

На правах рукописи

ЕГОРИН Андрей Михайлович

**Извлечение радионуклида цезия-137 с использованием
селективных материалов и их устойчивость в
высокоминерализованных щелочных средах**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Владивосток – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте химии Дальневосточного отделения
Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

Научный руководитель: член-корреспондент РАН, доктор
химических наук
Авраменко Валентин Александрович

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Милютин Виталий Витальевич
(ведущий научный сотрудник,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт Физической
химии и электрохимии им. А.Н.
Фрумкина РАН)

доктор технических наук, профессор
Гордиенко Павел Сергеевич
(зав. лабораторией, Федеральное
государственное бюджетное учреждение
науки Институт химии Дальневосточного
отделения РАН)

Ведущая организация: Федеральное Государственное унитарное
предприятие «Производственное
объединение «Маяк» (ФГУП «ПО
«МАЯК»)

Защита состоится «__» _____ 2013 г. в ____ часов на заседании
диссертационного совета Д 005.020.01 при Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институте химии ДВО РАН по адресу: г.
Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке
ДВО РАН.

Автореферат разослан «__» _____ 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
к.х.н.

О.В. Бровкина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Извлечение и концентрирование цезия-137 осуществляется как в целях снижения активности жидких радиоактивных отходов (ЖРО), образующихся на предприятиях атомной отрасли, так и для его аналитического определения в радиоэкологическом мониторинге окружающей среды. Большую трудность для переработки представляет особая группа высокоминерализованных щелочных отходов – кубовые остатки, образующиеся при упаривании жидких радиоактивных отходов АЭС. Из них цезий удаляют с использованием высокоселективных сорбентов на основе малорастворимых ферроцианидов переходных металлов и резорцинформальдегидных смол. Негативными факторами при использовании этих материалов являются пептизация ферроцианидной составляющей композиционных сорбентов в щелочных и слабоминерализованных растворах, а также неустойчивость смол в щелочных средах. Помимо кубовых остатков проблему представляет переработка гетерогенных ЖРО, включающих пульпы фильтроматериалов и отработанных ионообменных смол.

Для перечисленных групп объектов остается актуальной необходимость разработки особых технологий их обезвреживания и, в частности, решение проблемы устойчивости сорбентов, а также оперативная оценка эффективности их работы в агрессивных средах при осуществлении процессов очистки в динамических условиях.

Список использованных сокращений:

АСМ – атомно-силовая микроскопия; АЭС – атомная электростанция; ВВЭР – водо-водяной энергетический реактор; ЖРО – жидкие радиоактивные отходы; КО – кубовый остаток; КФС – композиционный ферроцианидный сорбент; МЦФ – модифицированный целлюлозный фильтр; РАО – радиоактивные отходы; РБМК – реактор большой мощности канальный; РФС – резорцинформальдегидная смола; ФОЦ – ферроцианид; ФФС – фенолформальдегидная смола; ХФС – хитозанферроцианидный сорбент; ЯМР – ядерно-магнитный резонанс; Kd – коэффициент распределения; Kоч – коэффициент очистки

Целью работы является установление физико-химических закономерностей сорбции ^{137}Cs резорцинформальдегидными смолами и композиционными ферроцианидными сорбентами, изучение их устойчивости в процессах извлечения ^{137}Cs для аналитического определения и очистки ЖРО.

Основные поставленные задачи

- Разработать динамический метод оценки эффективности селективных сорбентов по распределению цезия-137 в неподвижной фазе;
- Исследовать физико-химические закономерности сорбции цезия-137 из высокоминерализованных щелочных сред известными ферроцианидными сорбентами Термоксид-35, ФНС, ФС-2, а также резорцинформальдегидной смолой с использованием разработанного метода;
- Получить дезактивирующую смесь для извлечения цезия-137 из гетерогенных жидких радиоактивных отходов;
- Разработать методы синтеза ферроцианидных сорбентов для использования в аналитических целях, обладающих повышенными сорбционно-селективными характеристиками и устойчивостью в слабо- и сильноминерализованных средах;
- Разработать методы синтеза ферроцианидных сорбентов с повышенными сорбционно-селективными характеристиками и устойчивостью в щелочных средах. Изучить равновесие сорбции цезия-137 на полученных сорбентах и, используя разработанный динамический метод, оценить их эффективность.

Научная новизна

- Предложен новый экспериментальный метод, позволяющий в динамических условиях оценить химическую устойчивость и сорбционные свойства селективных сорбентов на основании распределения цезия-137 в неподвижной фазе. Показано, что с использованием предложенного метода может быть оценена устойчивость и эффективность ферроцианидных

сорбентов и резорцинформальдегидной смолы при сорбции цезия из агрессивных сред.

– Установлено, что концентрирование золя ферроцианида переходного металла в условиях тепловой обработки поверхности хитозансодержащего целлюлозного носителя, приводит к прочному закреплению частиц размером 100 – 200 нм и сопровождается ростом высокодисперсной фазы ферроцианида переходного металла на поверхности носителя.

– Разработан способ реагентной регенерации сыпучих материалов, содержащих цезий-137, заключающийся в их промывке дезактивирующей смесью с последующим снижением ее агрегативной устойчивости с образованием осадков, что позволяет сократить объём радиоактивных отходов.

– Показано, что совместное осаждение высокодисперсной фазы ферроцианида переходного металла и хитозана с последующей термообработкой композиционного материала, позволяет получить новые хитозансодержащие сорбенты с высокой селективностью к цезию и устойчивостью в щелочных средах.

Практическое значение работы

– В динамических условиях оценена устойчивость промышленно изготавливаемых ферроцианидных сорбентов марок Термоксид-35, ФС-2, ФНС, резорцинформальдегидной смолы и новых хитозанферроцианидных сорбентов в высокоминерализованных щелочных средах. Результаты исследования устойчивости могут лечь в основу оптимизации процесса очистки кубовых остатков.

– Предложена жидкая дезактивирующая смесь для очистки гетерогенных ЖРО и сыпучих материалов от цезия-137, представляющая собой стабильную силоксан-акрилатную эмульсию, содержащую ферроцианид кобальта. Путем снижения агрегативной устойчивости отработанной дезактивирующей смеси с образованием коагулятов

обеспечивается высокое сокращение объема радиоактивных отходов.

– Получены устойчивые ферроцианидные сорбенты на целлюлозном носителе для аналитического определения цезия-137 в водных объектах окружающей среды.

На защиту выносятся

– Экспериментальный метод исследования распределения активности радионуклидов в слое неподвижной фазы селективных сорбентов и результаты изучения устойчивости ряда ферроцианидных сорбентов и резорцинформальдегидной смолы, полученные с использованием разработанного метода.

– Результаты исследования дезактивации сыпучих материалов стабильной силоксан-акрилатной эмульсией, содержащей ферроцианид кобальта.

– Особенности формирования устойчивой высокодисперсной фазы ферроцианида переходного металла на поверхности целлюлозного носителя.

– Способ получения и сорбционно-селективные характеристики хитозансодержащих композиционных ферроцианидных сорбентов.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пунктах: 3. «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях» и 11. «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования. Полученные в работе выводы не противоречат современным представлениям о синтезе и свойствах ферроцианидных сорбентов и резорцинформальдегидных смол.

Личный вклад автора

Соискателем выполнен анализ литературных данных по теме исследования, проведена основная часть экспериментов. Обсуждение полученных результатов и подготовка материалов к публикации велась совместно с соавторами работ и научным руководителем. Автор неоднократно принимал участие в российских и международных конференциях с устными и стендовыми докладами по теме диссертационной работы.

Апробация работы

Основные результаты работы были представлены на следующих научных мероприятиях: I, II, III, IV Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (Владивосток, 2008, 2009, 2010, 2011); III, IV Российской школе по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2008, 2010); V Юбилейной молодежной научно-практической конференции «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы» (Озерск, 2009); V, VI Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2010», «Физикохимия-2011» (Москва, 2010, 2011); VII Международной научно-технической конференции "Современные проблемы экологии" (Тула, 2013).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 работ, из них 3 статьи, опубликованные в ведущих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК: «Радиохимия», «Доклады академии наук», «Вопросы радиационной безопасности».

Связь работы с научными программами

Работа выполнена в лаборатории сорбционных процессов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук в соответствии с программой ФНИ государственных академий наук на 2008–2012 гг., направление 39. Химические аспекты современной экологии и

рационального природопользования, включая научные проблемы утилизации и безопасного хранения радиоактивных отходов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ, гранты: 08-03-16039-моб_з_рос; 09-03-16002-моб_з_рос; 09-03-90748-моб_ст; 09-03-98507-р_восток_а «Коллоидно-устойчивые наноразмерные селективные сорбенты для дезактивации сыпучих материалов»; 10-03-16031-моб_з_рос; 10-03-90750-моб_ст; 11-03-90732-моб_ст; 12-03-31687 «Исследование механизмов и физико-химических особенностей сорбции цезия на фенолоальдегидных смолах». Работа выполнялась при финансовой поддержке Президиума РАН, гранты: 12-III-B-04-038 «Исследование коллоидной неустойчивости композиционных ферроцианидных сорбентов»; 13-III-B-04-032 «Исследование физико-химических особенностей сорбции цезия-137 на фенолоальдегидных смолах».

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов, списка литературы из 138 наименований. Работа изложена на 116 страницах печатного текста, включает 37 рисунков и 9 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, сформулированы цель и задачи данного исследования, рассмотрены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы, посвященной извлечению и концентрированию ^{137}Cs из многокомпонентных высокоминерализованных растворов. Представлены данные о сорбционных материалах для селективного извлечения ^{137}Cs . Описаны типы и способы получения ферроцианидных сорбентов. Отмечается, что свойства композиционных ферроцианидных сорбентов зависят от строения и содержания в них ферроцианида переходного металла.

Представлены данные о строении и сорбционных свойствах фенол- и резорцинформальдегидных смол.

Во второй главе приведены методики проведения сорбционных экспериментов. Описан динамический метод оценки эффективности и устойчивости селективных сорбентов по распределению цезия-137 в неподвижной фазе. Перечислены объекты исследования (сорбционные материалы) и методы их получения.

В работе были использованы следующие сорбционные материалы

1) Промышленно изготавливаемые

Ферроцианидные сорбенты ФС-2, ФНС, Термоксид-35, характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Характеристики используемых в работе промышленно изготавливаемых ферроцианидных сорбентов

Сорбент	Носитель	Содержание ФОЦ % масс.	№ ТУ
ФС-2	кремниевая кислота	45–59	6-09-40-569-84
ФНС	силикагель ШСКГ*	10	2641-003-51255813- 2007
Термоксид-35	гидроксид циркония	32–36	2641-003-51255813- 2007

* ГОСТ 3956-76

2) Полученные в работе

1. *Резорцинформальдегидная смола (РФС)*. Получали поликонденсацией резорцина и формалина в присутствии RbOH. Мольное соотношение формалина, резорцина и щелочи – 1 : 0,27 : 0,27.

2. *Дезактивирующая смесь*. Получали последовательным добавлением раствора соли Co(II) и раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ к предварительно разбавленной в 500 раз силоксан-акрилатной эмульсии КЭ 13-36 (ООО НПП «Астрохим», ТУ 2251-016-18733105-2002).

3. *Модифицированные целлюлозные фильтры (МЦФ)*. Получали концентрированием золя ферроцианида переходного металла в условиях тепловой обработки поверхности целлюлозного носителя. Содержание

ферроцианида переходного металла 1–3 % масс. Получены образцы с использованием ФОЦ меди-калия (МЦФ меди-калия), ФОЦ никеля-калия (МЦФ никеля-калия), ФОЦ кобальта-калия (МЦФ кобальта-калия).

4. *Хитозанферроцианидный сорбент (ХФС)*. Получали осаждением хитозана и суспензии ферроцианида переходного металла в щелочной среде. Содержание ферроцианида переходного металла составляет 70 % масс. Были получены сорбенты с использованием ФОЦ меди-калия (ХФС меди-калия), никеля-калия (ХФС никеля-калия).

Для сравнения и оценки устойчивости сорбентов в динамических условиях использовали разработанный нами метод, схема которого приведена на рисунке 1 а. Аликвоту модельного раствора (25–100 см³), содержащую метку цезия-137, пропускали через слой сорбента, равномерно распределенного равными частями по последовательно соединенным колонкам. Затем измеряли активность сорбента в каждой колонке (рисунок 1 б) и пропускали новую аликвоту раствора того же состава. Результаты измерений переводили в трехмерный вид (рисунок 1 в), предварительно рассчитав относительную активность каждой колонки по формуле:

$$A_N = \frac{Sp/V}{Sc/m}, \quad (1)$$

где A_N – относительная активность колонки;

S_p – активность аликвоты исходного раствора, Бк/дм³;

V_p – объем аликвоты, дм³;

S_c – активность сорбента в колонке, Бк/г;

m – масса сорбента в колонке, г.

Выходные кривые сорбции цезия-137 отображали в виде изменения коэффициента очистки в процессе пропускания раствора через сорбент. Коэффициент очистки ($K_{оч}$) определяли по отношению исходной удельной активности аликвоты раствора (Бк/дм³) к удельной активности аликвоты раствора (Бк/дм³), профильтрованной через сорбент.

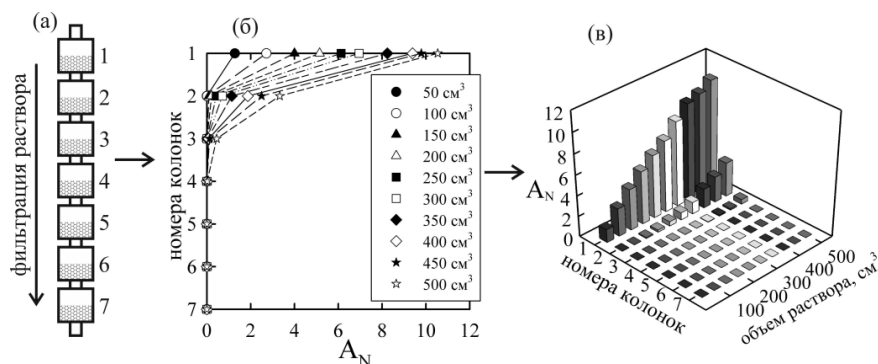


Рисунок 1 – Зависимость распределения цезия-137 в колонках от объема пропущенного модельного раствора (сорбент Термоксид-35), а) схема эксперимента б) двухмерное и в) трехмерное отображение результатов эксперимента, характеристики модельного раствора: NaNO_3 – $2,95$ моль/дм³; NaOH – 1×10^{-4} моль/дм³; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – 2×10^{-2} моль/дм³; объем сорбента 2 см³

В третьей главе приведены результаты исследования распределения ¹³⁷Cs в слое неподвижной фазы ферроцианидных сорбентов Термоксид-35 (рисунок 1), ФС-2 и ФНС-2 (рисунок 2). В экспериментах использованы модельные растворы, имитирующие кубовые остатки АЭС по солесодержанию, рН и присутствию органических комплексонов.

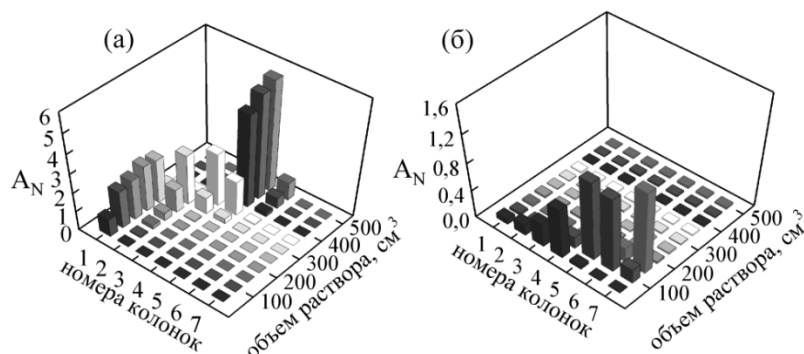
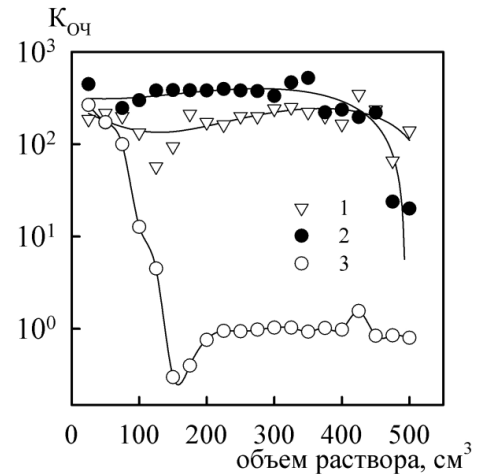


Рисунок 2 – Распределения ¹³⁷Cs в колонках после сорбции из раствора, содержащего: NaNO_3 – $2,95$ моль/дм³; NaOH – 1×10^{-4} моль/дм³; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – 2×10^{-2} моль/дм³. а) ФНС, б) ФС-2; объем сорбента 2 см³

Сорбент Термоксид-35 имеет наибольшую устойчивость в модельном растворе кубового остатка АЭС (рисунок 1 в, рисунок 3), что связано с устойчивостью гидроксида циркония и ферроцианида никеля-калия в щелочных средах, в сравнении с ФНС и ФС-2 (рисунок 2).

Распределение цезия в колонках с сорбентами ФНС и ФС-2 говорит об их разрушении. Наиболее сильно деструкции подвержен ФС-2 (рисунок 2 б). Эффективность ФНС снижается после 200 колоночных объемов пропущенного модельного раствора (рисунок 3, кривая 2), что, вероятно, связано с растворением носителя – силикагеля в щелочной среде.

Рисунок 3 – Выходные кривые сорбции цезия-137 из модельного раствора, содержащего: NaNO_3 – 2,95 моль/дм³; NaOH – 1×10^{-4} моль/дм³; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – 2×10^{-2} моль/дм³.
1) Термоксид-35, 2) ФНС, 3) ФС-2



Кроме того, были получены распределения цезия-137 в колонках с ФС-2 при использовании растворов а) нитратно-щелочного, б) нитратно-щелочного, содержащего оксалат-ионы и в) нитратно-щавелевокислого (рисунок 4).

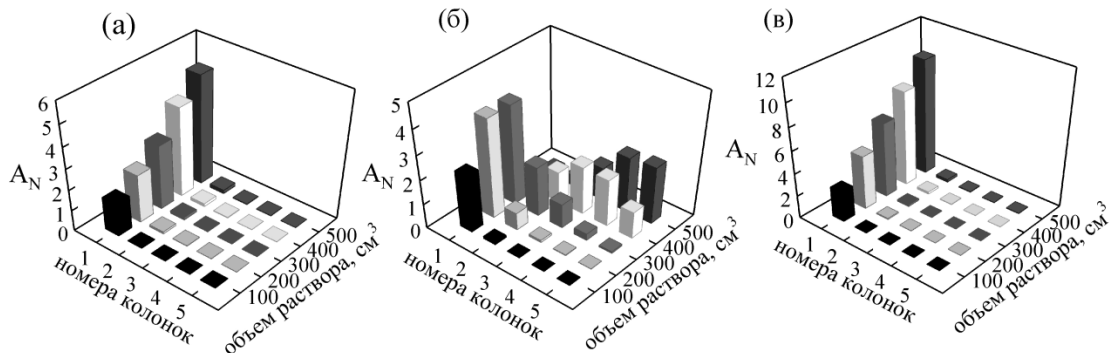


Рисунок 4 – Распределения ^{137}Cs в колонках с ФС-2 после сорбции из модельных растворов, содержащих (моль/дм³) а) NaNO_3 – 2,95; NaOH – 3×10^{-4} (рН 10.5); б) NaNO_3 – 2,95; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – 2×10^{-2} ; NaOH – 3×10^{-4} (рН 10.5); в) NaNO_3 – 2,95; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – 2×10^{-2} (рН 2–3); суммарный объем сорбента 2 см³

На основании полученных распределений, а также результатов атомно-абсорбционного анализа растворов, пропущенных через ФС-2, сделан вывод,

что разрушение сорбента в имитате кубового остатка главным образом связано с разрушением ферроцианида меди-калия. Разрушение, вероятно, происходит вследствие окислительно-восстановительной реакции между оксалат-ионами и внешнесферной медью ферроцианида меди-калия с образованием соединений меди(I) в щелочных средах.

Распределения цезия-137 в колонках, содержащих сорбент, показывают, что в модельных растворах, не содержащих оксалат-ионы, ФС-2 с содержанием ФОЦ 45–59 % масс обладает большей эффективностью по сравнению с Термоксидом-35 с содержанием ФОЦ 32–36 % масс (рисунок 5).

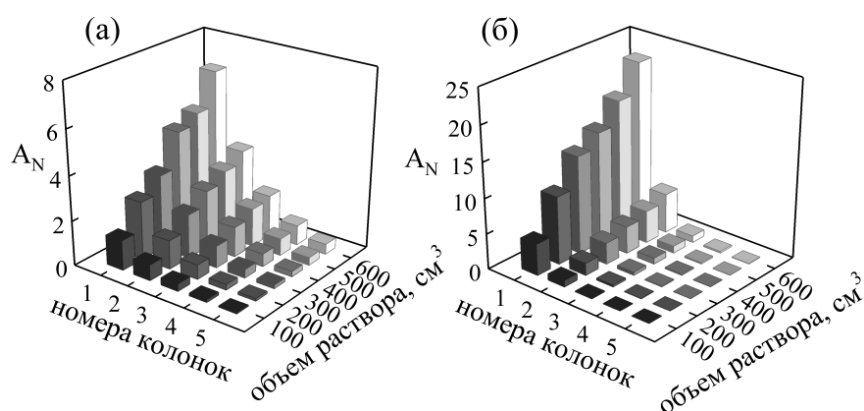


Рисунок 5 – Распределения ^{137}Cs в колонках после сорбции из модельного раствора, содержащего (моль/дм³) NaNO_3 – 3,5; KNO_3 – 0,4; NaOH – 1×10^{-3} (pH 11,0).

а) Термоксид-35, б) ФС-2; объем сорбента 2 см³

В главе 4 приведены результаты исследования сорбции цезия-137 в слое неподвижной фазы органического селективного катионита – резорцинформальдегидной смолы. Полученные распределения цезия-137 в колонках со смолой (рисунок 6) и выходные кривые сорбции (рисунок 7) указывают на рост эффективности извлечения радионуклида катионитом с увеличением pH раствора.

Длительное воздействие сильнощелочных сред на смолу сопровождается снижением ее эффективности. Через 150 колоночных объемов происходит снижение коэффициента очистки (рисунок 7, кривая 3) и уменьшение активности первой колонки (рисунок 6 в).

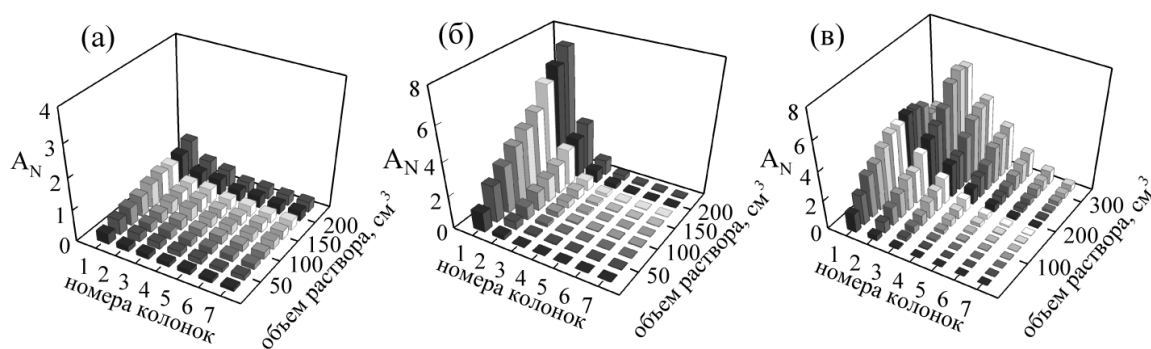
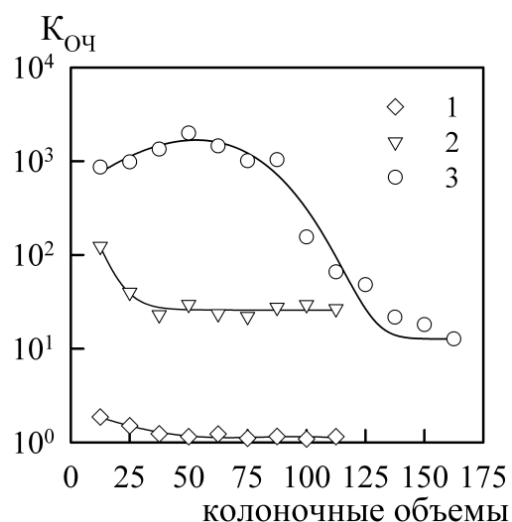


Рисунок 6 – Распределения ^{137}Cs в колонках со смолой (H-форма) после сорбции из модельных растворов, содержащих: KNO_3 – $0,24$ моль/дм³ и NaOH а) 1×10^{-3} моль/дм³, б) 1×10^{-2} моль/дм³, в) 1 моль/дм³; объем смолы 2 см³

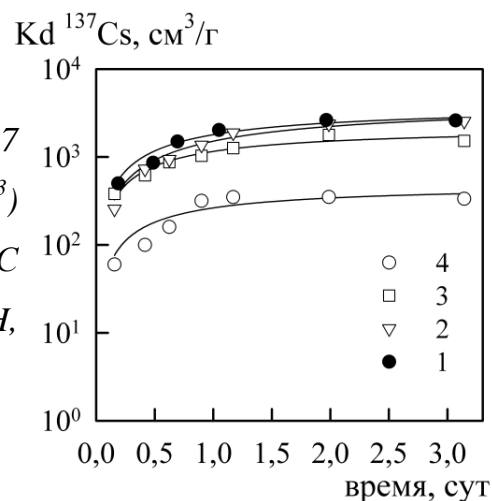
Были исследованы возможные причины разрушения смолы в сильнощелочных средах. Определено, что предварительное воздействие смеси $1\text{M NaOH} + 10\% \text{H}_2\text{O}_2$ на смолу (РФС- $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$) приводит к снижению ее селективности (рисунок 8, кривая 4) по сравнению с контрольным, необработанным образцом (рисунок 8, кривая 1).

Рисунок 7 – Выходные кривые сорбции цезия-137 из модельного раствора, содержащего KNO_3 – $0,24$ моль/дм³ и NaOH 1) 1×10^{-3} моль/дм³, 2) 1×10^{-2} моль/дм³, 3) 1 моль/дм³



Предварительное воздействие на катионит раствора $10\% \text{H}_2\text{O}_2$ (РФС- H_2O_2) или 1M раствора NaOH , не содержащего растворенный кислород (РФС- NaOH), не сопровождается заметным изменением избирательности к цезию (рисунок 8, кривые 2, 3).

Рисунок 8 – Изменение K_d при сорбции цезия-137 в статике из раствора, содержащего (моль/дм³) $KNO_3 - 0,24$, $NaOH 1 \times 10^{-1}$, $T:Ж = 1:1000$. 1) РФС без предварительной обработки, 2) РФС-NaOH, 3) РФС- H_2O_2 , 4) РФС-NaOH+ H_2O_2



Спектры ¹³C ЯМР указывают на заметные структурные изменения образца смолы, обработанного смесью $H_2O_2 + NaOH$ (рисунок 9). Увеличение интенсивности сигнала 130 м.д., соответствующего в ароматическом кольце атому C5, может свидетельствовать о разрывах мостиковых $-CH_2-$ групп, соединенных с соседним атомом C4. Усиление интенсивности сигнала 24–29 м.д., отвечающего за $-CH_2$ или $-CH_3$, и появление плеча в области 40–45 м.д., имеющего отношение к резонансу бензильной группы, также может являться следствием разрыва полимерной цепи.

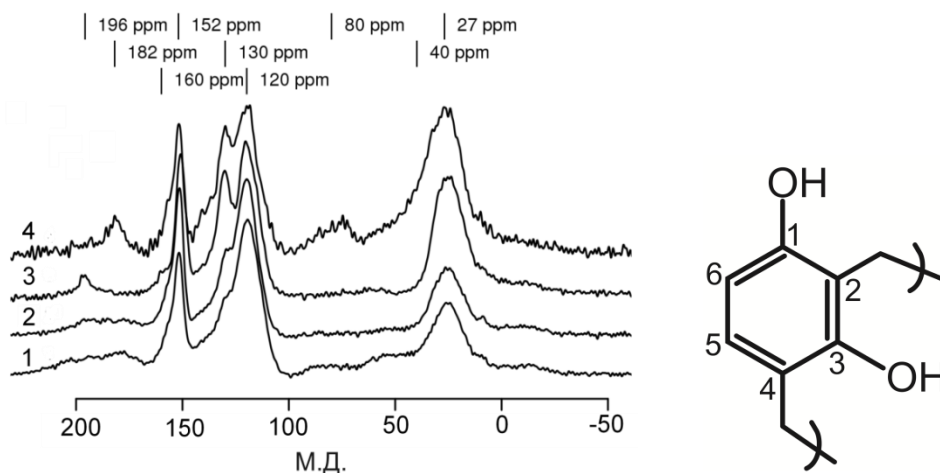


Рисунок 9 – Спектры ЯМР ¹³C резорцинформальдегидной смолы и ее мономера,

- 1) РФС без предварительной обработки, 2) РФС-NaOH, 3) РФС- H_2O_2 ,
- 4) РФС-NaOH+ H_2O_2

Таким образом, на основании данных ЯМР определено, что снижение селективности РФС при длительном воздействии сильнощелочных сред связано с окислительной деполимеризацией катионита.

Глава 5 посвящена получению и испытанию дезактивирующей смеси для очистки гетерогенных ЖРО, представляющей собой силоксан-акрилатную эмульсию КЭ 13-36, содержащую ФОЦ кобальта-калия в растворе КСl. Смесь обладает высокой агрегативной устойчивостью, которая сохраняется в течение длительного времени в том числе при фильтрации через пористые и сыпучие объекты.

Статические эксперименты по регенерации ионообменной смолы КУ 2-8, содержащей цезий-137, показали снижение ее активности в 174 раза при использовании жидкой дезактивирующей смеси (рисунок 10 а, кривая 1). Аналогичный эксперимент с раствором КСl сопровождается незначительным снижением активности смолы (рисунок 10 а, кривая 2).

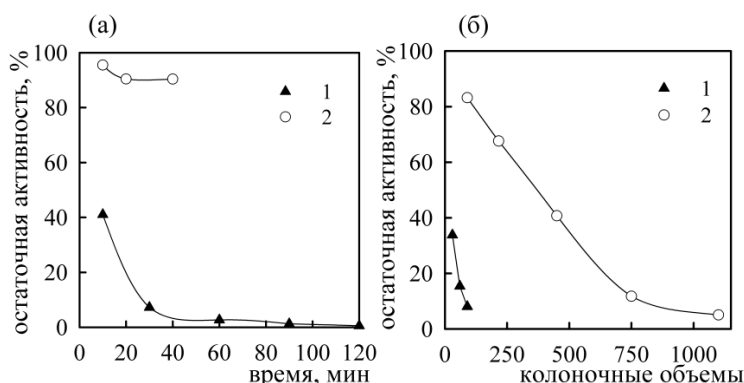


Рисунок 10 – Очистка сыпучих материалов от цезия-137, а) регенерация катионита КУ 2-8, статические условия эксперимента, б) дезактивация цеолита Чугуевского месторождения, динамические условия эксперимента:

1) дезактивирующая смесь с раствором КСl (10 г/дм^3); 2) раствор КСl (10 г/дм^3)

Динамические эксперименты показали, что при пропускании 90 колоночных объемов дезактивирующей смеси через слой загрязненного цезием-137 цеолита Чугуевского месторождения, его активность уменьшилась в 12.5 раза (рисунок 10 б, кривая 1). В процессе фильтрации снижения стабильности дезактивирующей смеси не произошло. В аналогичных условиях для снижения активности цеолита, содержащего цезий-137, необходимо пропустить > 1000 колоночных объемов раствора КСl

(рисунок 10 б, кривая 2), что подтверждает высокую эффективность дезактивирующей смеси.

Агрегативная устойчивость обработанной дезактивирующей смеси может быть снижена, что позволяет сконцентрировать цезий-137 в небольшом объеме образующихся коагулятов. Это обеспечивает высокое сокращение объема радиоактивных отходов.

Глава 6 посвящена получению и свойствам модифицированных целлюлозных фильтров (МЦФ) для извлечения ^{137}Cs в аналитических целях.

Сорбционный материал представляет собой целлюлозный носитель марки «синяя лента» со сформированным слоем близких по размеру наноразмерных частиц ФОЦ переходного металла. В слабоминерализованных растворах значения K_d , полученные на МЦФ (рисунок 11, кривая 1), снижаются, что связано с пептизацией ферроцианида переходного металла – переходом в коллоидное состояние.

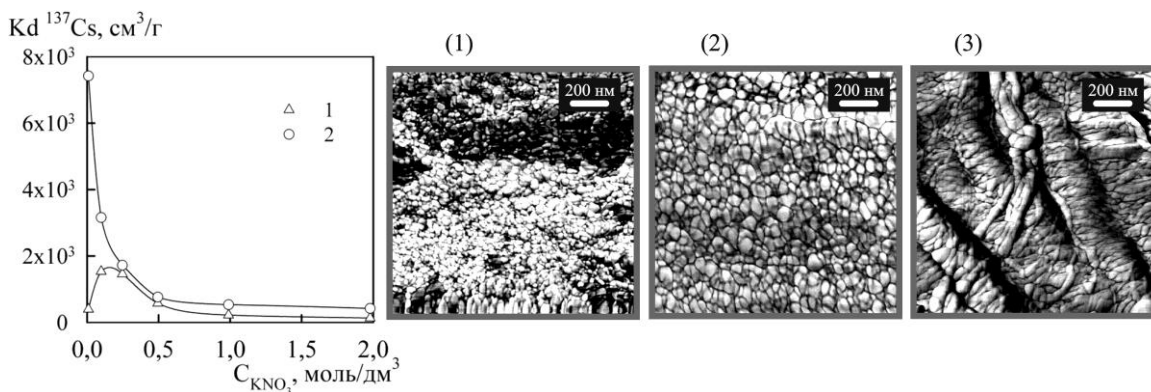


Рисунок 11 – Зависимость коэффициента распределения от концентрации KNO_3 в растворе и АСМ изображения поверхности МЦФ 1) МЦФ кобальта-калия; 2) хитозансодержащий МЦФ кобальта-калия; 3) поверхность не модифицированной целлюлозы

Применение хитозансодержащего целлюлозного носителя, который получали импрегнированием раствором хитозана гидрохлорида, позволяет повысить стабильность МЦФ в слабоминерализованных растворах (рисунок 11, кривая 2). Хитозан изменяет отрицательное значение потенциала протекания поверхности целлюлозного носителя (рисунок 12) за счет

положительного заряда протонированных аминогрупп. Это позволяет повысить прочность сцепления отрицательно заряженных коллоидных частиц ферроцианида переходного металла (таблица 2) с поверхностью носителя.

Рисунок 12 – Электрокинетические свойства целлюлозного носителя: 1) исходного, 2) модифицированного хитозаном

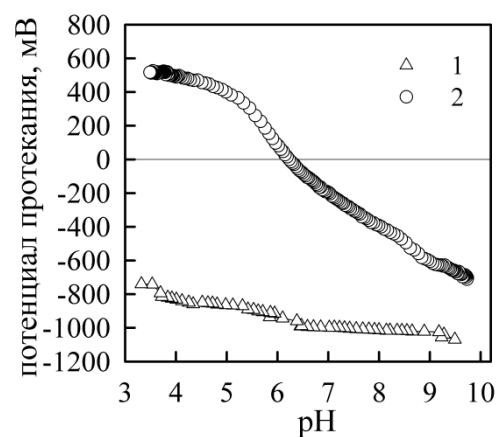


Таблица 2 – Измеренные радиусы и заряды частиц некоторых ферроцианидных зелей

	Co ²⁺		Ni ²⁺		Cu ²⁺	
	1 : 1	1 : 2	1 : 1	1 : 2	1 : 1	1 : 2
Me ²⁺ : [Fe(CN) ₆] ⁴⁻	1 : 1	1 : 2	1 : 1	1 : 2	1 : 1	1 : 2
Заряд частиц (мВ.)	-47,8	-53,5	-39	-54,5	-54,5	-59,1
Размер частиц (нм.)	171,5	181	115,5	246	101,5	136,5

Проведены испытания полученных хитозансодержащих МЦФ для извлечения цезия-137 из водопроводной воды р. Москва. Извлечение цезия-137 при фильтрации воды через три фильтра диаметром 4,5 см со скоростью 100 и 250 см³/час превышает 99 %.

Хитозансодержащие МЦФ могут быть использованы для извлечения цезия-137 из высокоминерализованных сред. Снижение гамма-активности раствора после извлечения цезия-137 на хитозансодержащих МЦФ меди-калия позволило уменьшить погрешность определения америция-241 в трапных водах объекта «Укрытие». Устойчивость хитозансодержащих МЦФ меди-калия в щелочных средах связана с химической стабильностью ФОЦ меди-калия, которая ограничена pH ≤ 11.

Глава 7 посвящена синтезу и свойствам хитозансодержащего ферроцианидного сорбента, устойчивого в щелочных средах.

Процесс совместного осаждения высокодисперсного ферроцианида переходного металла и хитозана в щелочной среде позволяет получить композиционный сорбент с большой массовой долей сорбционного компонента (~70 % масс). Это обеспечивает высокую эффективность извлечения цезия-137 из высокоминерализованных растворов. Благодаря устойчивости хитозана в щелочах достигается стабильность материала в растворах с высокими значениями pH.

Для извлечения цезия-137 из щелочных растворов с $\text{pH} > 11$ предпочтительнее использовать ХФС-никеля-калия. Сорбент ХФС-меди-калия в растворах с $\text{pH} > 11$ не сорбирует цезий-137 (таблица 3, столбец 5) вследствие неустойчивости и разрушения ферроцианида меди-калия в щелочных средах. Коэффициенты распределения, полученные в модельных растворах кубового остатка на сорбенте с высокой устойчивостью Термоксид-35 и сорбенте ХФС-никеля-калия, имеют близкие значения (таблица 3, столбец 4, 6). Сорбент ФНС неустойчив в жидких средах с $\text{pH} > 11$ ввиду растворения носителя силикагеля (таблица 3, столбец 7).

Таблица 3 – Сорбционно-селективные характеристики промышленных и полученных в работе сорбентов

Состав раствора	pH	Т:Ж	K_d ^{137}Cs , $\text{см}^3/\text{г} \times 10^4$ на сорбентах:			
			ХФС никеля- калия	ХФС меди- калия	Термоксид- 35	ФНС
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
$\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	9	1:400	0,6	н/и	7,2	1,0
1М NaNO_3	6	1:400	4,8	н/и	8,1	7,3
Имитат КО ВВЭР**	≥ 12	1:400	4,3	н/и	4,6	0*
0.3М $\text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$	11	1:1000	1,4	6,0	1,6	н/и
0.3М $\text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$	11.5	1:1000	2,1	0*	1,9	н/и
0.3М $\text{NaNO}_3 + \text{NaOH}$	12	1:1000	1,4	0*	1,4	н/и

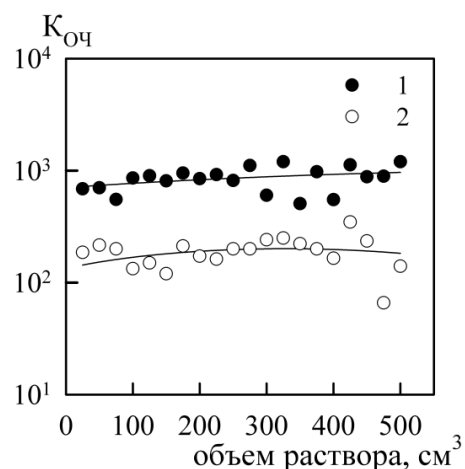
* – в данных условиях сорбент неустойчив

** – имитат кубового остатка реактора ВВЭР, содержащий NaNO_3 – 3,5 моль/дм³; NaOH – 0,1 моль/дм³; KNO_3 – 0,4 моль/дм³

н/и – измерения не производились

В динамических условиях среднее значение коэффициента очистки модельного раствора кубового остатка для ХФС-никеля-калия составило 830, Термоксида-35 – 170 (рисунок 13).

Рисунок 13 – Выходные кривые сорбции ^{137}Cs из модельного раствора, содержащего (моль/дм³): NaNO_3 – 2,95; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – 2×10^{-2} , pH 10 – 11.
1) – ХФС-никеля-калия; 2) – Термоксид-35; объем сорбента 2 см³, объем раствора 0,5 дм³



Полученное распределение цезия-137 в колонках после извлечения из щелочного раствора указывает на высокую эффективность и достаточную устойчивость сорбента ХФС-никеля-калия (рисунок 14).

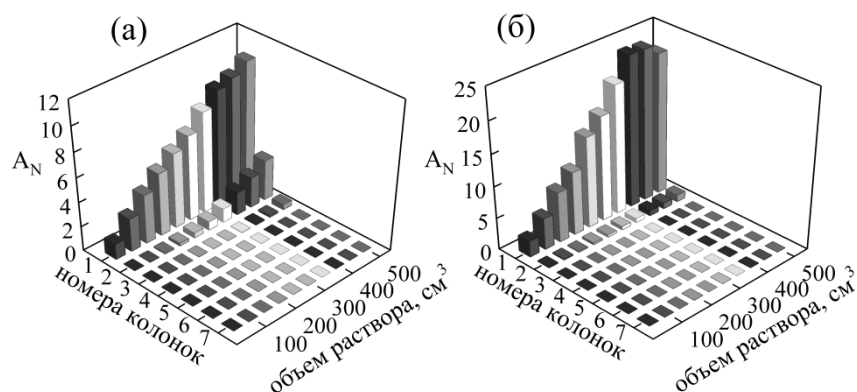


Рисунок 14 – Распределения цезия-137 в колонках с сорбентом после сорбции из раствора, содержащего (моль/дм³): NaNO_3 – 2,95 моль/дм³; $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – 0.02 моль/дм³ и pH 10–11. а) Термоксид-35, б) ХФС никеля-калия; объем сорбента 2 см³

Выводы

1. Установлены физико-химические закономерности сорбции ^{137}Cs композиционными ферроцианидными сорбентами и резорцинформальдегидной смолой. Разработаны методы получения устойчивых композиционных сорбентов на целлюлозных носителях и в хитозановой матрице, а также дезактивирующей смеси для извлечения ^{137}Cs из сыпучих материалов. Разработан метод оценки эффективности селективных сорбентов в динамических условиях сорбции цезия.
2. Определены особенности сорбции ^{137}Cs из высокоминерализованных щелочных сред ферроцианидными сорбентами Термоксид-35, ФНС, ФС-2. Показано, что в щелочных средах наиболее эффективен Термоксид-35. При пропускании 250 колоночных объемов коэффициент очистки нитратно-щелочного раствора (pH 10-11) от ^{137}Cs сорбентом Термоксид-35 составляет 170.
3. Установлено, что длительное воздействие щелочных сред на резорцинформальдегидную смолу сопровождается снижением ее селективности к ^{137}Cs с сохранением емкости.
4. Исследована очистка ионообменной смолы КУ 2-8 и цеолита Чугуевского месторождения от ^{137}Cs с использованием дезактивирующей смеси на основе силоксан-акрилатной эмульсии, содержащей ферроцианид кобальта. Применение смеси позволяет снизить содержание ^{137}Cs в КУ 2-8 и цеолите Чугуевского месторождения в 12.5 и 175 раз соответственно.
5. Установлено, что при сорбции микроколичеств ^{137}Cs из слабо- и высокоминерализованных жидких сред целлюлозными фильтрами, модифицированными ферроцианидами переходных металлов, степень извлечения ^{137}Cs из водопроводной воды в динамических условиях превышает 99 %, из жидких технологических сред объекта “Укрытие” превышает 95 %.
6. Разработан метод синтеза хитозансодержащих ферроцианидных сорбентов, обладающих высокими сорбционно-селективными

характеристиками и устойчивостью в щелочных средах. Показано, что ХФС меди-калия неустойчив в растворах с $\text{pH} > 11$, ХФС никеля-калия более устойчив и сохраняет сорбционные свойства в растворах с $\text{pH} 11\text{--}12$. Содержание ферроцианида переходного металла в сорбентах достигает $\sim 70\%$ масс.

7. Изучены сорбционные свойства хитозансодержащих ферроцианидных сорбентов по отношению к ^{137}Cs . При пропускании 250 колоночных объемов коэффициент очистки нитратно-щелочного раствора ($\text{pH} 10\text{--}11$) от ^{137}Cs сорбентом ХФС никеля-калия составляет 830. Значения K_d ^{137}Cs на сорбенте ХФС никеля-калия составляет $\sim 10^4$ $\text{см}^3/\text{г}$ при сорбции из нитратно-щелочного раствора ($\text{pH} 12$) и имитата кубового остатка реактора ВВЭР ($\text{pH} 12$).

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М., Царев С.А., Сергиенко В.И. Коллоидно-устойчивые наноразмерные селективные сорбенты для дезактивации сыпучих материалов // Доклады Академии наук. 2008. – Т. 422. – № 5. – С. 625-628.

2. Егорин А.М., Авраменко В.А. Динамика сорбции радионуклидов цезия на селективных ферроцианидных сорбентах. Распределение активности ^{137}Cs в неподвижной фазе // Радиохимия. 2012. – Т. 54. – № 5. – С. 445-450.

3. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М., Марковцева Т.Г., Рябушкин А.Н., Narjula R. Наноразмерные латексы, содержащие полиакриловую кислоту, и их роль в переносе и фиксации радионуклидов на объектах атомной энергетики // Вопросы радиационной безопасности. 2008. – № 4. – С. 23–30.

Статьи, опубликованные в других журналах:

Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М., Маринин Д.В., Сергиенко В.И. Синтез и применение коллоидно-устойчивых селективных сорбентов на основе наноразмерных латексов, содержащих полиакриловую кислоту // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. 2010. – Т. 1. – № 1. – С. 19–29.

Материалы конференций:

1. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Егорин А.М. Синтез и свойства материалов на основе целлюлозы и ферроцианидов переходных металлов для анализа цезийсодержащих растворов // Материалы IV Международного интернет-симпозиума по сорбции и экстракции ISSE-2011; под общ. ред. чл.-корр. РАН В.А. Авраменко – Владивосток: Дальнаука, 2011. С. 49–59.

2. Егорин А.М., Авраменко В.А. Изучение динамики сорбции цезия-137 в слое неподвижной фазы селективных сорбентов // Материалы IV Международного интернет-симпозиума по сорбции и экстракции ISSE-2011; под общ. ред. чл.-корр. РАН В.А. Авраменко – Владивосток: Дальнаука, 2011. С. 60–68.

3. Земскова Л.А., Егорин А.М., Диденко Н.А. Органоминеральные сорбенты на основе хитозана для концентрирования цезия // Докл. XI Всерос. науч.-технич. конф. «Приоритетные направления развития науки и технологий»; под общ. ред. В.М. Панарина – Тула: Изд-во «Инновационные технологии», 2012. С. 14–19.