

К. К. Ярошенко, Б. Г. Шабалін, Г. М. Бондаренко

ДУ «Інститут геохімії навколишнього середовища НАН України», просп. Палладіна, 34а, Київ, 03142, Україна

## Дослідження процесів озонолізу органічних компонентів модельних розчинів рідких радіоактивних відходів реакторів ВВЕР

### Ключові слова:

рідкі радіоактивні відходи, озоноліз та деструкція органічних сполук, етилендіамінтетраацетат натрію, щавлева кислота, синтетичні поверхнево-активні речовини, цезій, стронцій, кобальт, марганець.

Наведено результати дослідження умов окиснення озonom органічних компонентів рідких радіоактивних відходів (РРВ) на прикладі модельного розчину з імітованими розчинами щавлевої кислоти та динатрієвої солі етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА). Установлено, що в процесі обробки органічних складових РРВ озonom відбувається зменшення величини рН, що призводить до зниження ефективності їхньої деструкції. Утримання рН на рівні вихідних значень (11–12 одиниць) шляхом постійного підлогування здатне підвищити ефективність деструкції органічних компонентів РРВ на 30 %. ЕДТА краще піддається деструкції озonom (озонолізу), ніж щавлева кислота. Деструкція органічних компонентів РРВ відбувається в два етапи: перший, більш швидкий, та другий, більш повільний. Максимальний ступінь деструкції ЕДТА в умовах експерименту становив 86 %, ступінь деструкції щавлевої кислоти — 51 %, максимальний ступінь деструкції органічних компонентів модельного розчину РРВ (ЕДТА, щавлева кислота, синтетичні поверхнево-активні речовини) становив 67 %. За рахунок співосадження та адсорбції під час озонування розчину відбувається зменшення концентрації марганцю в модельному розчині РРВ на 94,3 %, знижується активність  $^{137}\text{Cs}$  на 26 %, а  $^{90}\text{Sr}$  на 15,7 %, концентрація кобальту зменшується лише на 6 %.

### Вступ

Сьогодні найбільш поширеними способами переробки рідких радіоактивних відходів (РРВ) вітчизняних АЕС є дистиляція (випарювання) та іонообмінна сорбція [1]. Випарювання дає можливість отримати дистилат, проте кінцевими продуктами переробки є кубовий залишок, відпрацьовані сорбенти і шлами, сольовий плав зі значною радіоактивністю, які накопичуються у великих об'ємах і не відповідають критеріям приймання їх на довгострокове зберігання та захоронення. Іонообмінна сорбція дає змогу сконцентрувати радіонукліди в невеликому об'ємі регенераційного розчину або у твердій фазі сорбенту, що спрощує кондиціонування їх для довгостроково-

го зберігання та захоронення. Проте використання іонообмінних смол утруднено високою іонною силою РРВ і наявністю зависей, органічних сполук і колоїдних часточок у розчинах.

За якісним складом РРВ водо-водяних енергетичних реакторів (ВВЕР) є суміші розчинених солей — нітрати, оксалати, карбонати, фосфати, борат натрію; суспензій — нерозчинні фосфати, оксалати і карбонати, діоксид марганцю; органічні речовини — комплексони; турбінне масло; синтетичні поверхнево-активні речовини (СПАР) — солі сульфокислот: алкільних ароматичних вуглеводнів, алкільбензосульфونات, солі вищих жирних кислот, алкїларилсульфонати, солі сульфоефірів нормальних первинних аліфатичних спиртів, алкїлсульфати, на-

© К. К. Ярошенко, Б. Г. Шабалін, Г. М. Бондаренко, 2020

бір алкіларисульфокислот. РРВ містять радіоактивні нукліди, що утворюються в результаті поділу ядерного палива та взаємодії іонізуючого випромінювання палива з теплоносієм і домішками, що містяться в ньому, а також продукти активації [2]. До них, зокрема, належать: продукти поділу —  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  та продукти активації —  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ . Радіонукліди перебувають у вигляді простих і складних комплексних іонів, нейтральних молекул і колоїдних часточок. Для ізотопів цезію і стронцію характерна іонна форма знаходження. Радіонукліди кобальту, заліза і мангану перебувають переважно у формі органічних комплексних сполук із дезактивуєчими лігандами (головним чином з етилендіамінтетраацетатом натрію (ЕДТА) і оксалат-іонами). У разі змішування всіх цих компонентів загальний солевміст до випарювання (у трапних водах) для АЕС із реакторами типу ВВЕР може досягати 5–15 г/дм<sup>3</sup> [3].

Відомо, що за присутності органічних лігандів і їхніх комплексів коефіцієнт сорбційного очищення від радіонуклідів може знижуватись у 4–5 разів [3]. Саме наявність органічних комплексоутворювальних лігандів у РРВ призводить до необхідності під час розробки технологічних схем очищення на перших стадіях переробки передбачити їхнє руйнування і цим виключити їхній негативний вплив на подальші процеси очищення й отримати кінцевий продукт із низькими рівнями активності, достатніми для зняття з радіаційного контролю [4]. У цілому такий підхід відповідає загальній ідеї раціоналізації у сфері поводження з радіоактивними відходами АЕС і нині реалізується на комплексах переробки РРВ кількох станцій, зокрема на Кольській та Ленінградській (РФ), Ловйса (Фінляндія), Пакш (Угорщина).

Розчини трапних вод мають високі значення рН = 11–13. За таких умов для руйнування комплексних сполук радіонуклідів і поверхнево-активних речовин (ПАР) найбільш придатним способом вважається окиснювальний розклад. Одним із найбільш ефективних способів є окиснення озоном, який має більш високу окиснювальну здатність порівняно з деякими іншими окиснювачами: окисний потенціал 2,07 В проти 1,77 В і 1,69 В для  $\text{H}_2\text{O}_2$  і  $\text{MnO}_4^{2-}$  відповідно [5].

Вибір методу озонування для деструктивного окиснення розчинів, що містять органічні сполуки, обумовлений такими його перевагами [6]:

озонування руйнує з достатньою швидкістю більшість органічних сполук, у тому числі й комплексоутворювальні ліганди;

продукти деструкції, що утворюються під час окиснення комплексонів, не погіршують параметри наступних процесів, тому озонування може використовуватися практично на будь-якій стадії технологічної схеми очищення розчинів без погіршення загальних її показників;

продукти радикального характеру ( $\cdot\text{O}$ ,  $\cdot\text{OH}$  та ін.), що утворюються у процесі саморозпаду озону і його взаємодії з молекулами води та луку ( $\text{NaOH}$ ) мають потенціал окиснення вищий, ніж в озоні ( $\text{O}_3$ ), що зумовлює високу ефективність використання озону в технологічних процесах;

ступінь токсичності продуктів, що утворюються під час окиснення комплексонів озоном, є значно нижчою, ніж у вихідних реагентах;

озонування є практично безвідходним способом очищення й не потребує внесення додаткових забруднювальних компонентів у розчин;

процеси озонування досить широко використовують у промисловості для водопідготовки та обробки стічних вод;

озон ефективно окиснює органічні речовини в розчинах з підвищеним сольовим фоном.

У процесі озонування РРВ одночасно проходить кілька фізико-хімічних перетворень. Відбувається руйнування комплексів й органічних речовин, що «отруюють» сорбенти. У результаті руйнування комплексних сполук досліджувані радіонукліди переходять у форму, придатну до ефективної сорбції. Водночас відбувається утворення твердої фази гідроксидів і оксидів перехідних металів, наявних у вихідних РРВ, на яких відбувається співосадження й адсорбція радіонуклідів  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  та  $^{90}\text{Sr}$ .

Метою роботи є експериментальне дослідження умов окиснення озоном органічних компонентів модельних розчинів РРВ реакторів типу ВВЕР.

### Об'єкти та методи дослідження

Основними органічними комплексоутворювальними лігандами у складі РРВ є ЕДТА (Трилон-Б або динатрію етилендіамінтетраацетат) та щавлева кислота. Під час дослідження деструкції окремих органічних складових РРВ використовували розчин ЕДТА 0,04 моль/дм<sup>3</sup> і розчин щавлевої кислоти 0,02 моль/дм<sup>3</sup>.

Склад модельного розчину не упарених (трапних вод) РРВ було розраховано з даних усередненого складу РРВ чотирьох АЕС України з реакторами типу ВВЕР і наведено в табл. 1. До модельного розчину, крім

стабільних ізотопів стронцію та цезію, додавали мітку радіоактивних ізотопів  $^{90}\text{Sr}$  та  $^{137}\text{Cs}$  визначеної активності. Активність радіонуклідів у модельному розчині:  $^{90}\text{Sr}$  —  $3,2 \cdot 10^4$  Бк/дм<sup>3</sup>;  $^{137}\text{Cs}$  —  $3,45 \cdot 10^4$  Бк/дм<sup>3</sup>. Визначення активності  $^{90}\text{Sr}$  та  $^{137}\text{Cs}$  у розчинах проводили методом  $\beta$ -спектрометрії. Загальна мінералізація розчину становить 17,6 г/дм<sup>3</sup>; рН розчину доводили до 11,5 розчином NaOH. Також до розчину вводили фосфати з концентрацією 120 мг · Р/дм<sup>3</sup> та СПАР — 350 мг/дм<sup>3</sup> у складі миючих засобів — порошку для дезактивації «Захист» та прального порошку «Лотос-М» у пропорції 1 : 1. Турбінне масло до модельного розчину не додавали.

Таблиця 1. Склад вихідного модельного розчину РРВ

Компонент	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Компонент	Концентрація, мг/дм <sup>3</sup>	Радіонуклід	Активність, Бк/дм <sup>3</sup>
BO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	1 500	Co (II)	36,5	<sup>40</sup> K	550
Na	4 600	Mn (II)	8,5	<sup>90</sup> Sr	32 000
K	1 000	Sr (II)	45	<sup>137</sup> Cs	34 500
Cl <sup>-</sup>	3 500	Cs (I)	36	pH <sub>0</sub> = 11,5 t = 60 °C Солевміст = 17,6 г/дм <sup>3</sup>	
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1 600	Ca (II)	0,8		
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4 000	Fe (III)	0,7		
P	120	ЕДТА	100		
СПАР	350	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	40		

\* Дані отримано розрахунковим методом.

Експериментальні дослідження окиснення органічних компонентів РРВ проводили з використанням методу озонування за схемою, зображеною на рис. 1: озон отримували в генераторі озону «Крозон-2001» OZP-6Y з продуктивністю роботи 2,5 г O<sub>3</sub>/год та подавали озono-повітряну суміш із витратою повітряного потоку 1,2 м<sup>3</sup>/год у колонку знизу (діаметр 3,5 і висота 31 см) через диспергатор. У колонку заливали 100 см<sup>3</sup> модельного розчину та пропускали озон протягом певного часу. Після проведення озонування досліджувані розчини перенесли в конічні колби місткістю 250 см<sup>3</sup>, де вони самостійно охолоджувалися до кімнатної температури. Після цього проводили визначення рН<sub>к</sub> за допомогою іономіра «рН-160МИ» та хімічного споживання кисню (ХСК) біхроматним методом [7]. Оскільки досліджуваний процес гетерогенний, досліди проводили з використанням інертного зернистого завантаження

(скляні кульки), що дозволило збільшити ефективність деструкції органічних компонентів РРВ шляхом збільшення площі поверхні контакту фаз досліджуваної рідини та озono-повітряної суміші, а також для покращення перемішування в системі. Для кожного проміжку часу озонування проводили окремий дослід з усіма вищевказаними діями.

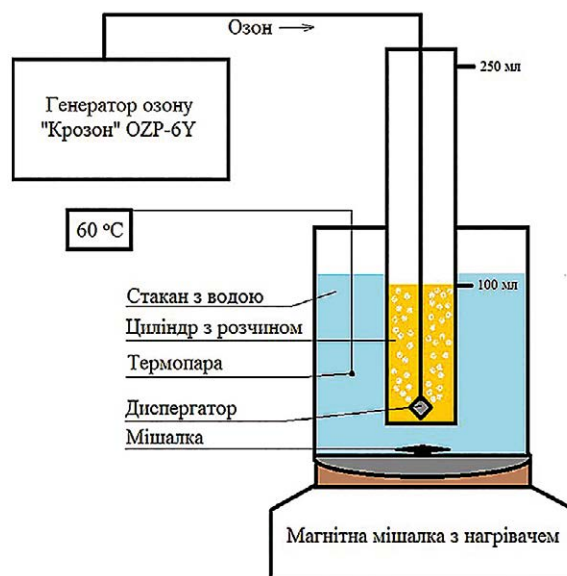


Рис. 1. Схема дослідної установки для проведення озонування

Корекція рН у бік підвищення дозволяє оптимізувати процес озонолітичної деструкції за рахунок спрямованого перетворення O<sub>3</sub> → ·OH та ефективного залучення радикалів у процес окиснення. Підвищення рН призводить, по-перше, до помітного прискорення процесу і, по-друге, до підвищення ефективності використання озону, тому проведено паралельні досліди з тривалістю озонування 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100 та 120 хв. У кожному випадку проводили контроль рН: вимикали установку та вимірювали рН. Потім доводили рН проби до початкової величини розчином NaOH, нагрівали до 60 °C і продовжували озонування. Цю операцію повторювали через кожні 20 хв озонування [4]. Після проведення експериментів з періодичним підлогуванням розраховували необхідну кількість луку для безперервної його подачі протягом озонування та повторювали експеримент із постійним підлогуванням.

Під час дослідження озонолітичної деструкції ЕДТА значення рН<sub>0</sub> становило 12,09, а ХСК<sub>0</sub> — 728 мг O/дм<sup>3</sup>, у випадку з щавлевою кислотою рН<sub>0</sub> — 11,40, а ХСК<sub>0</sub> — 94 мг O/дм<sup>3</sup>, у випадку модельного роз-

чину не упарених РРВ  $pH_0 = 11,5$ , а ХСК<sub>0</sub> — 77 мг О/дм<sup>3</sup>. Для останнього характерний вміст великої кількості солей, отже важливою характеристикою цього розчину є загальний солевміст, який становив 17,6 г/дм<sup>3</sup>.

### Результати дослідження та обговорення

Дослідження ефективності деструкції органічних речовин озоном без підлугування показало, що за періодичного підлугування кожні 20 хв ефективність деструкції збільшується на 15–20%. Максимальна ефективність деструкції досягнута під час постійного підлугування з утриманням значення рН на рівні 11–12 одиниць. За дві години обробки озоном із постійним підлугуванням ефективність деструкції ЕДТА (рис. 2, а) становила 86%, у разі періодич-

ного підлугування — 73%, без підлугування — 58%. Слід відзначити, що повний розклад ЕДТА до N<sub>2</sub> і CO<sub>2</sub> вимагає значних енергетичних затрат (близько 120 кДж/моль комплексу ЕДТА з кобальтом [8]), і частіше за все відбувається частковий розклад, тобто до припинення комплексоутворювальної дії ЕДТА. У такому випадку можливе утворення проміжних сполук розкладу ЕДТА (наприклад, нітрilotриоцтова та амінодиоцтова кислоти) [9].

Визначено, що в процесі обробки модельного розчину РРВ озоном відбувається значне зниження рН: за дві години обробки 0,04М розчину ЕДТА (див. рис. 2, б) рН зменшилось із початкового значення 12,09 до кінцевого 4,67; при обробці 0,02М розчину щавлевої кислоти (рис. 3, б) — від 11,40 до 8,18; модельного розчину не упарених РРВ (рис. 4, б) — від

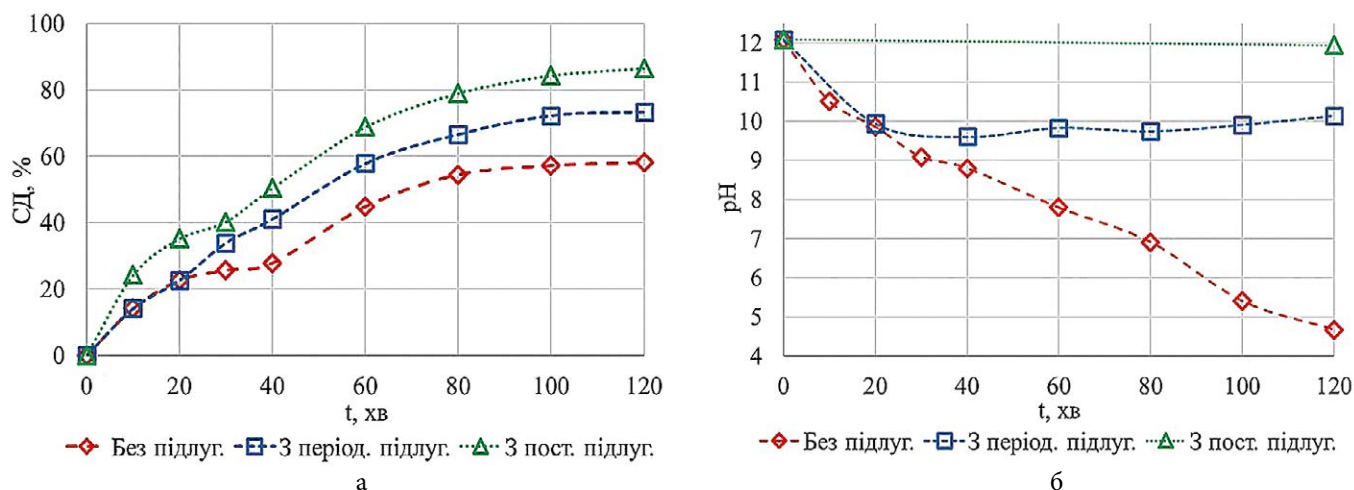


Рис. 2. Залежність ступеня деструкції (СД) ЕДТА (а) від часу озонування та зміна значень рН розчину (б) у процесі озонування

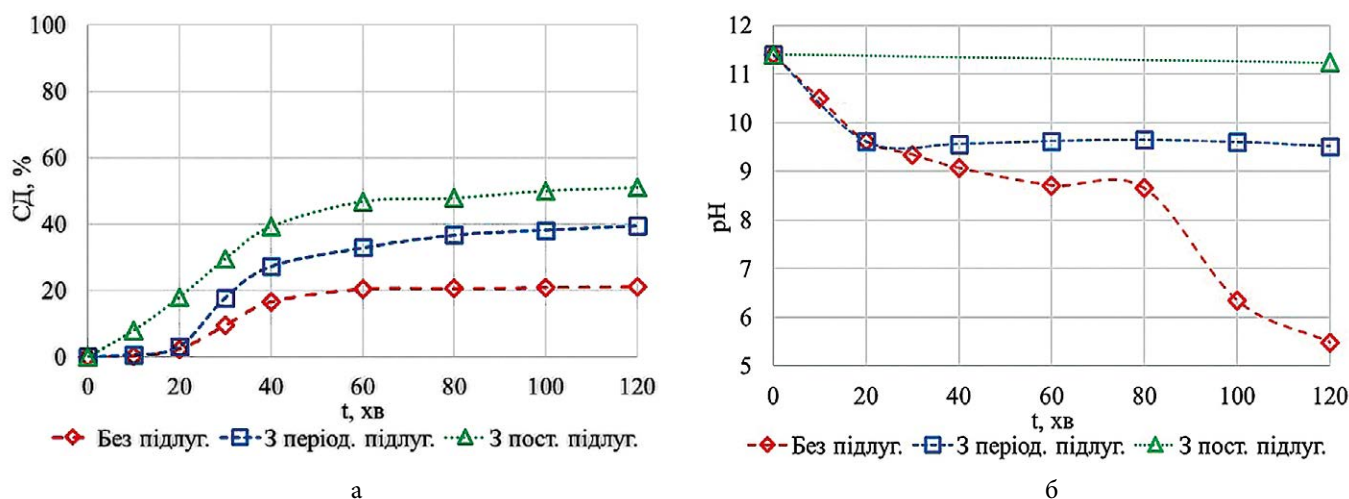


Рис. 3. Залежність СД щавлевої кислоти (а) від часу озонування та зміна значень рН розчину (б) у процесі озонування

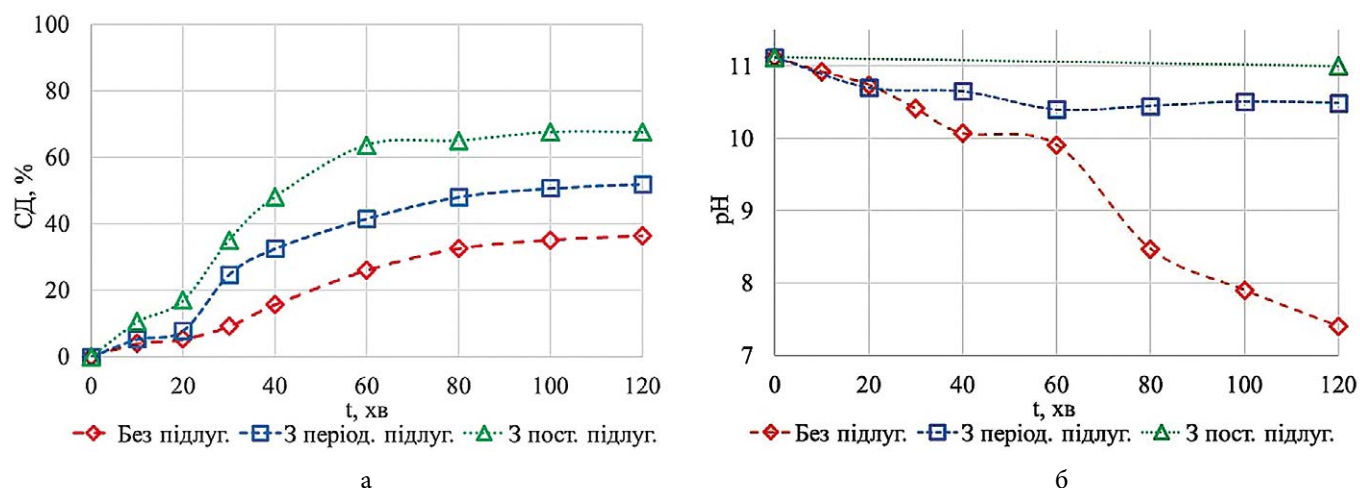


Рис. 4. Залежність СД органічних компонентів модельного розчину не упарених РРВ від часу озонування (а) та зміна значень рН розчину (б) у процесі озонування

11,5 до 6,34. Це можна пояснити тим, що в процесі пропускання через розчин озono-повітряної суміші відбувається розчинення значної кількості вуглекислого газу, який утворює в разі взаємодії з водою вуглекислоту або взаємодії озону з азотом повітря з подальшим утворенням у розчині азотної кислоти [10].

Оскільки за деструкції органічних речовин озonom відбувається значне зниження рН розчину, що в результаті знижує ефективність деструкції, було вирішено провести паралельні дослід з утриманням на рівні рН<sub>0</sub> (11–12 одиниць) двома способами — періодичним і постійним піддуговуванням.

Ефективність деструкції щавлевої кислоти (див. рис. 3, а) за постійного піддуговування становила 51 %, у разі періодичного піддуговування — 39 %, без піддуговування — 21 %. Таким чином, деструкція озonom ЕДТА як з піддуговуванням, так і без нього відбувається набагато ефективніше, ніж деструкція щавлевої кислоти, оскільки ЕДТА має значно більше циклів з молекулою ліганду, ніж щавлева кислота, тому і значно краще піддається озонуванню.

Деструкція ЕДТА (див. рис. 2, а), щавлевої кислоти (див. рис. 3, а) та модельного розчину РРВ (див. рис. 4, а) як під час піддуговування, так і без нього відбувається в два етапи: перший, більш швидкий, та другий, більш повільний. Перший етап закінчується відповідно для ЕДТА на 30-у хвилину, для щавлевої кислоти — на 40-у хвилину, для модельного розчину — на 20-у хвилину озонування. Наявність двох етапів за деструкції озonom можна пояснити тим, що швидкість витрати ·ОН-радикалів більша, ніж швидкість деструкції органічних речовин, тому зниження швидкості на другому етапі пояснюється

необхідністю накопичення цих радикалів. З іншого боку, наявність двох етапів може бути обумовлена утворенням продуктів деструкції органічних речовин. На першому етапі протікає накопичення їх, тобто озон витрачається тільки на окиснення вихідних органічних речовин. На другому, коли продукти деструкції вже накопичені в суттєвій кількості, озон витрачається як на руйнування вихідних органічних речовин, так і на окиснення проміжних продуктів.

Дослідження утворення проміжних продуктів деструкції та швидкості утворення вільних радикалів у цій роботі не здійснювалось, тому однозначно визначити роль кожного процесу в загальній деструкції ЕДТА та щавлевої кислоти неможливо. Остаточну відповідь можна отримати лише після проведення більш детальних досліджень. Найменша тривалість першого етапу деструкції органічної складової для модельного розчину РРВ (див. рис. 4, а) вірогідно є наслідком того, що в цьому розчині значний відсоток органічних речовин становлять СПАР, які відносно легко піддаються деструкції озonom. Так, уже через годину озонування в модельному розчині не упарених РРВ практично повністю припинялось піноутворення, що може свідчити про практично повну деструкцію СПАР, що містились у вихідному розчині.

Для модельного розчину не упарених РРВ ефективність становила відповідно 67 % за постійного піддуговування, 52 % за періодичного піддуговування та 36 % без піддуговування (див. рис. 4, а).

Проведені дослідження показали, що вплив піддуговування на ступінь деструкції практично не залежить від часу озонування, оскільки різниця між ступенем деструкції без піддуговування та ступенем



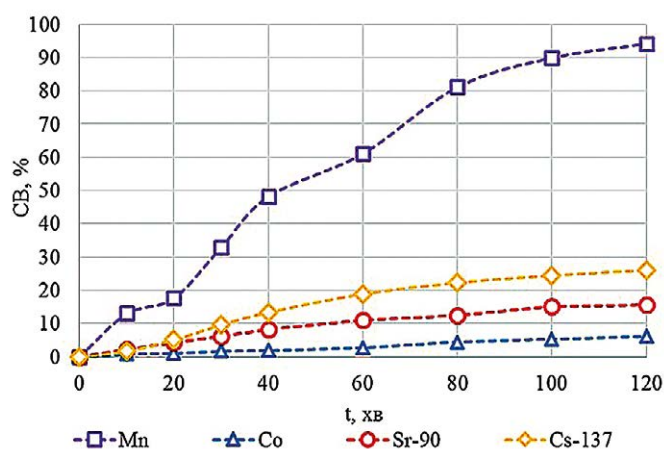


Рис. 5. Вплив тривалості озонування на ступінь видалення радіонуклідів із розчину

деструкції з підлогуванням практично однакова в усіх точках.

У процесі обробки органічних речовин озоном утворюються нанорозмірні аморфні осади на основі оксигідратів заліза Fe (II) і Fe (III) [11], на поверхні яких відбувається фіксація радіонуклідів за рахунок процесів співосадження та адсорбції. Тому було вирішено дослідити зміну концентрацій кобальту, мангану та активності  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$  (рис. 5) під час обробки модельного розчину не упарених РРВ озоном. Визначено, що за озонування відбувається окиснення та зменшення концентрації мангану в модельному розчині РРВ на 94,3%. За рахунок співосадження та адсорбції в модельному розчині РРВ знижується активність  $^{137}\text{Cs}$  на 26%, а  $^{90}\text{Sr}$  на 15,7%. Концентрація кобальту зменшується лише на 6% протягом експерименту, що можна пояснити утворенням надзвичайно стійких і стабільних комплексних сполук кобальту в розчинах з ЕДТА та щавлевою кислотою (ряд Ірвінга — Вільямса), а також із проміжними продуктами їхнього розпаду, які також утворюють комплексні сполуки з радіонуклідами [12].

### Висновки

1. Установлено, що в процесі обробки органічних речовин озоном відбувається значне зниження рН, що призводить до зниження ефективності деструкції.

2. Визначено, що найвища ефективність деструкції органічних компонентів РРВ досягається за постійного підлогування розчину та утримання рН на рівні 11–12.

3. Одержано дані, що максимальний ступінь деструкції ЕДТА в умовах експерименту значно ви-

щий (86%), ніж для щавлевої кислоти (51%), а максимальний ступінь деструкції органічних компонентів (ЕДТА, щавлева кислота, СПАР) модельних розчинів РРВ становив 67%.

4. Деструкція органічних компонентів РРВ відбувається у два етапи: швидкий (до 40–60 хв експерименту) та повільний, що ймовірно пов'язано зі швидким використанням радикалів ( $\cdot\text{OH}$  та  $\cdot\text{O}$ ) на першому етапі деструкції та необхідністю накопичення їх на другому етапі.

5. Визначено, що під час озонування відбувається окиснення та зменшення концентрації манганцю в модельному розчині РРВ на 94,3%. За рахунок співосадження та адсорбції в модельному розчині РРВ знижується активність  $^{137}\text{Cs}$  на 26%, а  $^{90}\text{Sr}$  на 15,7%. Концентрація кобальту зменшується на 6%.

6. Припинення піноутворення через годину озонування свідчить про практично повну деструкцію СПАР вихідного модельного розчину РРВ.

### Список використаної літератури

1. Поводження з радіоактивними відходами при експлуатації АЕС ДП «НАЕК «Енергоатом»: звіт. — Київ, 2016. — 137 с.
2. Ахмедзянов В. Р. Обращение с радиоактивными отходами: учебное пособие / В. Р. Ахмедзянов, Т. Н. Лашёнова, О. А. Максимова. — Москва: Энергия, 2008. — 284 с.
3. Никифоров А. С. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов / А. С. Никифоров, В. В. Куличенко, М. И. Жихарев. — Москва: Энергоатомиздат, 1985. — 184 с.
4. Андронов О. Б. О создании современной системы обращения с жидкими радиоактивными отходами на АЭС Украины. Постановка задачи / О. Б. Андронов // Проблемы безопасности атомных электростанций и Чернобиля. — 2015. — Вып. 24. — С. 32–41.
5. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. — Москва: Химия, 1977. — 376 с.
6. Метод ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов атомных станций / А. Э. Арустамов, А. В. Зинин, П. В. Красников [и др.] // Безопасность жизнедеятельности. — 2005. — № 4. — С. 23–31.
7. Запольський А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін, М. Т. Брик. — Київ: Лібра, 2000. — 552 с.
8. Гидротермальное окисление комплексов Со-ЭДТА / В. А. Авраменко, А. В. Войт, Е. Э. Дмитриева

- [и др.] // Доклады Академии наук. — 2008. — Т. 418. — № 3. — С. 1–4.
9. Simultaneous recovery of heavy metals and degradation of organic species copper and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) / A. J. Chandhary, J. D. Donoldson, S. M. Grimes [et al.] // Journal of Chemical Technology and Biotechnology. — 2000. — Vol. 75. — № 5. — P. 353–385.
  10. Исследование изменения рН воды при озонировании / А. В. Шабалина, Е. Д. Фахрутдинова, М. И. Федотова [и др.] // Вестн. Томск. гос. ун-та. — 2013. — № 375. — С. 200–203.
  11. Плотников В. И. Радиохимическое исследование соосаждения микроколичеств некоторых гидролизующихся элементов с гидроксидами и оксидами металлов / В. И. Плотников, И. И. Сафонов // Радиохимия. — 1983. — № 2. — С. 161–170.
  12. Martell A. E. Critical stability constants. Volume. 3 / A. E. Martell, R. M. Smith. — New York : Plenum Press, 1974. — 496 p.

**K. K. Yaroshenko, B. G. Shabalin, G. M. Bondarenko**

*SI “Institute of Environmental Geochemistry of NAS of Ukraine”, 34a, Palladin ave., Kyiv, 03142, Ukraine*

### **Investigation of the Processes of Organic Components Ozonolysis of Liquid Radioactive Waste Model Solutions of VVER Reactors**

The article highlights the problem of reprocessing of liquid radioactive waste (LRW) from the Ukrainian nuclear power plants with VVER reactors. The main method of these LRW treatment is distillation (evaporation) and ion exchange sorption. The final products of LRW processing by distillation are distillation residues, spent sorbents and sludges, and salt melt with significant radioactivity accumulated in large volumes, which do not meet the long-term storage and disposal criteria. So, it is necessary to develop a new, more efficient LRW treatment scheme that can solve the problems of large volumes of LRW and transfer waste to a state suitable for long-term storage and disposal. One of the important and challenging problems of LRW treatment is the presence of organic components (ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), oxalic acid, synthetic surfactants (SPAR) in the waste, since these substances complicate removal of radionuclides from the LRW. The results of investigation of ozonolysis conditions of LRW organic components are presented on the example

of a model solution with imitated solutions of disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid and ethane diacid. It was established, that ozonation of organic components of LRW results in decreasing of pH value, which causes reduction of their destruction efficiency. Control of the pH values at the initial level (11–12 units) by permanent alkalifying can increase the ozonolysis efficiency of LRW organic components in 30%. EDTA is better destructed by ozone than ethane diacid. Destruction of LRW organic components progresses in two stages: the first is fast and second is low. The maximum of EDTA destruction degree, in the experimental conditions, was 86%; destruction degree of ethane diacid — 51%; maximum of LRW model solution organic components (EDTA, ethane diacid, synthetic surface-active reagent) destruction degree was 67%. Due to co-precipitation and adsorption during the solution ozonizing, decrease in Mn concentration in LRW model solution reaches 94.3%, <sup>137</sup>Cs activity decreases by 26%, and <sup>90</sup>Sr — 15.7%, concentration of Co decreases only by 6%.

*Keywords:* liquid radioactive waste, ozonolysis and destruction of organic components, sodium ethylenediaminetetraacetate, oxalic acid, synthetic surfactants, cesium, strontium, cobalt, manganese.

### **References**

1. *Treatment with liquid radioactive wastes in exploitation of nuclear power plants by SE “NNEGC ‘Energoatom’”*. Kyiv, 2016, 137 p. (in Ukr.)
2. Ahmedzyanov V. R., Laschenova T. N., Maximova O. A. (2008). *Obrashenie s radioaktivnymi othodami* [Treatment with radioactive waste]. Moscow: Energy, 284 p. (in Russ.)
3. Nikiforov A. S., Kulichenko V. V., Zhyharev M. I. (1985). *Obezvrezhivanie zhidkih radioaktivnykh othodov* [Decontamination of liquid radioactive wastes]. Moscow: Energoatomizdat, 184 p. (in Russ.)
4. Andronov O. B. (2015). [About creation of modern system for treatment with liquid radioactive waste on nuclear power plants of Ukraine. Goal setting]. *Problemy bezpeky atomnykh elektrostantsiy i Chornobylya* [Problems of Nuclear Power Plants’ Safety and of Chornobyl], vol. 24, pp. 32–41. (in Russ.)
5. Rabinovich V. A., Havin Ya. Z. (1977). *Kratkij himicheskij spravochnik* [Quick chemical reference book]. Moscow: Chemistry, 376 p. (in Russ.)
6. Arustamov A. E., Zinin A. V., Krasnikov P. V., Prilepo Yu. P., Perevezencev V. V., Savkin A. E., Svitcov A. A., Hubecov S. B. (2005). Method of ion-selective purification

- of liquid radioactive waste of nuclear power plants. *Bezopasnost zhiznedeyatelnosti* [Life safety], vol. 4, pp. 23–31. (in Russ.)
7. Zapolskyi A. K., Mishkova-Klimenko N. A., Astrelin I. M., Bryk M. T. (2000). *Fyzyko-khimichni osnovy tekhnolohii ochyshchennia stichnykh vod* [Physico-chemical basis of technology of purification of waste waters]. Kyiv: Libra, 552 p. (in Ukr.)
  8. Avramenko V. A., Voyt A. V., Dmitrieva E. Je., Dobrzanskiy V. G., Majorov V. S., Sergienko V. I., Shmatko S. I. (2009). [Hydrothermal oxidation of complexes of Co-EDTA]. *Doklady Akademii nauk* [Report of Academy of Sciences], vol. 418, no. 3, pp. 1–4. (in Russ.)
  9. Chandhary A. J., Donaldson J. D., Grimes S. M., Hassan M., Spencer R. J. (2000). Simultaneous recovery of heavy metals and degradation of organic species copper and ethylenediaminetetra-acetic acid (EDTA). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, vol. 75, no. 5, pp. 353–385.
  10. Shabalina A. V., Fahrutdinova E. D., Fedotova M. I., Belova K. A., Bykova P. V. (2013). Investigation of change of water pH in ozonizing. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of Tomsk State University], vol. 375, pp. 200–203. (in Russ.)
  11. Plotnikov V. I., Safonov I. I. (1983). Radiochemical investigation of co-deposition of microquantity of some hydrolysable elements with hydroxide and oxides of metals. *Radiochemistry*, no. 2, pp. 161–170. (in Russ.)
  12. Martell A. E., Smith R. M. (1974). *Critical stability constants. Volume. 3*. New York: Plenum Press, 496 p.

Надійшла 01.04.2020

Received 01.04.2020