію їх дезактивації. Описано екологічну безпеку операцій поводження з РРВ на атомних станціях. Наведено огляд та аналіз існуючих методів дезактивації цих відходів: реагентна коагуляція; електрокоагуляція; проста фільтрація; ультрафільтрація; зворотній осмос; електродіаліз; сорбція; іонний обмін; упарювання; окиснення.

Зазначено, що проблему дезактивації РРВ досліджували науковці: Нікіфоров А.С., Куліченко В.В., Жихарев М.І., Кришев І.І., Фесенко С.В., Санжарова Н.І., Гончарук В.В., Корнилович Б.Ю., Лукачина В.В., Носовский А.В., Алексєєва З.М., Борозенець Г.П., Borai E.H., Hilal M.A., Attallah M.F., Shehata F.A., Лисиченко Г.В., Забулонов Ю.Л., Бондаренко Г.М., Кононенко Л.В., Шабалін Б.Г., Колябіна І.Л., Ольховик Ю.О., Андронов О.Б. та багато інших.

Випаровування – єдиний метод, який нині застосовується на вітчизняних АЕС, що дозволяє зменшити об'єми радіоактивно забруднених вод, однак, внаслідок перетворення цих вод на сольовий плав, спричиняє значні ускладнення для подальшої переробки і дезактивації, а продукти такої переробки не відповідають критеріям приймання на довгострокове зберігання та захоронення. Переробка РРВ надзвичайно складний та багатостадійний процес, пов'язаний з високими капітальними та експлуатаційними витратами. Обґрунтовано використання комбінації методів окиснення органічних компонентів озоном та сорбційного вилучення радіонуклідів з трапних вод природними та модифікованими сорбентами. Обґрунтовано перспективність використання цих методів для дезактивації трапних вод АЕС.

Показано, що в Україні проблема дезактивації трапних вод АЕС дотепер практично не вирішена.

У другому розділі «Об'єкти та методи досліджень» наведено характеристику досліджуваних об'єктів, склад модельного розчину, що використовувався у роботі для імітації трапних вод АЕС (табл. 1), приведено перелік використаних сорбентів, їх хімічний та мінеральний склад. Описані методи досліджень, які застосовували в роботі:  $\beta$ -спектрометрія, атомно-абсорбційна спектроскопія, потенціометрія, визначення хімічного споживання кисню (ХСК) та методика послідовного вилуговування радіонуклідів.

**Таблиця 1. Склад вихідного модельного розчину РРВ**

Макро-компонент	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup> *	Мікро-компонент	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Радіонуклід	Активність, Бк/дм <sup>3</sup>
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	1500	Co <sup>2+</sup>	36,5	<sup>40</sup> K	550
Na <sup>+</sup>	4600	Mn <sup>2+</sup>	7	<sup>90</sup> Sr	32000
K <sup>+</sup>	1000	Sr <sup>2+</sup>	45	<sup>137</sup> Cs	34500
Cl <sup>-</sup>	3500	Cs <sup>+</sup>	36	pH розчину = 11,5	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1600	Ca <sup>2+</sup>	0,8		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4000	Fe <sup>3+</sup>	0,7		

\* - значення концентрацій отримані гравіметричним методом

У роботі використані такі природні та модифіковані сорбенти: природний та модифікований содою бентоніти, палигорськіт Черкаського родовища; бентоніт Горбківського родовища; чеський бентоніт «Black Hill»; чеський бентоніт «Rokle»; природний, лужно- та кислотнo-модифіковані цеоліти Сокирницького родовища.

В експериментах з дослідження деструкції органічних компонентів РРВ до модельного розчину (табл. 1) додавали органічні речовини таких концентрацій: ЕДТА – 100 мг/дм<sup>3</sup> (0,01N розчин); щавлеву кислоту – 40 мг/дм<sup>3</sup> (0,01N розчин); СПАР – 330 мг/дм<sup>3</sup>; фосфати – 120 мг/дм<sup>3</sup>. Озонування проводили за температури 60 °С.

В експериментах з дослідження сорбції нуклідів у статичних умовах використовували наважки сорбентів по 0,25 г, фракцію сорбентів до 0,1 мм, а співвідношення сорбент - розчин складало 1:100. В експериментах з дослідження сорбції нуклідів у динамічних умовах використовували наважки цеолітів по 10 г, фракція – 0,25 - 0,5 мм. Параметри сорбційної колонки: діаметр – 1 см; висота – 32 см; швидкість пропускання – 0,5 см<sup>3</sup>/хв; об'єм пропущеного розчину – 300 см<sup>3</sup>.

Кислотну модифікацію цеоліту Сокирницького родовища проводили в лабораторних умовах наступним чином: реагент – соляна кислота 20%, час обробки – 2 год в режимі кипіння зі зворотнім холодильником при співвідношенні фаз Т:Р = 1:2; лужна модифікація – реагент NaOH – 5,5 %, час активації – 2,75 год в режимі кипіння зі зворотнім холодильником при співвідношенні фаз Т:Р = 1:2.

У третьому розділі «Екологічна безпека процесів деструкції органічних компонентів РРВ озonom» наведено результати дослідження процесу деструкції озonom органічних комплексотворювачів (ЕДТА, щавлевої кислоти, СПАР), а також їх деструкцію в складі модельного розчину. При дослідженні деструкції окремих органічних складових РРВ використовували 0,01N розчини ЕДТА та щавлевої кислоти. Дослідження проводили з використанням інертного зернистого завантаження (скляні кульки), що дозволило збільшити площу поверхні контакту фаз і, як наслідок, ефективність деструкції органічних компонентів. Ступінь деструкції органічних речовин досліджували шляхом визначення ХСК біхроматним методом.

За опублікованими даними Б.Г. Єршова та П.А. Морозова (2006) оптимальна температура для деструктивної очистки води озonom становить приблизно 60 °С, а оптимальні величини рН знаходяться в лужному діапазоні.

Дослідження ефективності деструкції органічних речовин озonom (рис. 1) без підлогування показали, що в процесі обробки відбувається значне зниження величини рН: за дві години обробки 0,01N розчину ЕДТА величина рН знизилась з початкового значення 12,09 до кінцевого 4,67; при обробці 0,01N розчину щавлевої кислоти – від 11,40 до 8,18; модельного розчину – від 10,89 до 6,34.

Оскільки при деструкції органічних речовин озonom відбувається зниження величини рН розчину, що в результаті знижує ефективність деструкції, було проведено паралельні дослідження з підтриманням величини рН на вихідному рівні (11 - 12 од.) двома способами – періодичним та постійним підлогуванням.

При періодичному підлогуванні через кожні 20 хв ефективність деструкції збільшується в 1,5 - 2 рази. Максимальної ефективності деструкції було досягнуто при постійному підлогуванні з утриманням значення рН на рівні 11 - 12 од. За 2 год обробки озonom з постійним підлогуванням ефективність деструкції ЕДТА склала 86%, при періодичному підлогуванні – 73%, без підлогування – 58% (рис. 1а).

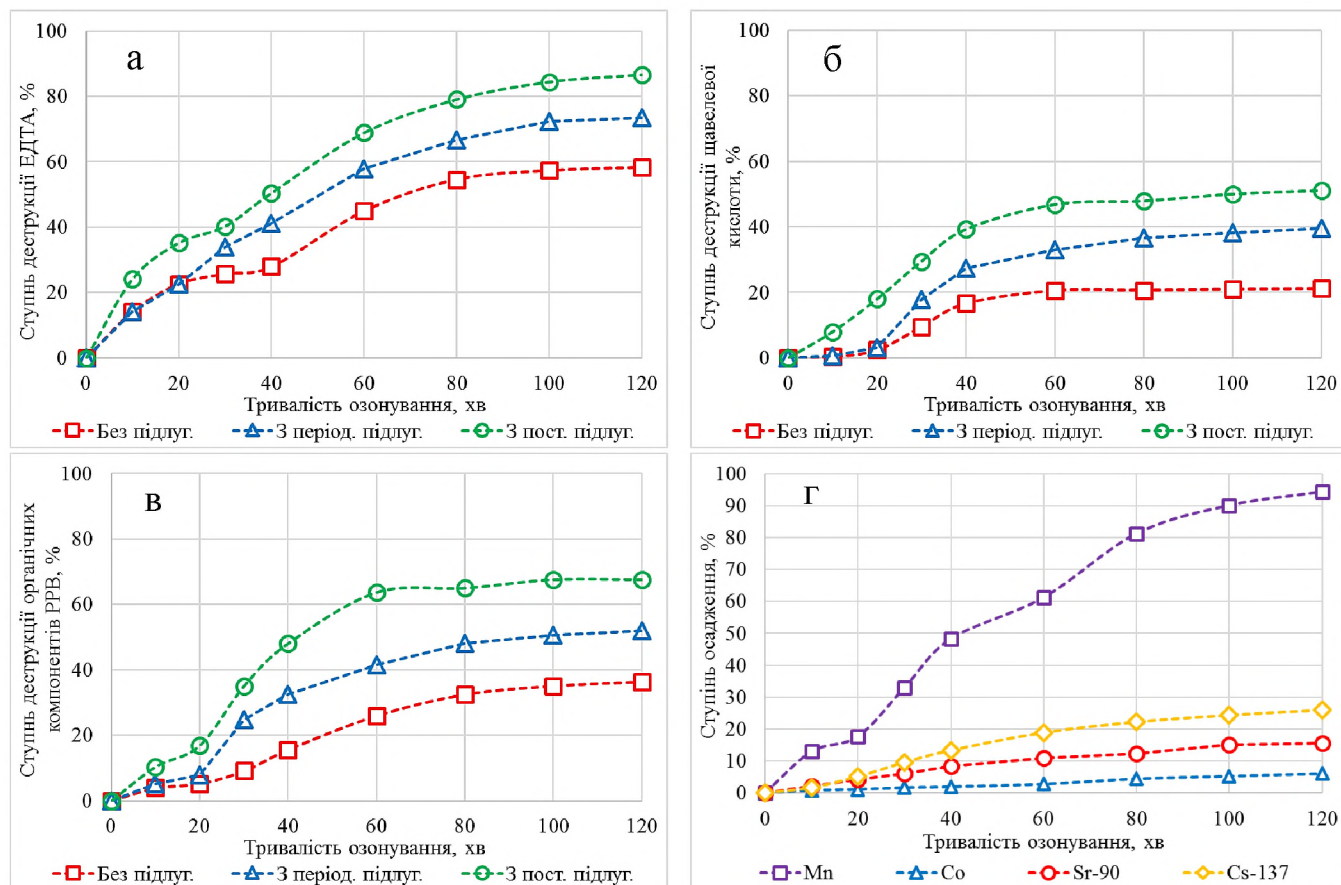


Рис. 1. Залежність ступеню деструкції від часу озонування ЕДТА (а), щавлевої кислоти (б), органічних компонентів модельного розчину РРВ (в) та залежність ступеню осадження радіонуклідів від часу озонування (г).

Ефективність деструкції щавлевої кислоти (рис. 1б) при постійному підлугуванні склала 51%, при періодичному підлугуванні – 39%, без підлугування – 21%. Для модельного розчину (рис. 1в) ефективність становила, відповідно, 67% – при постійному підлугуванні; 52% – при періодичному підлугуванні; 36% – без підлугування. Таким чином, деструкція озonom ЕДТА, як з підлугуванням, так і без, відбувається набагато ефективніше, ніж деструкція щавлевої кислоти.

Деструкція ЕДТА, щавлевої кислоти та органічних компонентів модельного розчину (рис. 1), як при підлугуванні, так і без, відбувається в два етапи: перший, більш швидкий, та другий, більш повільний. Перший етап закінчується, відповідно, для ЕДТА на 30-ту хвилину, для щавлевої кислоти – на 40-ву хвилину, для модельного розчину – на 20-ту хвилину озонування. Наявність двох етапів при деструкції озonom, вірогідно, обумовлена впливом  $\cdot\text{OH}$ -радикалів у цьому процесі. Швидкість їх витрати більша, ніж швидкість деструкції органічних речовин, тому зменшення швидкості деструкції на другому етапі пояснюється необхідністю накопичення цих радикалів. З іншого боку, наявність двох етапів, ймовірно, пов'язана з утворенням продуктів деструкції органічних речовин, що гірше піддаються подальшому розкладу. На першому етапі відбувається їх накопичення, тобто озон витрачається тільки на окиснення вихідних органічних речовин. На другому, коли продукти деструкції вже накопичені в значній кількості, озон витрачається як на руйнування вихідних органічних речовин, так і на окиснення проміжних продуктів. Також, дослідження

показали стабільність впливу підлугування на ступінь деструкції органічних компонентів, що практично не залежить від часу озонування, оскільки різниця між ступенем деструкції без підлугування та ступенем деструкції з підлугуванням практично однакова в усіх точках.

Отже, оптимальною умовою озонолітичної деструкції ЕДТА, щавлевої кислоти та органічної складової модельного розчину є утримання шляхом постійного підлугування рН розчину на рівні вихідних значень (11 - 12 од.) та тривалість озонування не менше двох годин.

У процесі обробки органічних речовин озonom утворюються осади гідроксидів та оксидів перехідних металів, на поверхні яких відбувається фіксація радіонуклідів за рахунок процесів співосадження та абсорбції. Досліджено зміну концентрації Со, Мп (рис. 2а) та активності  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  (рис. 2б) при обробці модельного розчину озonom. Визначено, що при озонуванні відбувається окиснення Мп з подальшим випадінням в осад  $\text{MnO}_2$ , за рахунок чого суттєво зменшується його концентрація (на 94,3%) в модельному розчині. За рахунок співосадження та абсорбції на утворених у процесі озонування оксидах та гідроксидах металів (у першу чергу Fe та Мп) зменшується активність  $^{137}\text{Cs}$  на 26%, а  $^{90}\text{Sr}$  – на 15,7%. Концентрація Со зменшується лише на 6% під час експерименту, що можна пояснити утворенням надзвичайно стійких розчинних комплексних сполук кобальту з ЕДТА та щавлевою кислотою.

У четвертому розділі «Екологічна безпека процесів сорбції радіонуклідів природними та модифікованими сорбентами з РРВ» наведено результати дослідження екологічної безпеки процесу сорбції радіонуклідів природними та модифікованими сорбентами: цеолітами, бентонітами, палигорськітом (9 сорбентів) та визначено форми їх знаходження. Дослідження проводили у статичних умовах з використанням модельного розчину. Проведено кислотну та лужну модифікацію цеоліту Сокирницького родовища в лабораторних умовах. Досліджено кінетику сорбції радіонуклідів природним та лужно-модифікованим цеолітами в динамічних умовах. Досліджено сорбцію радіонуклідів модифікованим бентонітом ПБА-20 та лужно-модифікованим цеолітом з модельного розчину, що містив органічні компоненти та попередньо був підданий озонуванню.

Результати дослідження сорбції Со та Мп (рис. 2) показали, що сорбційна рівновага при поглинанні даних елементів з модельного розчину РРВ як природними, так і модифікованими сорбентами встановлюється протягом однієї – семи діб.

Максимальний ступінь сорбції Со та Мп встановлено для Na-модифікованих бентонітів ПБА-20, Rokle та лужно-модифікованого цеоліту (> 98%). Час встановлення сорбційної рівноваги при сорбції як Со, так і Мп бентонітом ПБА-20 складає 1 добу, при сорбції бентонітом Rokle та лужно-модифікованим цеолітом – 4 доби. Сорбційна рівновага при сорбції обох металів кальцієвими бентонітами Черкаського родовища та Black Hill встановлюється через 7 діб від початку експерименту. Ступінь сорбції Со не перевищує 70%, а Мп – 40%. Низький ступінь сорбції Со встановлений на палигорськіті (до 30%), а Мп – на кислотномодифікованому цеоліті (до 20%). Найнижчі ступені сорбції Со та Мп визначені для природного цеоліту та бентоніту Горбківського родовища (< 15%). Таким чином, за ефективністю сорбції як Со, так і Мп (збільшення ступеня сорбції та зменшення часу встановлення рівноваги) розглянуті сорбенти можна розташувати в послідовності:



ПБА-20, Rokle, лужно-модифікований цеоліт > Black Hill, бентоніт Черкаського родовища > палигорськіт (для Co); кислотнo-модифікований цеоліт (для Mn) > бентоніт Горбківського родовища, природний цеоліт Сокирницького родовища.

Тобто, найбільш ефективними сорбентами щодо Co та Mn серед представлених зразків є Na-модифіковані сорбенти (ПБА-20, Rokle та лужно-модифікований цеоліт). Отже, модифікація природних сорбентів у разі підвищує ступінь сорбції Co та Mn.

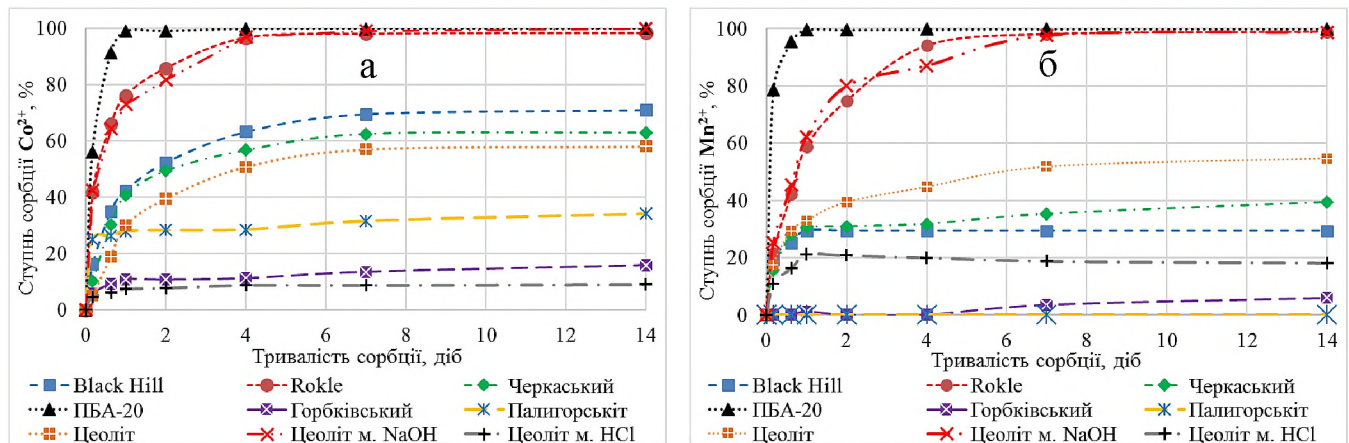


Рис. 2. Кінетика сорбції Co<sup>2+</sup> (а) та Mn<sup>2+</sup> (б) природними та модифікованими сорбентами

В процесі дослідження форм знаходження Co та Mn визначено, що найменша частка водорозчинної форми при сорбції як Co, так і Mn характерна для бентонітів Черкаського родовища, Black Hill, ПБА-20, Rokle та лужно-модифікованого цеоліту. Найбільшим вмістом іонообмінної форми Co характеризуються бентоніти ПБА-20, Rokle та лужно-модифікований цеоліт, а Mn – лужно-модифікований цеоліт; найбільш ефективні за кислотнорозчинною формою сорбції Co є бентоніти ПБА-20, Rokle та лужно-модифікований цеоліт, а Mn – лужно-модифікований цеоліт. Найбільша частка залишкової форми сорбції Co визначена для Na-модифікованих сорбентів: бентонітів ПБА-20 та Rokle, лужно-модифікованого цеоліту, а Mn – при сорбції бентонітами ПБА-20 та Rokle.

Встановлено, що для Na-модифікованих сорбентів (бентонітів ПБА-20, Rokle та лужно-модифікованого цеоліту) характерний високий ступінь сорбції з найбільшим вмістом міцно фіксованих Co та Mn – кислотнорозчинної та залишкової, а також високим вмістом іонообмінної форми. Для природних (Ca-форма) бентонітів Black Hill та Черкаського родовища характерний порівняно з Na-модифікованими значно нижчий ступінь сорбції з переважанням іонообмінної форми сорбції Co та Mn. Для інших досліджуваних сорбентів (бентоніт Горбківського родовища, палигорськіт, природний та кислотнo-модифікований цеоліт) характерні найнижчі ступені сорбції Co та Mn з високим вмістом водорозчинної та іонообмінної форм сорбції, низьким вмістом або відсутністю (для Mn) кислотнорозчинної та залишкової форм.

Результати дослідження сорбції <sup>90</sup>Sr та <sup>137</sup>Cs природними та модифікованими сорбентами (рис. 3) показали, що найбільш ефективним сорбентом щодо <sup>90</sup>Sr виявився Na-модифікований бентоніт ПБА-20 (максимальний ступінь сорбції – 85%), а щодо <sup>137</sup>Cs – природний та лужно-модифікований цеоліт (90 та 98,8% відповідно). Нижчий ступінь сорбції <sup>90</sup>Sr спостерігався в експериментах з природним, лужно-модифікованим цеолітом та бентонітом Rokle і коливався у межах 46 - 60%. Аналогічно, більш низький ступінь сорбції <sup>137</sup>Cs спостерігався при сорбції на



кислотно-модифікованому цеоліті, бентонітах ПБА-20 та Rokle, палигорськіті (82%, 69%, 65% та 66% відповідно). Найнижчий ступінь сорбції  $^{90}\text{Sr}$  був встановлений на бентонітах Black Hill, Черкаського та Горбківського родовищ, палигорськіті та кислотно-модифікованому цеоліті (14 - 23%);  $^{137}\text{Cs}$  – на природних бентонітах Черкаського, Горбківського родовищ та Black Hill (30 - 53%).

Час встановлення рівноваги при сорбції  $^{90}\text{Sr}$  досліджуваними сорбентами складає від  $2^x$  до  $14^{\text{ти}}$  днів. Рівновага при сорбції  $^{137}\text{Cs}$  встановлюється за 2 - 4 доби від початку експерименту практично для всіх досліджених сорбентів, окрім бентонітів Горбківського родовища та Rokle (до 7 діб). Зі збільшенням часу контакту сорбенту з розчином ступінь сорбції практично не змінювався.

Отже, за ефективністю сорбції  $^{90}\text{Sr}$  (збільшення ступеню сорбції та зменшення часу встановлення рівноваги) досліджені сорбенти можна розташувати у послідовності: бентоніт ПБА-20 > природний та лужно-модифікований цеоліт > бентоніт Rokle > бентоніти Black Hill, Черкаського та Горбківського родовищ, палигорськіті, кислотно-модифікований цеоліт;  $^{137}\text{Cs}$  – природний та лужно-модифікований цеоліт > кислотно-модифікований цеоліт > бентоніти ПБА-20 та Rokle, палигорськіті > бентоніти Black Hill та Черкаського родовища > бентоніт Горбківського родовища.

Таким чином, серед досліджуваних зразків найбільш ефективним сорбентом щодо  $^{90}\text{Sr}$  є промислово модифікований содою бентоніт ПБА-20, а щодо  $^{137}\text{Cs}$  – лужно-модифікований в лабораторних умовах цеоліт. Отже, модифікація природних сорбентів натрієм багатократно підвищує ступінь сорбції  $^{90}\text{Sr}$  та значно (на 20 - 30%) підвищує ступінь сорбції  $^{137}\text{Cs}$ .

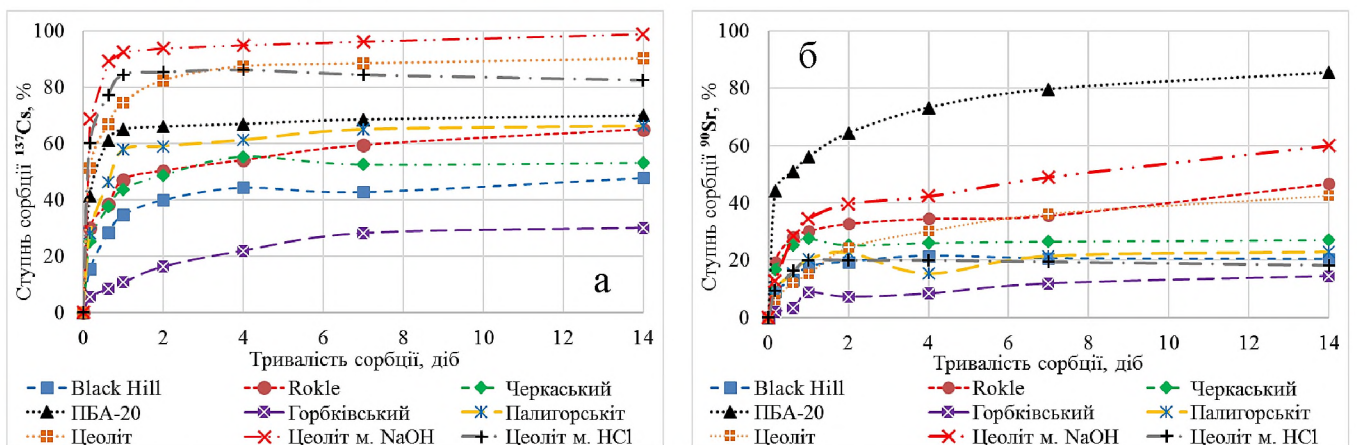


Рис. 3. Кінетика сорбції  $^{137}\text{Cs}$  (а) та  $^{90}\text{Sr}$  (б) природними та модифікованими сорбентами

При дослідженні форм знаходження  $^{90}\text{Sr}$  та  $^{137}\text{Cs}$  визначено, що найменша частка водорозчинного  $^{90}\text{Sr}$  характерна для бентоніту Горбківського родовища, природного та лужно модифікованого цеолітів, окрім того вона мінімальна для всіх досліджуваних сорбентів – до 4%. Найменша частка водорозчинного  $^{137}\text{Cs}$  встановлена для природного та модифікованих цеолітів – до 1%. Найбільшою здатністю до іонообмінної сорбції  $^{90}\text{Sr}$  характеризується бентоніт ПБА-20, а до іонообмінної сорбції  $^{137}\text{Cs}$  – природний та модифіковані цеоліти. Найбільша частка кислоторозчинного  $^{90}\text{Sr}$  характерна при сорбції бентонітом ПБА-20, природним та лужно-модифікованим цеолітами, а  $^{137}\text{Cs}$  – лужно-модифікованим цеолітом, палигорськітом та бентонітом ПБА-20. Найбільша частка залишкового  $^{90}\text{Sr}$  визначена

при сорбції Na-модифікованими сорбентами: бентонітом ПБА-20 та лужно-модифікованим цеолітом;  $^{137}\text{Cs}$  – при сорбції природним та лужно-модифікованим цеолітами.

Загалом можна зробити висновок, що серед Na-модифікованих сорбентів найбільшою здатністю до міцної, необмінної сорбції (з утворенням кислоторозчинної та залишкової форми радіонуклідів), володіють: для  $^{90}\text{Sr}$  - бентоніт ПБА-20, меншою мірою – лужно-модифікований цеоліт; для  $^{137}\text{Cs}$  – лужно-модифікований цеоліт. Ці сорбенти також відзначаються високою здатністю до іонообмінної сорбції радіонуклідів. Високою здатністю до необмінної сорбції  $^{137}\text{Cs}$  відзначаються також природний та кислотно-модифікований цеоліти. Для інших досліджених сорбентів (природні бентоніти Черкаського, Горбківського родовищ, Rokle, Black Hill, палигорськіт) характерні нижчі ступені сорбції  $^{90}\text{Sr}$  та  $^{137}\text{Cs}$  з меншим вмістом кислоторозчинної та залишкової форм.

Дослідження сорбції радіонуклідів у динамічних умовах (сорбційна колонка) проводили використовуючи природний та лужно-модифікований цеоліти як сорбенти, оскільки серед досліджених у роботі сорбентів тільки цеоліти практично не набухають та здатні служити завантаженням для сорбційної колонки. Кислотно-модифікований цеоліт виявився неефективним сорбентом щодо нуклідів у статичних умовах, тому його не доцільно було використовувати у подальших дослідженнях. Також під час досліджень контролювали активність природного  $^{40}\text{K}$  та концентрацію Fe як конкуруючих нуклідів до  $^{137}\text{Cs}$  та Co відповідно.

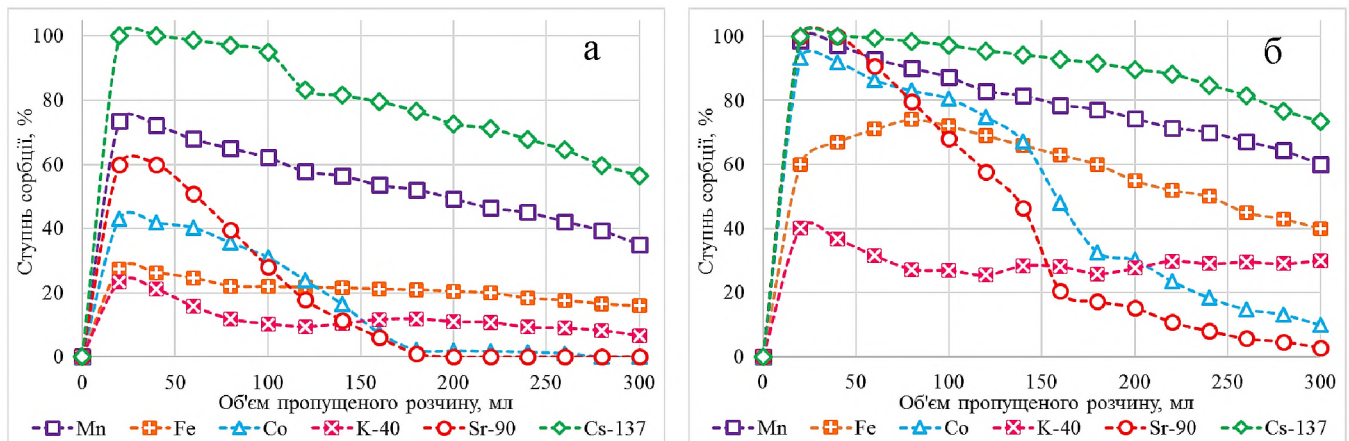


Рис. 4. Сорбція радіонуклідів природним (а) та лужно-модифікованим (б) цеолітами Сокирницького родовища в динамічних умовах (сорбційна колонка)

З результатів дослідження сорбції нуклідів природним та лужно-модифікованим цеолітами в динамічних умовах (рис. 4) видно, що сорбція всіх нуклідів відбувалася в два етапи – на першому етапі (до 40 мл пропущеного розчину) спостерігався максимальний ступінь сорбції; на другому (40 - 300 мл) – поступове або різке (Co та  $^{90}\text{Sr}$ ) зниження ступеня сорбції. Найефективніше в зазначених умовах протягом усього експерименту сорбується  $^{137}\text{Cs}$  та Mn, значно гірше – Co та  $^{90}\text{Sr}$ . Високі ступені сорбції  $^{137}\text{Cs}$  та низькі його хімічного аналога  $^{40}\text{K}$  вказують на селективність цеолітів щодо сорбції цезію. Характерна обмежена до певної міри селективність цеолітів щодо Co у порівнянні з Fe. Лужно-модифікований цеоліт як у статичних, так і в динамічних умовах є значно ефективнішим за природний щодо всіх досліджених нуклідів у всіх



точках експерименту, а ступені сорбції  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  при пропусканні перших 40 мл модельного розчину складала 100%, Mn – перевищували 97%, Co – більше 91%.

Для визначення ефективності впливу деструкції органічних компонентів модельних розчинів на сорбцію нуклідів порівняли значення ступеня сорбції з модельного розчину без органічних компонентів та значення ступеня сорбції за присутності органічних компонентів (ЕДТА, щавлева кислота, СПАР) після проведення озонування протягом двох годин. Експеримент виконано при тривалості сорбції протягом однієї та семи діб з використанням встановлених найефективніших щодо Mn, Co,  $^{90}\text{Sr}$  та  $^{137}\text{Cs}$  сорбентів: Черкаського бентоніту ПБА-20 та Сокирницького лужно-модифікованого цеоліту.

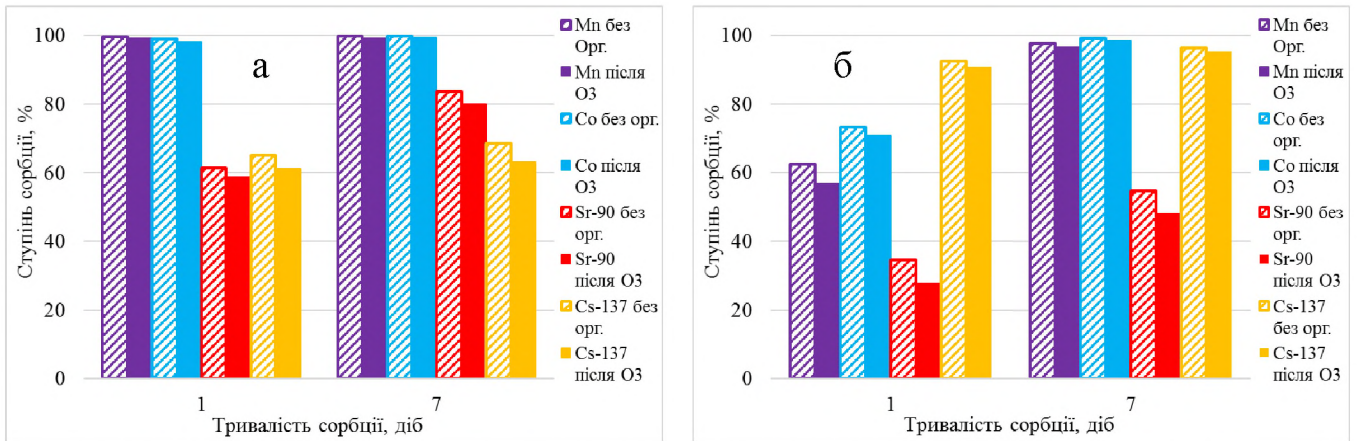


Рис. 5. Порівняння ступенів сорбції радіонуклідів модифікованим бентонітом ПБА-20 (а) і лужно-модифікованим цеолітом (б) з модельного розчину без органічних компонентів, та за наявності органічних компонентів після проведення озонування.

З результатів дослідження впливу деструкції органічних компонентів озonom на сорбцію радіонуклідів (рис. 5) видно, що навіть неповна деструкція органічних компонентів здатна практично зрівняти значення ступенів сорбції радіонуклідів з розчинів після проведення озонування зі значеннями сорбції радіонуклідів з розчинів, що не містили органічних компонентів. Оскільки кінцеву концентрацію органічних речовин визначали біхроматним методом, отримуючи значення ХСК, а не концентрацію конкретних речовин, то можна припустити, що вихідні комплексоутворювачі (ЕДТА та щавлева кислота) у процесі озонування розкладаються практично повністю, а залишкові значення ХСК забезпечують їх проміжні продукти розкладу, які, в свою чергу, майже не перешкоджають подальшій сорбції досліджуваних радіонуклідів.

У п'ятому розділі «Математичне моделювання кінетики сорбції радіонуклідів та обґрунтування екологічно безпечної концептуальної блок-схеми дезактивації РРВ АЕС» наведено математичне моделювання кінетики сорбції радіонуклідів найефективнішими сорбентами – модифікованим бентонітом Черкаського родовища ПБА-20 (рис. 6) та лужно-модифікованим цеолітом Сокирницького родовища (рис. 7), оцінено адекватність використання хімічних і дифузійних моделей, запропоновано, обґрунтовано та наведено концептуальну технологічну блок-схему екологічно безпечної дезактивації РРВ (рис. 8).

Продуктивність і вартість сорбентів, способи їхнього застосування відіграють важливу роль для проектування технологічно ефективних абсорберів. Сорбційна

ємність сорбентів і необхідний час контакту є двома ключовими показниками, які використовують при проектуванні абсорберів, які обумовлені рівновагою та кінетикою сорбції. Абсорбція в статичних умовах передбачає тільки кінцевий рівноважний стан системи. Кінетичний аналіз дозволяє встановити швидкість поглинання абсорбату й час, необхідний для завершення процесу сорбції.

З метою глибокого сорбційного вилучення із розчинів з низькими концентраціями радіонуклідів необхідно оптимізувати процеси, що протікають у динамічних умовах, що, у свою чергу, визначається природою і структурою сорбентів та їхньою взаємодією з компонентом, що підлягає вилученню. Використання сорбентів з розгалуженою мезопористою структурою й високою питомою площею поверхні полегшує доступ нуклідів до сорбційних центрів, що може впливати на кінетичні параметри сорбційного процесу. Враховуючи складність та багатостадійність процесу сорбційного вилучення радіонуклідів, для виявлення лімітуючої стадії кінетики оцінено адекватність декількох кінетичних моделей.

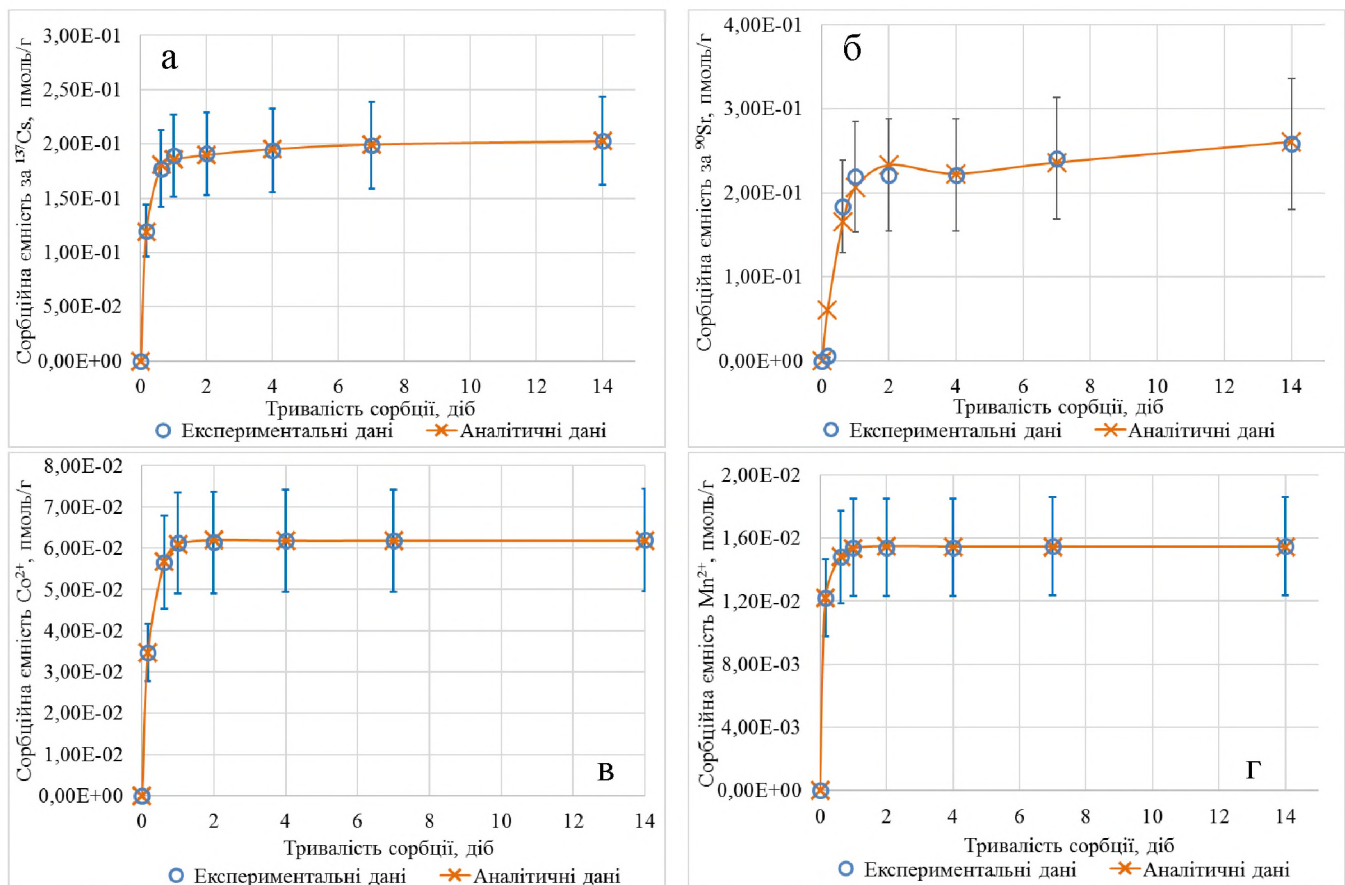


Рис. 6. Результати моделювання кінетики сорбції  $^{137}\text{Cs}$  (а),  $^{90}\text{Sr}$  (б),  $\text{Co}^{2+}$  (в) та  $\text{Mn}^{2+}$  (г) бентонітом ПБА-20 за допомогою моделі кінетики складних хімічних процесів.

Таким чином, використання кінетичних моделей для опису сорбційних процесів вилучення з РРВ дозволяє охарактеризувати механізм сорбції радіонуклідів сорбентами з різною пористою структурою і встановити лімітуючу стадію сорбції для подальшого визначення оптимальних умов технологічного процесу дезактивації РРВ.

У роботі розглянуто наступні математичні моделі кінетики сорбції: псевдо-першого та псевдо-другого порядку; рівняння Єловича; параболічна модель Вебера-Морріса; зовнішньої та внутрішньої дифузії; модель складних хімічних процесів.



Розраховано та оцінено параметри адекватності моделей: MAD – середнє абсолютне відхилення; MSE – середньоквадратична похибка; SSE – сума квадратів похибки; MAPE – середня абсолютна похибка; MPE – середня відсоткова похибка;  $R^2$  – коефіцієнт детермінації;  $R^2_{adj}$  – скорегований коефіцієнт детермінації;  $\chi^2$  – критерій Пірсона; F – критерій Фішера; BIC – Байєсовський інформаційний критерій (критерій Шварца), AIC – інформаційний критерій Акаїке.

Визначено, що за сукупністю параметрів адекватності кінетику сорбції радіонуклідів (Cs, Sr, Co, Mn) найбільш точно описує модель складних хімічних процесів. За результатами математичного моделювання побудовано відповідні графіки кінетичних кривих (модель складних хімічних процесів) сорбції радіонуклідів для найбільш ефективних сорбентів – бентоніту ПБА-20 (рис. 6) та лужно-модифікованого цеоліту (рис. 7) та порівняно результати з експериментально отриманими даними.

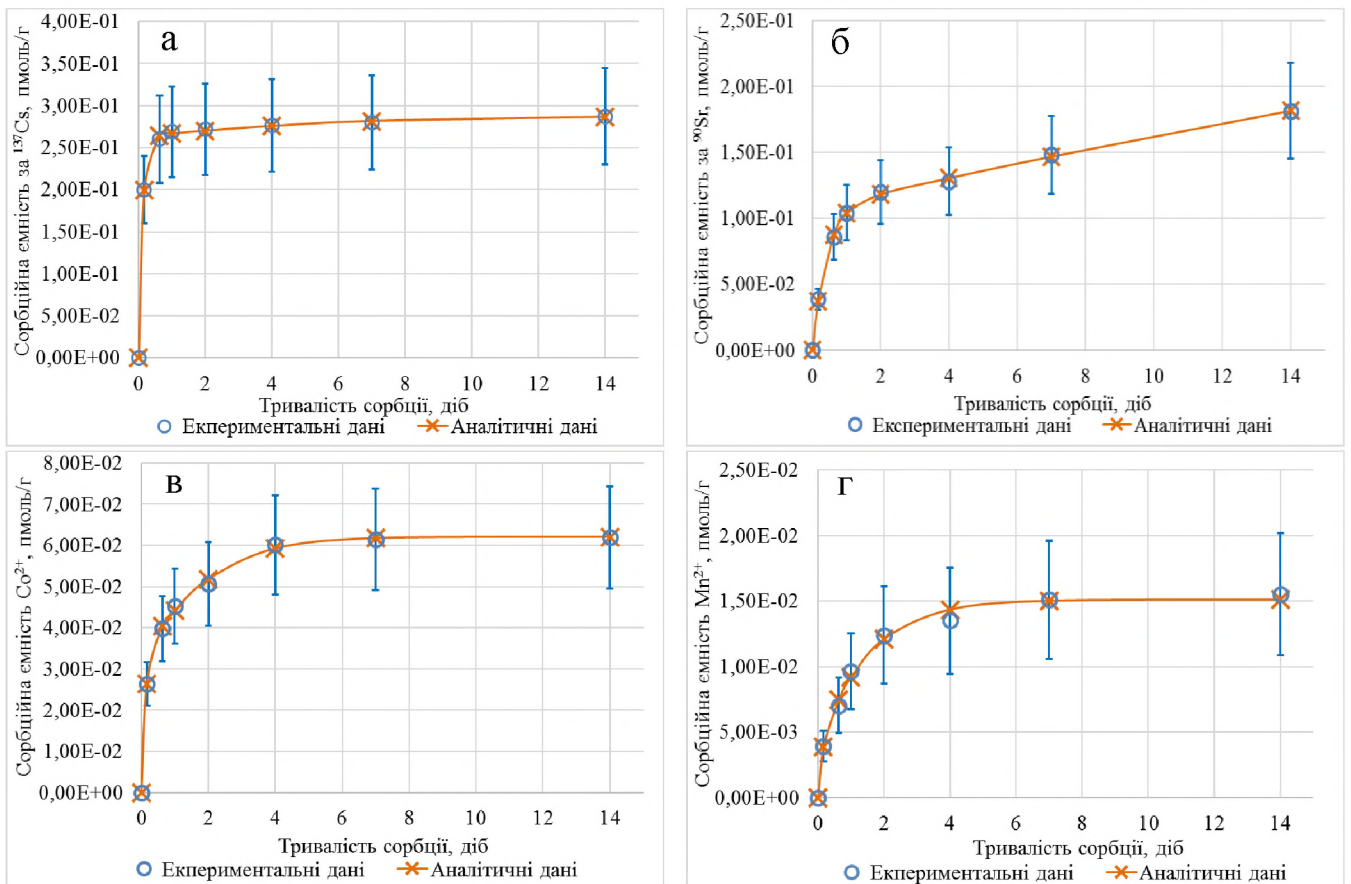


Рис. 7. Результати моделювання кінетики сорбції  $^{137}\text{Cs}$  (а),  $^{90}\text{Sr}$  (б),  $\text{Co}^{2+}$  (в) та  $\text{Mn}^{2+}$  (г) лужно-модифікованим целітом за допомогою моделі кінетики складних хімічних процесів.

Таким чином, найбільш адекватною та універсальною моделлю серед представлених у цій роботі є «модель кінетики складних хімічних процесів», яка найточніше описує процес сорбції досліджених радіонуклідів обраними сорбентами.

*Опис запропонованої блок-схеми очищення трапних вод АЕС.* Рідкі радіоактивні відходи подають у бак-накопичувач (1), потім розчин надходить у відстійник (3), де до розчину додають NaOH, доводячи значення рН до 11 - 12 од., та відділяють утворений осад. Далі розчин подають у блок механічної очистки (4) для відокремлення твердих нерозчинних домішок, потім – у камеру для озонування (6), в

якій знизу через розчин пропускають озон з озонатора (5). Далі відокремлюють осад оксидів/гідроксидів металів, а розчин направляють на перший етап сорбційної очистки – в реактор з перемішуванням (7) та додають сорбент – бентоніт. Другий етап сорбційної очистки проводять у динамічних умовах – розчин надходить в абсорбер (8), заповнений цеолітом. Розчин нерадіоактивних солей подають у випарний апарат (9) та отримують нерадіоактивний сольовий плав.

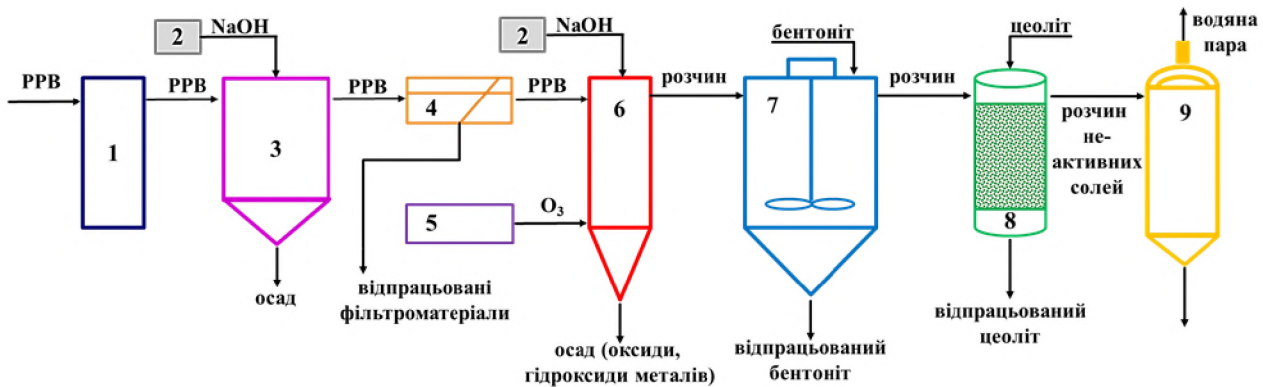


Рис. 8. Концептуальна блок-схема очищення РРВ АЕС: 1 - Бак-накопичувач РРВ; 2 - Баки для реагенту (NaOH); 3 - Відстійник; 4 - Блок механічної очистки; 5 - Озонатор; 6 - Камера для озонування; 7 - Хімічний реактор з перемішуванням; 8 - Абсорбційна колона; 9 - Випарний апарат.

Зменшення об'єму відходів, порівняно з діючою схемою переробки шляхом глибокого упарювання складе до 2 разів. Крім того, відходи, отримані в результаті переробки будуть придатними до бетонування та відповідатимуть критеріям їх приймання на довгострокове зберігання чи захоронення. Вторинні радіоактивні відходи після очищення пропонується змішувати та бетонувати або оскловувати.

## ВИСНОВКИ

1. Встановлено, що в процесі обробки органічних компонентів (ЕДТА, щавлева кислота, СПАР) трапних вод АЕС озоном суттєво знижується величина рН, що призводить до зменшення ефективності їх деструкції, а сам процес деструкції відбувається в два етапи: швидкий (до 40 - 60 хв експерименту) та повільний, що, ймовірно, пов'язано зі швидкою витратою  $\cdot\text{OH}$  та  $\cdot\text{O}$  радикалів на першому етапі деструкції та необхідністю їх накопичення для окиснення на другому етапі.

2. Вперше показано, що найвища ефективність деструкції органічних компонентів досягається за умов постійного підлогування розчину та підтримуванні значень рН на рівні 11 - 12 од. В таких умовах ступінь деструкції ЕДТА значно вищий (86%) за ступінь деструкції щавлевої кислоти (51%), а ступінь деструкції органічних компонентів модельного розчину трапних вод АЕС склав 67%.

3. Показано, що в процесі озонування утворюються осади гідроксидів та оксидів металів (як приклад  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , тощо), на поверхні яких відбувається фіксація радіонуклідів за рахунок процесів співосадження та абсорбції. Під час озонування концентрація  $\text{Mn}^{2+}$  зменшується на 94,3%,  $\text{Co}^{2+}$  – на 6%, активність  $^{137}\text{Cs}$  знижується на 26%, а  $^{90}\text{Sr}$  – на 15,7%.

4. Визначено, що сорбційна рівновага при поглинанні  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  з модельного розчину дослідженими зразками сорбентів встановлюється протягом однієї - семи діб,  $^{90}\text{Sr}$  – двох - чотирнадцяти діб. Швидкість встановлення рівноваги

та ступінь сорбції радіонуклідів як природними, так і модифікованими сорбентами практично не залежить від початкових значень рН розчину, а самі сорбенти мають високі буферні властивості.

5. Встановлено, що за визначеними сорбційними параметрами (ступінь сорбції, швидкість досягнення сорбційної рівноваги, переважання міцно фіксованих форм сорбції – кислоторозчинної та залишкової) серед досліджених сорбентів найбільш ефективними та екологічно безпечними є Na-модифіковані сорбенти: щодо  $^{90}\text{Sr}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  – модифікований содою бентоніт Черкаського родовища ПБА-20 (максимальний ступінь сорбції  $^{90}\text{Sr}$  – 85%,  $\text{Co}^{2+}$  – 99%,  $\text{Mn}^{2+}$  – 99%);  $^{137}\text{Cs}$  – лужно-модифікований цеоліт Сокирницького родовища (ступінь сорбції  $^{137}\text{Cs}$  – 99%). Таким чином, промислова модифікація бентонітів содою та лабораторна модифікація цеоліту лугом (NaOH) суттєво підвищує ступінь сорбції досліджених радіонуклідів у порівнянні з їх природними Ca-формами.

6. Проаналізовано можливість використання цеолітів як сорбентів у динамічних умовах для екологічно безпечного вилучення радіонуклідів з трапних вод АЕС та визначено, що доцільніше використовувати лужно-модифікований цеоліт для сорбції  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$  з модельного розчину. Показано, що для цеолітів характерна висока селективність щодо  $^{137}\text{Cs}$  порівняно з його хімічним аналогом  $^{40}\text{K}$ .

7. Виявлено, що проведення попереднього озонування розчину протягом 2 год ефективно руйнує органічні компоненти РРВ: ступінь сорбції радіонуклідів нижчий лише на 2 - 3% з розчину після проведеного озонування в порівнянні з контрольним розчином, що не містив органічних компонентів.

8. Встановлено, що за сукупністю параметрів адекватності (МАРЕ, МРЕ,  $R^2$ ,  $R^2_{\text{adj}}$ ,  $\chi^2$ , F, BIC, AIC) математичних моделей кінетики сорбції радіонуклідів (Co, Mn, Cs, Sr) визначеними найефективнішими сорбентами (бентоніт ПБА-20 та лужно-модифікований цеоліт) найбільш адекватною та універсальною моделлю серед представлених є модель кінетики складних хімічних процесів.

9. Запропоновано концептуальну блок-схему екологічно безпечної дезактивації трапних вод АЕС, яка базується на використанні дешевої сировини (природних глин і цеолітів) та доступних реагентів для їхньої модифікації і не потребує складного технологічного обладнання. Розраховано очікуване зменшення об'єму відходів у порівнянні з діючою схемою переробки шляхом глибокого упарювання – до 2 разів, а вторинні відходи, отримані в результаті переробки будуть придатними до переведення їх у стан, що відповідатиме критеріям екологічної безпеки їх приймання на довгострокове зберігання та захоронення.

## СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

*Статті у наукових фахових виданнях України, включених до міжнародних наукометричних баз даних (Google Scholar, РІНЦ):*

1. Ярошенко К.К. Оптимальні умови окислення озоном органічних компонентів рідких радіоактивних відходів / К.К. Ярошенко, Г.М. Бондаренко. // Зб. наук. праць ДУ «ІГНС НАН України». – Київ. – 2012. – Вип. 21. – С. 45-51.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка та проведення експериментальних досліджень, аналіз даних, обробка та узагальнення результатів.



2. Ярошенко К.К. Особливості кінетики сорбції стронцію-90 модифікованими цеолітами Сокирницького родовища / К.К. Ярошенко, Г.М. Бондаренко. // Техногенно-екологічна безпека та цивільний захист. – Київ : ДУ «ІГНС НАН України». – Кременчук : Викон. ком. Кременчуцької міської ради. – 2013. – Вип. 6. – С. 60-66.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка проблеми, проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.

3. Особливості динаміки сорбції стронцію-90 бентонітами / [К.К. Ярошенко, Є.В. Бортнік, І.Л. Колябіна та ін.]. // Зб. наук. праць ДУ «ІГНС НАН України». – Київ. – 2014. – Вип. 23. – С. 199-203.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка та проведення експериментальних досліджень, аналіз даних.

4. Особливості кінетики сорбції кобальту-60 та марганцю-54 природними та модифікованими сорбентами з багатокомпонентних розчинів / [К.К. Ярошенко, Є.В. Бортнік, С.В. Кузенко та ін.]. // Зб. наук. праць ДУ «ІГНС НАН України». – Київ. – 2016. – Вип. 25. – С. 64-73.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка проблеми та визначення напрямків досліджень, проведення експериментальних досліджень, аналіз результатів.

5. Особливості кінетики сорбції стронцію-90 та цезію-137 природними та модифікованими сорбентами з багатокомпонентних розчинів / [К.К. Ярошенко, Є.В. Бортнік, С.В. Кузенко та ін.]. // Техногенно-екологічна безпека та цивільний захист. – Київ : ДУ «ІГНС НАН України». – Кременчук : Викон. ком. Кременчуцької міської ради. – 2017. – Вип. 12. – С. 70-79.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка та проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.

6. Шабалін Б.Г. Сорбція  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{137}\text{Cs}$  з модельних розчинів РРВ на бентонітових глинах Черкаського і Горбківського родовищ / Б.Г. Шабалін, І.Л. Колябіна, К.К. Ярошенко. // Екологічна безпека та технології захисту довкілля. – Київ. – 2019. – № 2. – С. – 63-69.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка та проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.

7. Сорбція  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{137}\text{Cs}$  з модельних розчинів рідких радіоактивних відходів природним та модифікованим цеолітами сокирницького родовища / К.К. Ярошенко, Б.Г. Шабалін, І.Л. Колябіна, Г.М. Бондаренко. // Геохімія техногенезу. – Київ. – 2019. – Вип. 2 (30). – С. 99-105.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка та проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.

8. Шабалін Б.Г. Дослідження кінетики сорбції  $^{90}\text{Sr}$  і  $^{137}\text{Cs}$  природним, кислотнo- та лужно-модифікованим кліноптилолітами Сокирницького родовища / Б.Г. Шабалін, К.К. Ярошенко, І.Л. Колябіна. // Ядерна енергетика та довкілля. – Київ. – 2020. – Вип. 1 (16). – С. 99-111.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка та проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.

9. Ярошенко К.К. Дослідження процесів озонолізу органічних компонентів модельних розчинів рідких радіоактивних відходів реакторів ВВЕР / К.К. Ярошенко,

Б.Г. Шабалін, Г.М. Бондаренко. // Ядерна енергетика та довкілля. – Київ. – 2020. – Вип. 4 (19). – С. 31-38.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка та проведення експериментальних досліджень, аналіз даних.

***Статті у наукових виданнях України, включених до міжнародних наукометричних баз даних SCOPUS та Web of Science:***

10. Koliabina I. Thermodynamic modeling and safety assessment of radioactive waste repositories: state of the art in Ukraine / I. Koliabina, I. Shybetskyi, K. Yaroshenko. // XIV Int. Sc. Conf. "Monitoring of Geological Processes and Ecological Condition of the Environment". – Kyiv, Ukraine. – 10-13 November 2020. (Включено до SCOPUS).

*Особистий внесок дисертанта:* літературний огляд, обробка та узагальнення результатів, формулювання висновків.

***Праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації:***

11. Лутай С.А. Вилучення  $^{90}\text{Sr}$  природними сорбентами з радіоактивно забруднених розчинів / С.А. Лутай, К.К. Ярошенко. // Зб. тез XIV наук.-практ. конф. «Екологія. Людина. Суспільство». – Київ. – 22 травня 2011 р. – С. 74-76.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка задачі, постановка та участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.

12. Ярошенко К.К. Окислення органічних компонентів рідких радіоактивних відходів / К.К. Ярошенко. // Зб. тез II міжнар. наук. конф. «Хімія та хімічні технології 2011». – Львів. – 24-26 листопада 2011 р. – С. 190-191.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка задачі, постановка та проведення експериментальних досліджень, аналіз даних, обробка та узагальнення результатів.

13. Ярошенко К.К. Особливості кінетики поглинання стронцію-90 цеолітом сокирницького родовища / К.К. Ярошенко, С.А. Лутай. // Зб. статей VII Всеукраїнської наук.-практ. конф. «Охорона навколишнього середовища промислових регіонів як умова сталого розвитку України». – Запоріжжя: ЗДІА. – 15 грудня 2011 р. – С. 151-154.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка проблеми, проведення експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.

14. Особливості кінетики сорбції стронцію-90 та цезію-137 природними та модифікованими сорбентами з багатокомпонентних розчинів / [К.К. Ярошенко, Є.В. Бортнік, С.В. Кузенко та ін.]. // Праці та повідомлення III міжнар. конф. «Хімічна і радіаційна безпека: проблеми і рішення». – Київ. – 19-22 травня 2015 р. – С. 51.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка задачі, постановка та участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка та узагальнення результатів.

15. Features of kinetics of cobalt-60 and magnesium-54 extraction on nature and modified sorbents from model solutions / [К.К. Yaroshenko, I.L. Koliabina, S.V. Kuzenko та ін.]. // Праці та повідомлення IV міжнар. конф. «Хімічна і радіаційна безпека: проблеми і рішення». – Київ. – 17-20 травня 2016 р. – С. 70.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка задачі, постановка та участь у експериментальних дослідженнях, аналіз даних, обробка та узагальнення результатів.

16. Ярошенко К.К. Дослідження сорбції радіонуклідів цеолітами з багатокомпонентних розчинів у динамічних умовах / К.К. Ярошенко. // Зб. тез наук. конф. «Здобутки і перспективи розвитку геологічної науки в Україні». – Київ : ІГМР НАН України. – 14-15 травня 2019 р. – Т. 2. – С. 166-168.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка задачі, постановка та участь у експериментальних дослідженнях, аналіз даних, обробка та узагальнення результатів.

17. Кінетика сорбції  $^{90}\text{Sr}$  та  $^{137}\text{Cs}$  бентонітовими глинами Черкаського і Горбківського родовищ з модельних розчинів рідких радіоактивних відходів / К.К. Ярошенко, І.Л. Колябіна, Б.Г. Шабалін, Г.М. Бондаренко. // Зб. наук. статей XV міжнар. наук.-практ. конф. «ЕКОЛОГІЧНА БЕЗПЕКА: проблеми і шляхи вирішення». – Харків. – 9-13 вересня 2019 р. – С. 308-313.

*Особистий внесок дисертанта:* постановка задачі, постановка та участь у експериментальних дослідженнях, аналіз даних, обробка та узагальнення результатів.

## АНОТАЦІЯ

**Ярошенко К.К. Екологічна безпека процесів вилучення радіонуклідів з рідких радіоактивних відходів природними та модифікованими сорбентами.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 21.06.01 – екологічна безпека. – Державна установа «Інститут геохімії навколишнього середовища Національної академії наук України», Київ, 2021.

Проведено вивчення екологічної безпеки процесів вилучення радіонуклідів з забруднених розчинів. Для досліджень використовували модельні розчини трапних вод атомних електростанцій. Встановлено, що в процесі деструкції озonom органічних компонентів рідких радіоактивних відходів (РРВ) суттєво знижується величина рН, як наслідок знижується ефективність деструкції. Цей процес відбувається в два етапи: швидкий та повільний. Визначено, що найвища ефективність деструкції органічних компонентів РРВ досягається при постійному підлюговуванні розчину та утриманні значень рН на рівні 11 - 12 од. У процесі озонування утворюються осади гідроксидів та оксидів металів, на поверхні яких відбувається фіксація радіонуклідів за рахунок співосадження та абсорбції. За всіма параметрами серед досліджених сорбентів найбільш ефективними щодо Sr, Co, Mn є модифікований содою бентоніт ПБА-20, а щодо Cs – лужно-модифікований цеоліт, тобто модифікація бентонітів та цеолітів натрієм значно підвищує ступінь сорбції нуклідів. Одержано нові дані, що ступінь сорбції практично не залежить від початкових значень рН розчину, а сорбенти мають високу буферну здатність. У динамічних умовах ефективнішим сорбентом є лужно-модифікований цеоліт. Для цеолітів характерна висока селективність щодо  $^{137}\text{Cs}$  по відношенню до  $^{40}\text{K}$ , його хімічного аналогу. Розраховано параметри адекватності математичних моделей, визначено, що сорбційна модель «кінетики складних хімічних процесів» для всіх досліджених радіонуклідів ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ) є найбільш адекватною та універсальною моделлю. Подано рекомендації щодо розробки схеми очищення РРВ шляхом вилучення радіонуклідів, запропоновано концептуальну блок-схему очищення РРВ.

**Ключові слова:** екологічна безпека процесів, рідкі радіоактивні відходи, техногенні радіонукліди, сорбція радіонуклідів, фізико-хімічні форми радіонуклідів, озонування, деструкція комплексоутворювачів озonom.

**ABSTRACT****Yaroshenko K.K. Ecological safety of processes of removing radionuclides from liquid radioactive wastes by natural and modified sorbents.**

The dissertation is submitted to the degree of Doctor of Philosophy in Technical Sciences by speciality 21.06.01 – Ecological Safety. – State Institution “The Institute of Environmental Geochemistry of National Academy of Sciences of Ukraine”, Kyiv, 2020.

The dissertation is devoted to the study of the ecological safety of processes of removing radionuclides from multicomponent solutions. It is established that in the process of the destruction of organic substances – components of liquid radioactive waste (LRW) by ozone, a significant drop in pH value takes place as a result of a decrease in the destruction efficiency, and the process of the destruction of organic components occurs in two stages: fast and slow. It is determined that the highest efficiency of the destruction of organic components of LRW is achieved with constant alkalization of the solution and keeping the pH values at 11-12 units. It is shown that in the process of ozonation, precipitates of metal hydroxides and oxides are formed, on the surface of which radionuclides are fixed due to co-precipitation and adsorption. Thus, in the result of ozonation, the concentration of  $Mn^{2+}$  decreases by 94.3%,  $Co^{2+}$  – by 6%, the activity of  $^{137}Cs$  reduces by 26%,  $^{90}Sr$  – by 15.7%. It is found that in all parameters (degree of sorption, rate of establishment of sorption equilibrium, the prevalence of strongly fixed forms of sorption – acid-soluble and residual) Na-modified sorbents are the most effective among the studied sorbents: relative to  $^{90}Sr$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  – Na-modified bentonite of the Cherkas'ke deposit PBA-20 (maximum sorption degree of  $^{90}Sr$  – 85%,  $Co^{2+}$  – 99%,  $Mn^{2+}$  – 99%); relative to  $^{137}Cs$  – an alkali-modified zeolite of the Sokyrnyts'ke deposit (the degree of  $^{137}Cs$  sorption – 99%). I.e. industrial modification of bentonites with soda and laboratory modification of zeolite with alkali (NaOH), significantly increases the degree of sorption of the studied radionuclides in comparison with their natural Ca-forms. It is determined that the sorption equilibrium upon adsorption of Co, Mn, Cs from the model LRW is established within from one to seven days, Sr – from two to fourteen days, the degree of sorption is practically independent of the initial pH of the solution, and the sorbents have a high buffering capacity. It is determined that it is more appropriate to use an alkali-modified zeolite as a sorbent under dynamic conditions. It is found that zeolites are characterized by high selectivity for  $^{137}Cs$  concerning its chemical analogue –  $^{40}K$ . It is shown that preliminary ozonation of the solution for 2 hours effectively destroys the organic components of LRW in such a way that the degree of sorption of the studied radionuclides is only 2 - 3% lower from the solution after ozonation in comparison with the control solution, which did not contain organic components. The adequacy parameters (MAPE, MPE,  $R^2$ ,  $R^2_{adj}$ ,  $\chi^2$ , F, BIC, AIC) of mathematical models are calculated, and it is determined that the sorption model of the kinetics of complex chemical processes of all studied radionuclides (Co, Mn, Cs, Sr) with the most effective sorbents (PBA-20 bentonite and alkali-modified zeolite) is the most adequate and a universal model among those presented. Recommendations on the development of a scheme for LRW treatment by extracting radionuclides are presented, a conceptual block diagram of LRW treatment is given.

**Key words:** ecological safety of processes, liquid radioactive waste, technogenic radionuclides, sorption of radionuclides, physicochemical forms of radionuclides, ozonation, destruction of complexing agents by ozone.

Підписано до друку 20.01.2021. Формат 60×84/16. Гарн. тип Таймс. Папір офсетний №1  
Друк ризографічний. Ум. Друк. Арк. 0,9. Ум. Фарбо-відб. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,92  
Тираж 100 прим. Зам. № 0-68

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.  
Україна, 03680, Київ-142, МСП, бульв. Академіка Вернадського, 36

поліграфічна дільниця  
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України.  
Україна, 03680, Київ-142, МСП, бульв. Академіка Вернадського, 36