

ПАЛАМАРЧУК МАРИНА СЕРГЕЕВНА

**КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ
СМОЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО
ОКИСЛЕНИЯ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток 2024

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
Братская Светлана Юрьевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Кыдралиева Камиля Асылбековна
Московский авиационный институт (национальный
исследовательский университет), профессор кафедры
912Б

кандидат технических наук
Козлов Павел Васильевич
Федеральное государственное унитарное предприятие
"Производственное объединение "Маяк", начальник
исследовательской лаборатории по обращению и
кондиционированию РАО

Ведущая организация: Акционерное общество "Высокотехнологический
научно-исследовательский институт неорганических
материалов имени академика А.А. Бочвара"

Защита состоится «__» _____ 2024 г. в «__» часов на заседании
диссертационного совета Д 24.1.145.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу:
690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.
С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН и
на сайте ИХ ДВО РАН

Автореферат разослан «__» _____ 2024 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «__» _____ 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета к.х.н.

Бровкина О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

Для поддержания водно-химического режима теплоносителя на АЭС и обеспечения радиационной безопасности на объектах атомной промышленности широко применяются ионообменные смолы. Выведенные из эксплуатации отработанные ионообменные смолы (ОИОС), загрязнённые радионуклидами, относятся к радиоактивным отходам (РАО), дальнейшее обращение с которыми вызывает особые трудности. Одним из важных этапов обращения с РАО является их кондиционирование, т.е. перевод в форму, пригодную для хранения, транспортировки и захоронения¹. Для кондиционирования ОИОС предложен ряд методов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки, однако ни один не позволяет достичь основной цели кондиционирования – надёжной иммобилизации радионуклидов в твёрдые матрицы со снижением объёмов образованных твёрдых радиоактивных отходов (ТРО), подлежащих захоронению. Ввиду отсутствия приемлемых технологий кондиционирования ОИОС, в настоящее время эти РАО не перерабатываются и накапливаются на АЭС и других предприятиях атомной промышленности. В России на площадках специализированных хранилищ АЭС по размещению жидких радиоактивных отходов накоплено ~30 тыс. м³ низко- и среднеактивных ОИОС с ежегодным приращением ~500 м³; на большинстве АЭС ёмкости для хранения ОИОС близки к заполнению, в среднем степень заполнения емкостей составляет 60-85% от максимального объема; большие объёмы ОИОС накоплены также на предприятиях Атомфлота². Сложившаяся ситуация обуславливает высокую актуальность проблемы кондиционирования ОИОС, для решения которой необходим поиск новых подходов, обеспечивающих максимальное сокращение объёмов РАО, снижение экологических рисков и экономических затрат при обращении с ними.

Степень разработанности выбранной темы

Методы, предлагаемые для кондиционирования ОИОС, по степени воздействия на органическую матрицу можно разделить на неdestructивные и destructивные. К первой группе относятся методы прямого отверждения ОИОС и химическая дезактивация. Прямое отверждение ОИОС включением в твердые инертные матрицы (цемент, битум, синтетические органические полимеры) приводит к значительному увеличению конечного объёма ТРО по сравнению с исходным объёмом ОИОС. Описанные в литературе примеры химической дезактивации ОИОС растворами кислот и щелочей не позволяют эффективно решать задачу перевода радионуклидов в раствор. Использование дезактивирующих составов, содержащих органические комплексоны, в частности, этилендиаминтетрауксусную кислоту (ЭДТА), не рассматривалось из-за образования ЖРО, которые не могут быть переработаны традиционными методами. Считается, что сокращение объёмов РАО, направляемых на хранение после переработки ОИОС, возможно только при использовании destructивных методов кондиционирования, основанных на разрушении матриц ОИОС с последующим отверждением продуктов destructии. Для destructии матрицы предложено использовать сжигание, пиролиз, жидкофазное окисление кислородом, сверхкритическое водное окисление, плазменное окисление. Применение этих

¹ International Atomic Energy Agency (IAEA) // Tecdoc-1579. 2007.

² Савкин А.Е., Карлина О.К. // Радиоактивные отходы. 2018. Т. 1. № 2. С. 54–61; Немытов С.А., Корчагин Е.Ю., Зиннуров Б.С. // Материалы IVIII Международной выставки и конференции «АтомЭко-2015».

методов осложняется высокой термической и химической стойкостью сополимерных стиролдивинилбензолных смол, образованием токсичных и радиоактивных газообразных продуктов деструкции, высокой стоимостью коррозионностойкого оборудования.

В настоящей работе предлагается отказаться от идеи глубокой окислительной деструкции матрицы стиролдивинилбензолных смол и решать проблему кондиционирования ОИОС путём перевода радионуклидов в раствор с последующей их иммобилизацией методами селективной сорбции и проточного гидротермального окисления (ГТО) пероксидом водорода, показавшего высокую эффективность при окислении органических соединений в кубовых остатках, образующихся на российских АЭС³. Учитывая разную химическую стойкость основных типов ОИОС, применение ГТО может быть перспективным для деструкции органических соединений в ЖРО, образующихся как при растворении нестойких резорцинформальдегидных смол (РФС), так и в процессе глубокой химической дезактивации стойких стиролдивинилбензолных смол. Однако в научной литературе такие подходы ранее не рассматривались.

Цель работы: разработать способы кондиционирования ОИОС, обеспечивающие снижение конечного объёма РАО.

Для достижения указанной цели решались следующие **научные задачи**:

1. Обосновать возможность применения ГТО для разрушения органических соединений, образующихся при переводе радионуклидов в раствор и препятствующих их последующей иммобилизации из образованных ЖРО.

2. Разработать способ растворения РФС, установить зависимость степени деструкции продуктов растворения РФС от условий проведения ГТО.

3. Определить причины низкой эффективности химической дезактивации стиролдивинилбензолных ОИОС растворами минеральных кислот и разработать новые подходы к дезактивации ОИОС с использованием ЭДТА-содержащих растворов.

4. Исследовать механизм ГТО комплексов Со-ЭДТА и определить критерии выбора катализаторов для эффективной иммобилизации радионуклидов кобальта из ЭДТА-содержащих ЖРО.

5. Разработать схему кондиционирования стиролдивинилбензолных ОИОС и оценить её эффективность на реальной ОИОС.

Научная новизна

1. Выявлены причины низкой эффективности химической дезактивации ОИОС растворами минеральных кислот. Предложены новые подходы к извлечению радионуклидов цезия из силикатных отложений и радионуклидов коррозионной группы из железооксидных отложений, обеспечившие значительное повышение коэффициентов дезактивации ОИОС.

2. Впервые показана возможность кондиционирования РФС путем их обработки концентрированными растворами азотной кислоты и гидроксида натрия с последующим ГТО продуктов растворения РФС и извлечением радионуклидов сорбционными методами.

3. Уточнен механизм ГТО комплексов Со-ЭДТА, что позволило сформулировать критерии выбора катализаторов ГТО, обеспечивающих наиболее эффективную иммобилизацию радионуклидов кобальта из ЖРО, содержащих ЭДТА, в том числе образующихся при дезактивации ОИОС. Впервые показано, что термическая деструкция комплексов Со(III)ЭДТА

³ Avramenko V.A. et al. // Dokl. Chem. 2008. Vol. 418. № 1. P. 19–21; Avramenko V.A. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. 2010. Vol. 44. № 4. P. 592–599.

происходит вследствие декарбоксиирования ЭДТА в результате переноса электронов с карбоксильной группы лиганда на ионы кобальта.

Практическая значимость работы

1. Предложены новые подходы к кондиционированию стиролдивинилбензолных и резорцинформальдегидных ОИОС, обеспечивающие значительное сокращение объемов радиоактивных отходов.

2. Разработаны составы щелочных и кислых дезактивирующих растворов, обеспечивающие высокие коэффициенты дезактивации ОИОС, загрязнённых силикатными и железоксидными отложениями.

3. Определены оптимальные условия ГТО трудноокисляемых органических соединений, образующихся в процессе кондиционирования ОИОС. Обоснованы критерии выбора наиболее эффективных катализаторов для осуществления процесса ГТО ЭДТА-содержащих ЖРО.

4. Разработаны принципиальные схемы кондиционирования резорцинформальдегидных (патент РФ №2755362) и стиролдивинилбензолных (патент РФ 2573826, патент РФ 2713232) ОИОС, которые могут быть использованы для создания технологии кондиционирования ОИОС на объектах атомной энергетики.

Методология и методы диссертационного исследования

Результаты диссертационной работы получены с использованием современных физико-химических методов, включающих газовую хроматографию, ионообменную хроматографию, масс-спектрометрию с электроспрей-ионизацией, сканирующую электронную микроскопию с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией, вибрационную магнитометрию, ИК-спектрометрию, электронную спектроскопию, атомно-абсорбционную спектрометрию, потенциометрическое и коллоидное титрование. Радиохимический анализ материалов и растворов проводили с применением гамма-бета-спектрометрии и радиометрии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты анализа распределения радионуклидов в ОИОС, загрязнённых неорганическими отложениями, и причины низкой эффективности химической дезактивации ОИОС растворами минеральных кислот.

2. Зависимость степени растворения РФС от состава растворов и закономерности гидротермального окисления продуктов растворения РФС.

3. Уточнённый механизм гидротермального окисления комплексов Со-ЭДТА и критерии выбора катализаторов ГТО для иммобилизации радионуклидов кобальта из ЖРО, содержащих ЭДТА.

4. Составы дезактивирующих растворов для удаления радионуклидов из алюмосиликатных и железоксидных отложений, образованных на ОИОС; результаты их применения при дезактивации реальных ОИОС.

5. Принципиальная схема кондиционирования отработанных стиролдивинилбензолных ОИОС и результаты её применения на образце реальной смолы.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) в пунктах: 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», 7 «Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация», 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Достоверность полученных результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования, хорошей воспроизводимостью результатов, использованием статистических методов обработки экспериментальных данных и государственных стандартных образцов для контроля содержания металлов, обсуждением установленных закономерностей на научных мероприятиях с участием ведущих ученых в области тематики работы, публикацией результатов исследования в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях и оформлением результатов интеллектуальной деятельности.

Личный вклад автора включал разработку концепции и методологии работы, анализ современной научной литературы по теме исследования, планирование и выполнение экспериментальной части работы, обработку, интерпретацию и обобщение полученных результатов, подготовку публикаций по теме исследования, докладов на конференциях и заявок на получение патентов. Автором разработаны схемы кондиционирования резорцинформальдегидных и стиролдивинилбензольных ОИОС, определены оптимальные составы дезактивирующих растворов, предложен механизм деструкции комплексов Со-ЭДТА при гидротермальном окислении жидких радиоактивных отходов.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы были представлены на X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 2022), Научной сессии НИЯУ МИФИ-2017 по направлению «Инновационные ядерные технологии (Снежинск, 2017), конференции грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» (Москва, 2016), 7-й Российской молодежной конференции по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2016).

Публикации по теме диссертации

По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, включая 9 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы цитирования и перечень ВАК («Journal of Hazardous Materials», «Sustainability», «Доклады Академии наук», «Экология и промышленность России», «Известия вузов», «Вестник ДВО РАН»), 4 патента РФ на изобретение, 5 тезисов докладов научных конференций.

Связь работы с научными программами

Работа выполнялась в рамках Государственного задания ИХ ДВО РАН, тема FWFN-2022-0002, и частично при финансировании Российского научного фонда (проекты РФ №14-13-00135 и №18-73-10066).

Структура и объём диссертации

Работа изложена на 159 страницах, состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы, приложения и благодарностей, содержит 60 рисунков, 19 таблиц, 245 ссылок на отечественные и зарубежные научные работы.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, проанализирована степень разработанности темы, отражены научная новизна и практическая значимость диссертации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор, в котором рассмотрено строение стиролдивинилбензольных и резорцинформальдегидных смол, раскрыты современные представления о природе селективности РФС к ионам цезия в щелочной среде. Рассмотрено применение ионообменных смол для поддержания водно-химического режима АЭС и очистки ЖРО, а также причины образования на смолах труднорастворимых неорганических отложений.

Раскрыты современные представления об ЭДТА как универсальном комплексообразующем агенте, рассмотрена проблема обращения с ЖРО, содержащими ЭДТА. Проведен критический анализ методов, предлагаемых для кондиционирования ОИОС и переработки ЖРО, содержащих ЭДТА. Раскрыта сущность метода ГТО и обоснована перспективность его использования для переработки ЖРО, содержащих трудноокисляемые органические соединения.

Во второй главе приведены характеристики использованных в работе материалов и описаны методики экспериментов, направленных на разработку схем кондиционирования ОИОС. Дано описание технических характеристик лабораторной установки ГТО и режимов, использованных в экспериментах. Краткая характеристика образцов реальных ОИОС, использованных в работе, дана в таблице 1. На рисунках 1 и 2а приведены СЭМ-изображения и элементный состав отложений на ОИОС-1 и ОИОС-2 соответственно; на рисунках 2б и 2в – характеристики отложений на ОИОС-2.

Таблица 1 – Характеристика образцов ОИОС, использованных в работе

Образец	Марки ионов	Удельная активность радионуклидов, Бк/г							
		В образце				В отложениях*			
		^{137}Cs	^{60}Co	^{94}Nb	$\Sigma\gamma$	^{137}Cs	^{60}Co	^{94}Nb	$\Sigma\gamma$
ОИОС-1	КУ-2-8, АВ-17-8	$27 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^2$	$3,1 \cdot 10^4$	$27,5 \cdot 10^3$	$64 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	$9,7 \cdot 10^4$
ОИОС-2	КУ-2-8, АВ-17-8	12	н/о**	н/о	12	150	н/о	н/о	150

* отделены от зёрен смолы механически
 **н/о – не обнаружено

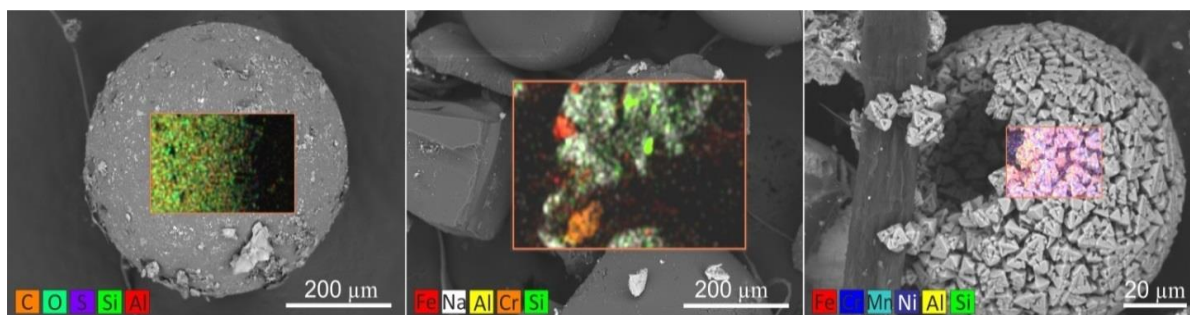


Рисунок 1 – СЭМ-изображения и элементный состав частиц из образца ОИОС-1

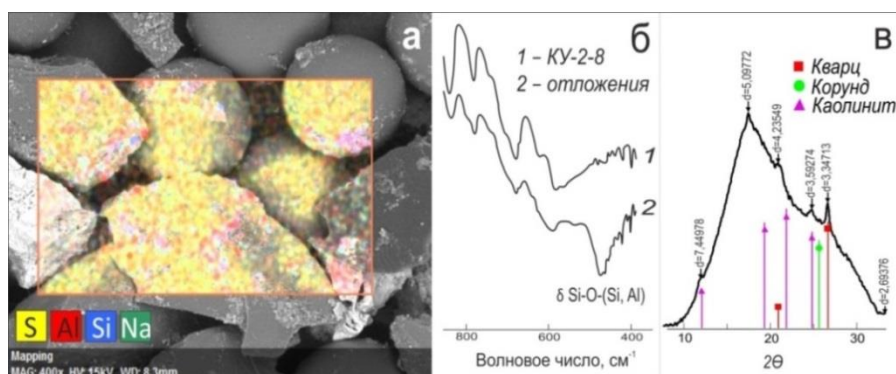


Рисунок 2 – Образец ОИОС-2: а – СЭМ-изображение и элементный состав поверхности, б – ИК-спектры катионита (1) и отложений (2), в – фрагмент дифрактограммы отложений

В третьей главе дана оценка перспектив применения метода ГТО в схемах кондиционирования РФС и стиролдивинилбензолных ОИОС, исходя из того, что ГТО будет использоваться после перевода радионуклидов в раствор для разрушения органических соединений, препятствующих иммобилизации радионуклидов. Предполагается, что в случае химически нестойких РФС перевод радионуклидов в раствор осуществляется растворением матрицы, а в случае химически стойких стиролдивинилбензолных смол – отмывкой специально подобранными растворами, то есть химической дезактивацией. В обоих случаях образованные ЖРО будут содержать органические соединения, которые могут препятствовать иммобилизации радионуклидов.

В разделе 3.1 обсуждаются результаты экспериментов по ГТО растворов резорцина, прекурсора РФС, выбранного в качестве модельного элементарного звена матрицы РФС. Растворы резорцина обрабатывали в проточном реакторе ГТО при температурах 165-235 °С в присутствии пероксида водорода. Для оценки степени деструкции ароматического кольца резорцина записывали электронные спектры растворов после ГТО. Концентрацию карбоновых кислот, промежуточных продуктов окисления резорцина, образованных по предполагаемой схеме, изображённой на рисунке 3, определяли потенциометрическим титрованием (многоосновные карбоновые кислоты рассматривали как смесь одноосновных), а содержание органического углерода ($C_{орг}$) – дихроматным методом Тюрина.

Установлено, что ГТО резорцина происходит достаточно эффективно: при молярном соотношении H_2O_2 /резорцин/, равном 10, и температуре 165 °С полностью разрушалось ароматическое кольцо резорцина (рисунок 4а) и значительная часть сильных карбоновых кислот с $pK \leq 3$, таких как фумаровая, малеиновая и щавелевая (рисунок 4б). С повышением температуры эффективность (R^*) ГТО резорцина, рассчитанная по формуле (1), возросла и достигла 95% при 210 °С (рисунок 4в).

$$R^* = \left(\frac{C(C_{орг})_{исх} - C(C_{орг})}{C(C_{орг})_{исх}} \right) \cdot 100 \%, \quad (1)$$

где $C(C_{орг})_0$ и $C(C_{орг})$ – концентрации органического углерода (г/л) в растворе до и после ГТО соответственно, определенные по методу Тюрина.

В растворах накапливалась уксусная кислота – наиболее устойчивый продукт окисления резорцина (рисунок 4б). Так как уксусная кислота не окисляется дихроматом, то для корректной оценки минерализации органического вещества рассчитывали эффективность (R) ГТО с учётом содержания уксусной кислоты по формуле (2). Как видно из рисунка 4в, величина R была ниже на 10-12%.

$$R = \left(\frac{C(C_{орг})_0 - (C(C_{орг}) + 24 \cdot C_{Ac})}{C(C_{орг})_0} \right) \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где $C(C_{орг})_{исх}$ и $C(C_{орг})$ – концентрации органического углерода (г/л) в растворе до и после ГТО соответственно, определенные методом Тюрина; C_{Ac} – концентрация уксусной кислоты (моль/л).

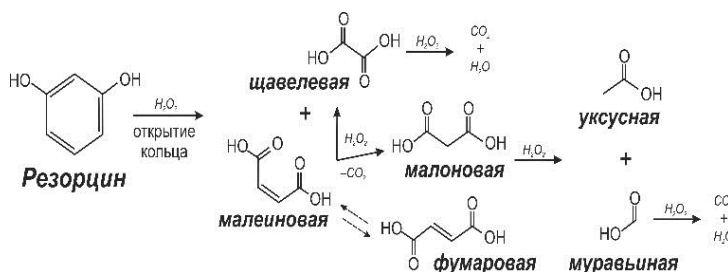


Рисунок 3 – Предполагаемая схема образования кислот при ГТО резорцина

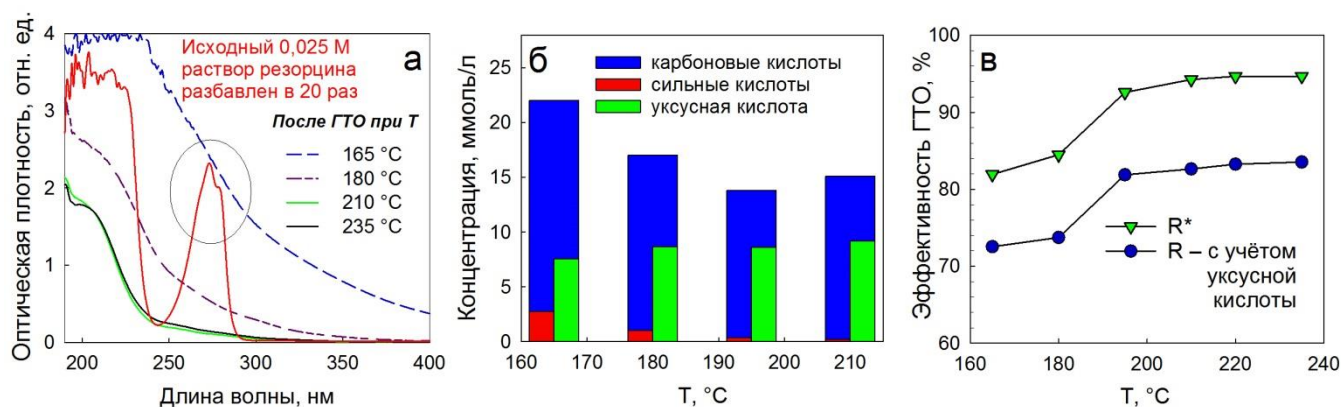


Рисунок 4 – ГТО 0,025 М раствора резорцина: а – УФ-спектры до и после ГТО; б – содержание кислотных продуктов после ГТО; в – эффективность ГТО без учёта (R*) и с учётом (R) накопления уксусной кислоты; концентрация H_2O_2 0,25 моль/л

Сравнение результатов, полученных в работе, с представленными в литературе для других методов окисления резорцина (таблица 2) указывает на следующие преимущества использования ГТО: высокая эффективность и скорость окисления при относительно низком расходе окислителя и температуре. Это позволяет сделать вывод о перспективности применения ГТО при кондиционировании отработанных РФС.

Таблица 2 – Эффективность (R) окисления резорцина различными методами

Метод (окислитель, катализатор)	Окислитель/ резорцин, моль/моль	$T, ^\circ C$	Время, мин	R, %
Фотоокисление ⁴ УФ/ TiO_2 (O_2, Cu^{2+})	3000	25	60	98
Жидкофазное окисление ⁵ (H_2O_2, Cu^{2+})	16	70	240	81
Жидкофазное окисление ⁶ (O_2)	5	250	180	59
Сверхкритическое водное окисление ⁷ (O_2)	18-175	460	<0,1	10-97
ГТО (H_2O_2)	10	195	2	82

В разделе 3.2 проводится оценка применимости ГТО для кондиционирования стиролдвинилбензолных ОИОС. Обзор литературы указывает на перспективность использования дезактивации при кондиционировании смол данного типа, однако присутствие на смолах неорганических отложений, содержащих радионуклиды, существенно усложняет задачу. При исследовании отложений в образце ОИОС-1 было обнаружено, что содержание радионуклидов ^{60}Co в них было на порядок выше, чем в зернах смолы (таблица 1). Исходя из элементного состава отложений, мы предположили, что эти радионуклиды связаны с оксидами железа, которые для эффективной дезактивации ОИОС необходимо растворить.

Для оптимизации составов дезактивирующих растворов в качестве модели железистых отложений использовали частицы природного магнетита. При исследовании их

⁴ Barona J.F. et al. // Appl. Catal. B Environ. 2015. Vol. 165. P. 620–627.

⁵ Gosu V. et al. // J. Environ. Manage. 2018. Vol. 223. P. 825–833.

⁶ Weber B. et al. // J. Environ. Manage. 2015. Vol. 161. P. 137–143.

⁷ Martino C.J., Savage P.E. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. Vol. 38. № 5. P. 1784–1791.

растворения было установлено, что применение растворов азотной кислоты, предложенное ранее для удаления с ОИОС продуктов коррозии⁸, является менее эффективным по сравнению с использованием растворов, содержащих ЭДТА (рисунок 5).

Использование ЭДТА при дезактивации ОИОС ограничено сложностью переработки образованных ЖРО из-за присутствия в них трудноокисляемых комплексов радионуклидов, в частности, комплексов Со-ЭДТА. Однако ранее была показана эффективность ГТО при переработке высокосолевых щелочных ЖРО, содержащих Со-ЭДТА – кубовых остатков выпарных аппаратов АЭС³, а в настоящей работе установлено (рисунок 6), что использование ГТО позволяет полностью иммобилизовать ионы кобальта из растворов, содержащих ЭДТА, в широком диапазоне рН, ионной силы и концентраций ЭДТА. Таким образом, ГТО имеет хорошие перспективы использования при кондиционировании стиролдивинилбензолных ОИОС.

В главе 4 обсуждается предполагаемый механизм ГТО комплексов Со-ЭДТА и роль пероксида водорода в этом процессе. Исходя из предполагаемого механизма окисления комплексов, обсуждается влияние на иммобилизацию кобальта избытка ЭДТА в растворах и формулируются основные критерии выбора гетерогенных катализаторов ГТО для переработки ЖРО, содержащих Со-ЭДТА.

В разделе 4.1 приводятся результаты исследования термического поведения комплексов Со-ЭДТА. Из анализа электронных спектров растворов Со(III)ЭДТА после термической обработки в реакторе (рисунок 7) установлено, что в отсутствие H_2O_2 происходит восстановление ионов кобальта за счёт переноса электронов с карбоксильной группы лиганда. Перенос на ионы Со(III) двух электронов с этилендиаминтетраацетата приводит к его декарбоксилированию с образованием комплекса Со(II) с этилендиаминтриацетатом ($ed3a^{3-}$), что доказано масс-спектрометрией раствора, полученного после термической обработки раствора Со(III)ЭДТА. На основании литературных данных предложена схема образования комплексного аниона $[Co(II)ed3a]^-$ из $[Co(III)edta]^-$ (рисунок 8).

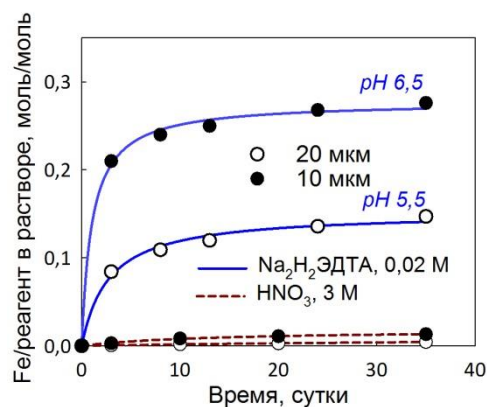


Рисунок 5 – Относительное содержание железа в растворах трилона Б и HNO_3 при растворении частиц магнетита со средним размером 10 и 20 мкм; Ж:Т – 250

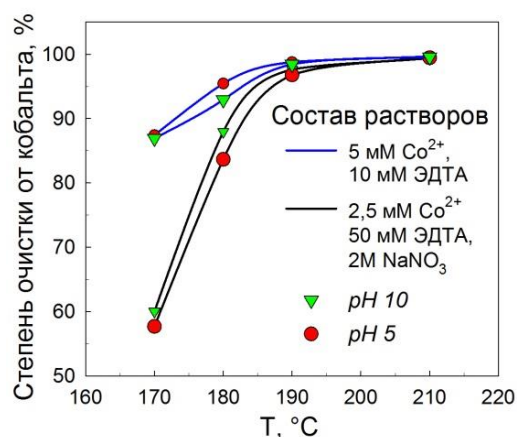


Рисунок 6 – Эффективность очистки от кобальта растворов, содержащих Со-ЭДТА, при ГТО 1 М раствором H_2O_2

⁸ Korchagin Y.P., Aref'Ev E.K., Korchagin E.Y. // Therm. Eng. 2010. Vol. 57. № 7. P. 593–597.

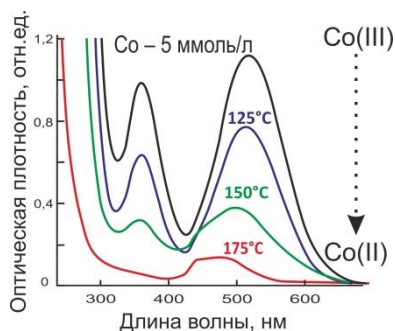


Рисунок 7 – Спектры поглощения раствора до и после ГТ обработки при температурах 125, 150 и 175 °С

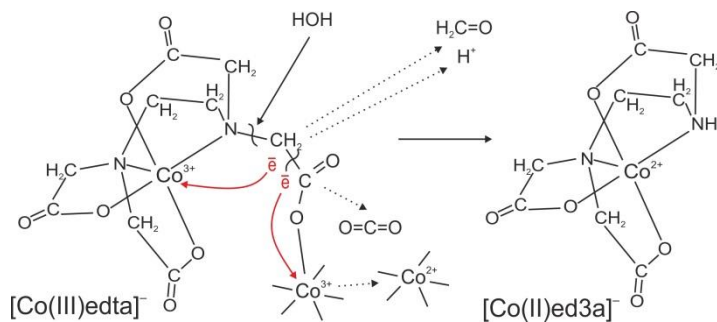


Рисунок 8 – Схема образования $[Co(II)ed3a]^-$ из $[Co(III)edta]^-$

Кинетика реакции $Co(III) \rightarrow Co(II)$ в присутствии ЭДТА исследована при температурах ниже 100 °С, расчётные величины времени полупревращения ионов кобальта при разных температурах приведены в таблице 3; энергия активации реакции составляет 91,8 кДж/моль.

В разделе 4.2 обсуждаются причины, приводящие к иммобилизации кобальта при ГТО растворов Со-ЭДТА. Показано, что после добавления к раствору, содержащему комплексы с термически восстановленными ионами Со(II), пероксида водорода в эквивалентном количестве Со(II) окисляется, а после термообработки в реакторе вновь восстанавливается электронами лиганда; повторение этих процессов приводит к осаждению кобальта (рисунок 9) из-за снижения устойчивости комплексов в результате декарбоксилирования. Роль H_2O_2 при ГТО комплексов Со-ЭДТА заключается в поддержании циклического редокс-процесса, приводящего к деградации хелата и иммобилизации кобальта в виде оксида Co_3O_4 .

Таблица 3 – Время полупревращения $t_{1/2}$ ионов $Co(III) \rightarrow Co(II)$; расчёт по псевдопервому порядку, рН~12

T, °C	$t_{1/2}$, мин	T, °C	$t_{1/2}$, сек
60	74	125	20
70	28	150	3,8
80	11	200	0,24
90	4,7	250	0,02

В разделе 4.3 определено влияние на иммобилизацию радионуклидов кобальта избытка ЭДТА в ЖРО, свободной и связанной в комплексы с другими металлами. Показано, что присутствие свободной ЭДТА затрудняет осаждение кобальта и повышает расход H_2O_2 : при снижении соотношения Со/ЭДТА количество H_2O_2 , необходимое для осаждения кобальта, увеличивается (рисунок 10). Вероятнее всего, ионы кобальта, по мере декарбоксилирования связанной с ними ЭДТА, образуют новые комплексы с менее окисленной ЭДТА, а осаждение кобальта начинается только после окисления избытка ЭДТА.

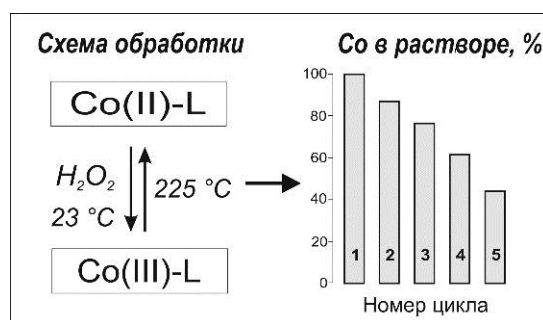


Рисунок 9 – Влияние повторных ГТ обработок на содержание кобальта в растворе Со-ЭДТА (1:1)

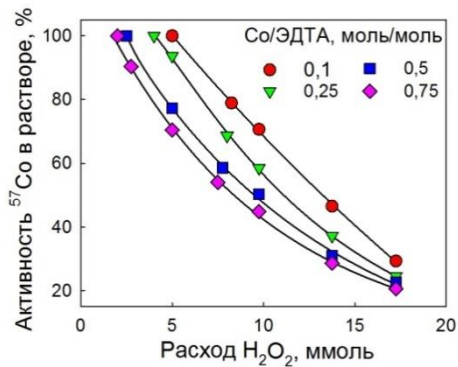


Рисунок 10 – Изменение относительной активности ^{57}Co в растворах, содержащих Co-ЭДТА при различных соотношениях Co/ЭДТА

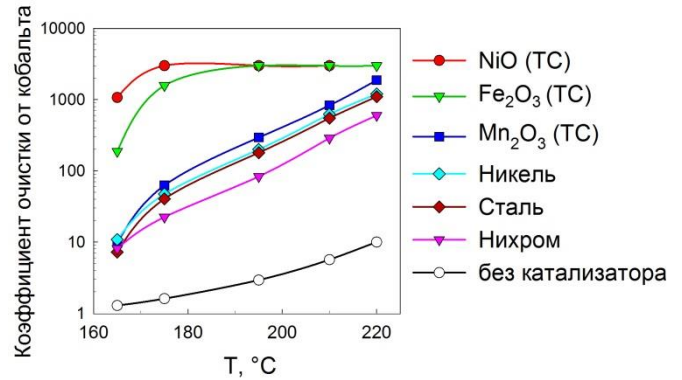


Рисунок 11 – Сравнение эффективности материалов при ГТО раствора Co-ЭДТА при соотношении Co/ЭДТА, равном 0,5; ТС – темплатный синтез; концентрация H_2O_2 0,5 моль/л

На примере Ca-ЭДТА показано, что комплексы переходных металлов с ЭДТА в ЖРО можно рассматривать как избыток свободной ЭДТА, так как ионы переходных металлов не участвуют в окислении ЭДТА и могут быть вытеснены из комплексов ионами кобальта, что приводит к повышению расхода H_2O_2 , необходимого для иммобилизации кобальта.

Результаты экспериментов по термической обработке растворов, содержащих Cu(II)ЭДТА, согласуются с литературными данными и указывают на схожесть термического поведения комплексов Cu(II)ЭДТА и Co(III)ЭДТА: восстановление иона металла с декарбоксилированием ЭДТА. Также из литературы известно, что подобным свойством обладают и комплексы Fe(III)ЭДТА. Присутствие в ЖРО ионов переходных металлов можно рассматривать как фактор, снижающий избыток ЭДТА и облегчающий иммобилизацию кобальта при ГТО, а материалы, содержащие эти ионы – как потенциальные катализаторы ГТО.

В разделе 4.4 обсуждаются критерии выбора материалов на основе переходных металлов в качестве гетерогенных катализаторов для ГТО комплексов Co-ЭДТА и иммобилизации радионуклидов кобальта.

Эксперименты по ГТО модельных ЖРО в интервале температур 165-220 °C на металлических частицах (нержавеющая сталь, нихром, никель) показали что, вероятнее всего, частицы проявляют каталитическую активность только после оксидирования их поверхности, при этом активность увеличивается с увеличением времени нахождения материала в реакторе.

При сравнении эффективности очистки от кобальта раствора, содержащего избыток ЭДТА, установлено, что наиболее высокие коэффициенты очистки достигаются при использовании материалов, содержащих ионы железа и никель. Из них наиболее эффективны оксидные материалы, полученные темплатным синтезом (рисунок 11). Однако механизмы иммобилизации кобальта на оксидах никеля и железа, вероятнее всего, различны. Анализ растворов после ГТО на оксиде никеля показал высокое содержание в них никеля. Ионы Ni(II), за счёт образования более прочных комплексов, способны вытеснять ионы Co(II) из комплексов: в эксперименте по термической обработке раствора Co(III)ЭДТА в реакторе с оксидом никеля в отсутствие H_2O_2 примерно половина кобальта осаждалась, а в раствор переходило эквимолярное количество никеля. При использовании Fe_2O_3 и стали железо в растворах после ГТО отсутствовало при сравнимых с никелевыми материалами коэффициентах очистки. Исходя из этого предположили, что иммобилизация кобальта при ГТО на железосодержащих материалах реализуется по схеме, приведённой на рисунке 12, а на никелевых основную роль играет вытеснение Co(II) из комплексов с неполным окислением ЭДТА.

При использовании частиц стали и нихрома растворы после ГТО окрашивались в желтый цвет, в них был обнаружен хром. Можно предположить, что хром сначала переходил с поверхности частиц в раствор в виде катиона в комплексе с ЭДТА, а затем окислялся пероксидом водорода до хромат-ионов, то есть не участвовал в декарбоксилировании ЭДТА.

Таким образом, эффективность деструкции ЭДТА определяется способностью ионов металла в материале катализатора в окисленной форме к термическому восстановлению электронами ЭДТА, а в восстановленной – к окислению пероксидом водорода. Кроме того, необходимо, чтобы ионы металлов в окисленных и восстановленных формах образовывали стабильные комплексы с ЭДТА и хелатирующими продуктами её декарбоксилирования для поддержания циклического процесса (рисунок 12), приводящего к глубокой деструкции ЭДТА за счёт её декарбоксилирования. Этим требованиям в наибольшей степени соответствуют ионы железа.

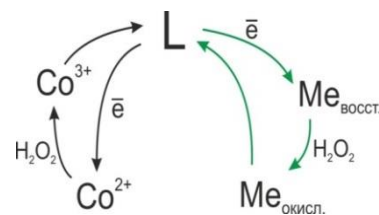


Рисунок 12 – Схема циклического редокс-процесса деструкции ЭДТА с участием ионов кобальта и переходных металлов

В главе 5 представлены результаты, полученные при разработке схемы кондиционирования отработанных РФС, включающей растворение матрицы катионита и ГТО трудноокисляемых органических соединений в образованных ЖРО с последующей иммобилизацией радионуклидов.

В разделе 5.1 обсуждаются причины и условия растворения РФС при последовательной обработке растворами азотной кислоты и гидроксида натрия. Согласно схеме (рисунок 13), под воздействием HNO_3 происходит окисление и нитрование диметиленовых эфирных мостиков и не участвующих в сшивке метильных и метилольных групп, также возможно нитрование резорциновых звеньев в орто- и пара- положениях относительно спиртовых групп с частичной утратой ароматичности в звеньях. Эти процессы обуславливают последующее растворение полимера в щелочной среде при участии растворенного кислорода: ионы натрия диффундируют в полимер, сохраняя свою гидратную оболочку, поэтому происходит набухание смолы, благодаря чему облегчается доступ кислорода вглубь полимерной сетки к неокисленным мостиковым группам, а в результате их окисления происходит отрыв олигомерных фрагментов.

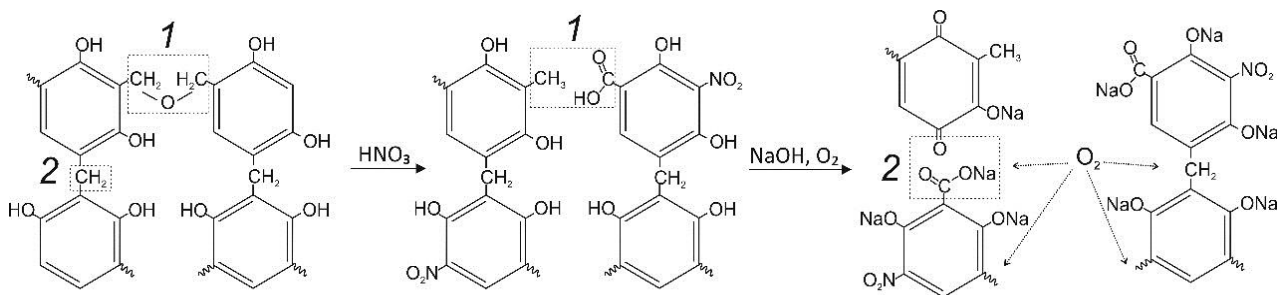


Рисунок 13 – Предполагаемая схема растворения РФС

Глубина и скорость растворения РФС определяется концентрацией реагентов. Эксперименты показали, что при использовании 2 М раствора HNO_3 степень растворения РФС была очень низкой (таблица 4, рисунок 14) независимо от концентрации щелочи на второй стадии обработки. Данный факт согласуется с литературными данными и определяет возможность многократного использования РФС для очистки от цезия щелочных растворов после регенерации 0,5-1 М растворами азотной кислоты. Повышение концентрации кислоты до 3-5 моль/л приводило к относительно быстрому растворению полимера в 1 М NaOH . В 12 М

растворе HNO_3 происходило окисление РФС с разогревом раствора и бурным выделением газов, затем при обработке щелочным раствором РФС растворялась полностью, но по сравнению с образцами, обработанными 3-5 М растворами HNO_3 , содержание $C_{\text{орг}}$ в растворах было снижено. Таким образом, установлено, что оптимальные концентрации реагентов для полного растворения РФС без нежелательного разогрева раствора и выделения токсичных газов составляют 3-5 моль/л для HNO_3 и 1 моль/л для NaOH .

Таблица 4 – Влияние концентрации азотной кислоты и гидроксида натрия на степень растворения РФС при соотношении $\text{HNO}_3/\text{РФС}$ 10 мл/г, $\text{NaOH}/\text{РФС}$ 50 мл/г

Номер образца	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Концентрация HNO_3 , моль/л	2	2	2	5	5	5	3	4	12	12	12
Концентрация NaOH , моль/л	0,1	1	3	0,1	1	3	1	1	0,1	1	3
Степень растворения, %	5,7	5,8	5,6	33	100	100	100	100	100	100	100

В разделе 5.2 обсуждаются результаты экспериментов по ГТО раствора, полученного после обработки РФС 4 М раствором HNO_3 (Ж:Т 6,5) и 1 М раствором NaOH (Ж:Т 25) и содержавшего 1,6 г/л $C_{\text{орг}}$ и 0,13 моль/л NaNO_3 , рН 3,7 (далее по тексту – раствор РФС). Оценку эффективности ГТО органических соединений, способных затруднить сорбционную очистку раствора от радионуклидов, проводили с использованием тех же подходов, что и при исследовании ГТО резорцина (раздел 3.1.); дополнительно, содержание олигомерных и полимерных продуктов деструкции РФС определяли методом коллоидного титрования.

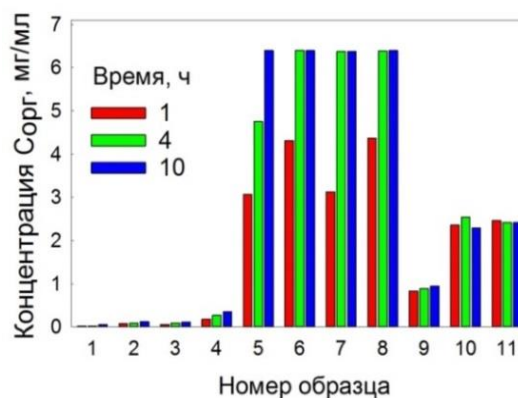


Рисунок 14 – Содержание $C_{\text{орг}}$ в растворах NaOH в зависимости от концентрации HNO_3 и NaOH при растворении РФС (см. табл. 4)

В растворе РФС содержались низкомолекулярные карбоновые кислоты и анионные коллоиды, при этом 54,5% анионных групп было связано с коллоидной фракцией (рисунок 15а). Установлено, что часть этих соединений была термически нестойкой и разрушалась при температуре 235 °С в отсутствие H_2O_2 . Применение H_2O_2 даже в относительно низких

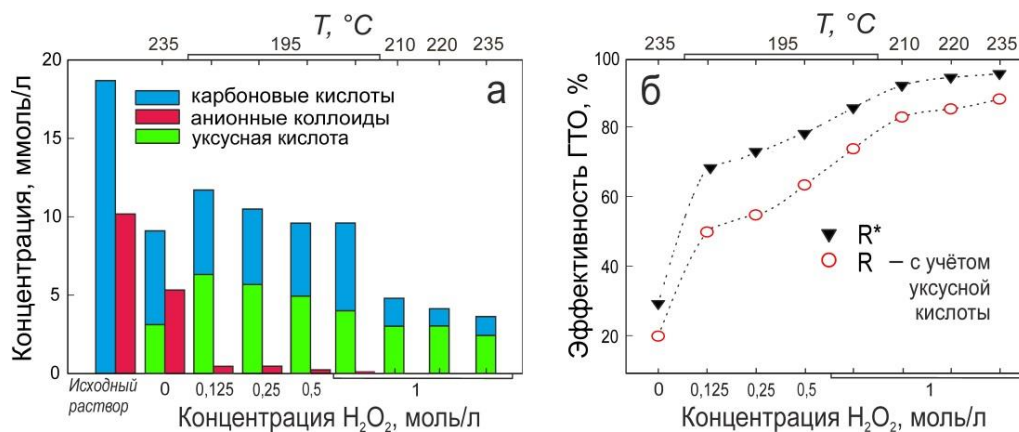


Рисунок 15 – ГТО раствора РФС: а – содержание кислотных продуктов и анионных коллоидов до и после ГТО; б – эффективность ГТО без учёта (R^*) и с учётом (R) накопления уксусной кислоты; рН_{исх} 3,7, линейная скорость раствора 2 см/мин

концентрациях приводило к деструкции термически стабильных коллоидов при более низкой температуре и значительному увеличению эффективности ГТО (рисунок 15б). Так, при температуре 195 °С и концентрации H_2O_2 0,125 моль/л величина R^* достигала 70 %, а концентрация анионных коллоидов снижалась в 20 раз. С повышением концентрации H_2O_2 до 1 моль/л величина R^* возрастала до 86 %, а содержание коллоидной фракции снижалось в 160 раз.

Дальнейшее повышение температуры приводило к полному исчезновению коллоидной фракции и углублению процесса деструкции карбоновых кислот, в результате чего величины R^* и R возрастали, а их разность снижалась за счет деструкции уксусной кислоты. Концентрация устойчивых к окислению ацетат-ионов не превышала 3 ммоль/л. Более 85 % $C_{\text{орг}}$ было удалено из раствора РФС при следующих параметрах процесса ГТО: температура 235 °С, линейная скорость 2 см/мин, концентрация H_2O_2 1 моль/л (что соответствует соотношению $\text{H}_2\text{O}_2/C_{\text{орг}}$ 1,25 моль/г). При таких условиях разрушались все соединения, способные связывать радионуклиды и препятствовать их иммобилизации, что было подтверждено на примере радионуклидов ^{57}Co . Как видно из таблицы 5, в исходном растворе РФС радионуклиды ^{57}Co входили в состав нейтральных комплексов, не сорбируемых ионитами, а ГТО обеспечило их перевод в форму свободных катионов и сорбцию с эффективностью, сравнимой с сорбцией из раствора NaNO_3 , не содержащего органических соединений.

Таблица 5 – Сорбция ^{57}Co ионитами из раствора РФС до и после ГТО и из 0,06 М раствора NaNO_3 (контроль); Ж:Т 50 мл:мл

Ионит	Сорбция ^{57}Co , %		
	Без ГТО	После ГТО	Контроль
АВ-17-8 (NO_3^-)	1,9	1,6	0,8
КУ-2-8 (Na^+)	0,25	70,8	71,5

Эффективность ГТО снижалась при увеличении исходного рН (рисунок 16). Образование нитритов, обнаруженных в растворах после ГТО в концентрации 4, 30, 65 и 75 мг/л для рН 3, 7, 10 и 13 соответственно, указывает на возрастающий с повышением рН дефицит окислителя, что, вероятно, является основной причиной снижения эффективности ГТО. Известно, что в зависимости от рН продукты разложения H_2O_2 различаются по окислительной способности: в щелочной среде образуется молекулярный кислород, а в кислой – более реакционноспособные частицы – радикалы⁹. Кроме того, свой вклад вносит побочный процесс разложения H_2O_2 на стенках реактора, интенсивность которого зависит от рН: было установлено, что в отсутствие органических соединений максимум концентрации неразложившегося пероксида водорода приходится на диапазон рН 3-4.

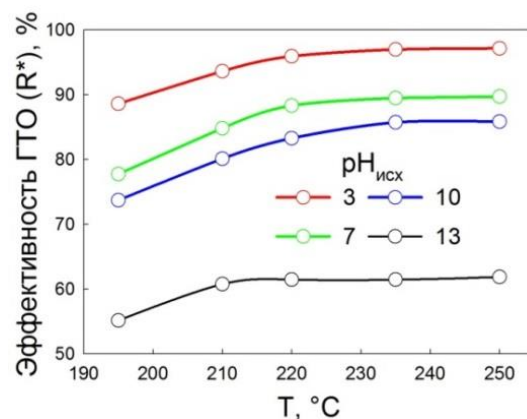


Рисунок 16 – Влияние исходного рН раствора РФС ($\text{pH}_{\text{исх}}$) на эффективность ГТО; концентрация H_2O_2 1 моль/л

⁹ De Asim K., Chaudhuri B., Bhattacharjee S. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1999. Vol. 74. № 2. P. 162–168.

Глава 6 посвящена разработке схемы кондиционирования стиролдивинилбензолных ОИОС, в основе которой лежит глубокая дезактивация с применением растворов, состав которых подбирается для эффективной десорбции радионуклидов с учётом химической природы отложений на смолах.

В разделе 6.1 показано, что накопление на смолах радионуклидов ^{137}Cs обусловлено присутствием силикатных отложений, которые имеют высокое сродство к ионам цезия и не растворяются при кислотной регенерации смол. На это указывает как разница в удельной активности ^{137}Cs в образце ОИОС-2 и отложениях (таблица 1), так и химический и фазовый состав отложений (рисунок 2).

Из результатов, полученных при дезактивации ОИОС-2 кислыми, нейтральными и щелочными растворами (таблица 6), видно, что коэффициент дезактивации щелочными растворами повышался при смене дезактивирующего раствора, в то время как при дезактивации кислыми и нейтральными растворами десорбция цезия существенно замедлялась. Силикатные отложения достаточно хорошо разрушаются в щелочной среде и, вероятно, с этим связана предпочтительная дезактивация щелочными растворами. Снизить концентрацию щелочного реагента в дезактивирующем растворе без потери в эффективности дезактивации позволило введение нитрата натрия, при этом наиболее высокие коэффициенты дезактивации были достигнуты при использовании раствора, содержащего 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO_3 .

Таблица 6 – Зависимость коэффициента дезактивации ОИОС-2 от состава дезактивирующего раствора; соотношение раствор:ОИОС при каждой обработке – 4 мл:мл

Состав раствора	Коэффициент дезактивации	
	После 1-й обработки	После трёх обработок
NaNO_3 (3M)	1,8	2,2
HNO_3 (4 M)	1,8	2,5
HNO_3 (4M), NaNO_3 (2,25M)	1,8	2,5
NaOH (1M)	1,4	2,5
NaOH (0,25M), NaNO_3 (2,25M)	2	5
NaOH (0,75M), NaNO_3 (2,25M)	2,8	10
NaOH (3M)	2	6,7

Для ускорения десорбции ^{137}Cs с ОИОС и увеличения эффективности дезактивации в пульпу ввели резорцинформальдегидную смолу, селективную к ионам цезия и химически стабильную в щелочной среде. На рисунке 17 приведена схема процессов, происходящих при дезактивации ОИОС в присутствии РФС. Протекание нескольких конкурирующих ионообменных процессов с разными коэффициентами распределения (K_d) ионов цезия приводило к смещению ионообменного равновесия в сторону десорбции цезия с ОИОС и накопления его высокоселективной РФС. В результате улучшалась кинетика и повышался коэффициент дезактивации ОИОС, что видно при сравнении кривых 1 и 2 на рисунке 18. Однако еще более заметное повышение эффективности дезактивации было достигнуто за счет перемешивания смол при использовании магнитного композита РФС-М, отделение которого проводилось магнитной сепарацией (рисунок 18, кривая 3).

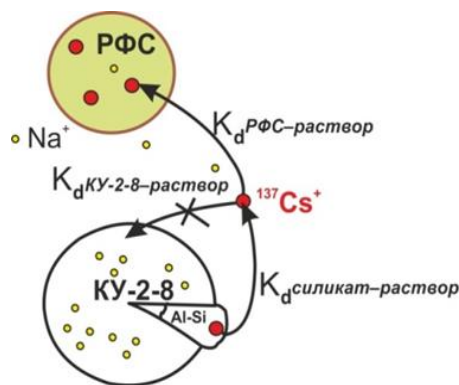


Рисунок 17 – Схема процессов, происходящих при дезактивации ОИОС с использованием РФС

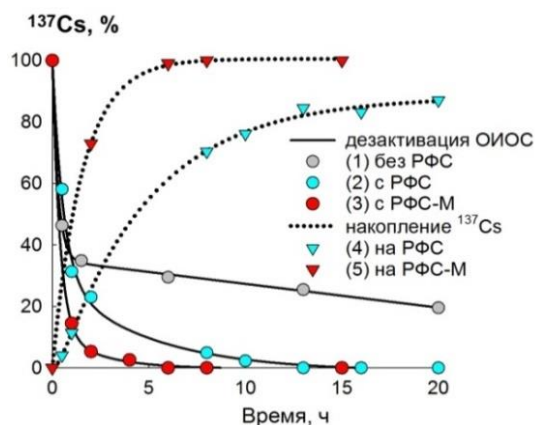


Рисунок 18 – Кинетика дезактивации ОИОС-2 раствором, содержащим 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO₃, в отсутствие РФС и при добавлении РФС и РФС-М; соотношение раствор:ОИОС – 100:10 мл/мл, ОИОС:РФС(РФС-М) – 10:1 мл/г

При дезактивации образца ОИОС-1 применение РФС-М обеспечило увеличение коэффициента дезактивации более чем на порядок и снижение объемов дезактивирующих растворов по сравнению с дезактивацией в статических и динамических условиях без применения РФС (таблица 7).

Таблица 7 – Коэффициенты дезактивации ОИОС-1 раствором, содержащим 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO₃, при разных режимах дезактивации и соотношениях раствор/ОИОС (мл/мл)

Режим дезактивации	Коэффициент дезактивации по ¹³⁷ Cs при соотношении раствор:/ОИОС				
	10	20	30	40	50
Без РФС (статические условия)	2,6	4,0	5,0	5,6	5,6
Без РФС (динамические условия)	9,1	22,2	27,0	–	–
С РФС-М (статические условия, ОИОС:РФС-М ~10 мл/г)	500	–	–	–	–

Существенное повышение коэффициентов дезактивации было достигнуто при увеличении соотношений раствор:ОИОС и РФС:ОИОС (таблица 8, 1-й цикл). Извлечение РФС-М после первого цикла с заменой его на свежую порцию аналогичной массы во втором цикле обеспечило повышение коэффициентов дезактивации в 3-10 раз без увеличения объемов образованных ЖРО.

Таблица 8 – Коэффициенты дезактивации ОИОС-1 щелочным раствором, содержащим 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO₃, в присутствии РФС-М в зависимости от соотношения ОИОС:раствор:РФС-М (мл:мл:г)

Номер цикла дезактивации	Коэффициент дезактивации по ¹³⁷ Cs при соотношении ОИОС:раствор:РФС-М			
	1:50:0,2	2:50:0,2	5:50:0,5	5:50:0,2
1-й цикл	250	102	83	26
2-й цикл	2500	1250	520	83

Десорбцию ¹³⁷Cs из РФС-М после дезактивации образца ОИОС-1 проводили 0,5 М раствором HNO₃, который затем очищали на колонке с ферроцианидным сорбентом ФНК-50 при скорости потока 5 к.о./ч. Удельная активность раствора HNO₃ снизилась в 4,4·10³ раз. Высокий

коэффициент очистки азотной кислоты открывает возможность её многократного использования для элюирования цезия из РФС-М. При этом возможность многократного использования РФС-М после регенерации раствором кислоты с сохранением высоких K_d (более 10^4 после 6 циклов сорбции/регенерации), позволяет достичь значительного снижения объёмов РАО, образующихся при дезактивации ОИОС.

В процессе дезактивации ОИОС-1 было обнаружено, что при отделении РФС-М магнитной сепарацией происходит захват части магнитных отложений, содержащих ^{60}Co и ^{94}Nb . Эти радионуклиды удаляются именно механически, а не в результате сорбции на РФС-М, т. к. не переходят в раствор азотной кислоты при регенерации РФС-М (рисунок 19). Чтобы снизить загрязнение РФС-М магнитными отложениями, мы предложили до введения РФС проводить «мокрую» магнитную сепарацию после набухания ОИОС в щелочном дезактивирующем растворе. Набухание смолы упрощает отделение магнитных частиц, так как снижается их адгезия, кроме того, может быть снижено общее время дезактивации благодаря тому, что одновременно с процессом сепарации происходит растворение силикатных отложений. Химический состав и морфология частиц, удалённых магнитной сепарацией с набухшей ОИОС-1, указывают на их формирование в активной зоне вследствие разрушения и коррозии конструкционных материалов: нержавеющей стали (рисунок 20, а-в) и сплавов Zr-Nb (рисунок 20, г).

Эксперимент по щелочной дезактивации образца ОИОС-1, включавший «мокрую» магнитную сепарацию и три цикла дезактивации в присутствии РФС-М при суммарном соотношении раствор:ОИОС:РФС-М (мл:мл:г), равном 100:10:0,8, показал перспективность разработанного подхода (состав раствора и коэффициенты дезактивации приведены в таблице 9; трилон Б добавляли для предотвращения образования осадка гидроксидов).

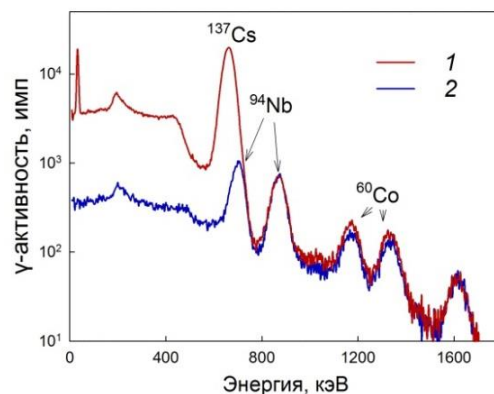


Рисунок 19 – γ -спектры РФС-М до (1) и после (2) очистки 0,5 М раствором HNO_3

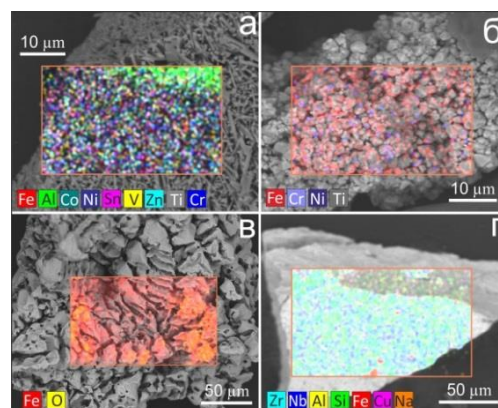


Рисунок 20 – СЭМ-изображения и элементный состав частиц, удалённых с ОИОС-1 магнитной сепарацией

Таблица 9 – Результаты щелочной дезактивации образца ОИОС-1 раствором, содержащим 0,75 моль/л NaOH, 2,25 моль/л NaNO_3 и 0,02 моль/л трилона Б

Этап дезактивации	Коэффициент дезактивации			
	^{137}Cs	^{60}Co	^{94}Nb	$\Sigma\gamma$
Магнитная сепарация	1,3	1,8	4,5	1,4
Дезактивация с использованием РФС-М	165	1,1	1,8	13,5
Суммарно	215	2	8,1	18,9

В разделе 6.2 приведены результаты, полученные при разработке состава дезактивирующего раствора для удаления с ОИОС коррозионных радионуклидов. Установлено, что после мокрой магнитной сепарации и щелочной дезактивации ОИОС-1 около 50% активности ^{60}Co осталось в образце и, предположительно, было локализовано в нерастворимых в щелочной среде немагнитных отложениях, содержащих железо (рисунок 21). Как показано в разделе 3.2, такие отложения могут быть растворены составами, содержащими ЭДТА.

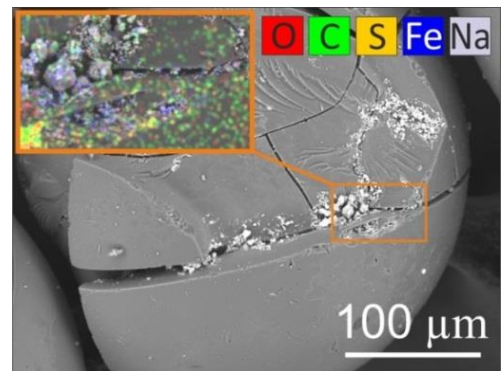
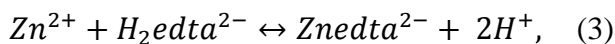


Рисунок 21 – СЭМ-изображение и элементный состав отложений на ОИОС-1 после щелочной дезактивации

Известно, растворение оксидов переходных металлов при участии ЭДТА происходит за счет комплексообразования с переносом заряда, а протон-протитированное растворение не реализуется в полной мере из-за относительно высокого pH растворов трилона Б. Для повышения эффективности дезактивации мы предложили усилить вклад протон-протитированного растворения оксидов за счёт снижения pH дезактивирующих растворов. В связи с тем, что в кислой среде из растворов трилона Б выпадает в осадок малорастворимая протонированная форма ЭДТА, был разработан альтернативный подход к коррекции pH растворов трилона Б, заключающийся во введении ионов Zn^{2+} . Снижение pH раствора происходит вследствие вытеснения протонов при образовании комплексов по уравнению (3):



при этом амфотерность цинка обеспечивает возможность чередования кислотных и щелочных обработок ОИОС без риска выпадения осадка гидроксида. Перспективность предлагаемого подхода подтверждают результаты эксперимента по растворению маггемита, допированного меткой ^{57}Co (таблица 10): растворение сопровождается расходом протонов H^+ и протекает более эффективно в растворах Zn(II)ЭДТА , чем в растворе трилона Б.

Кислотная дезактивация образца ОИОС-1 после щелочной дезактивации, описанной в разделе 6.1, проводилась в статических условиях раствором с pH 1,2, содержащим 0,05 моль/л Zn(II)ЭДТА и 2 моль/л NaNO_3 , при суммарном соотношении раствор:ОИОС (мл:мл), равном 15. Для углубленного понимания процесса дезактивации к ОИОС последовательно добавляли небольшие аликвоты дезактивирующего раствора. В результате было установлено, что переход в раствор радионуклидов ^{60}Co и ионов переходных металлов происходит после нейтрализации щелочи, поглощённой ОИОС на стадии щелочной дезактивации, и достижения pH ниже 3. В результате кислотной дезактивации γ -активность образца ОИОС-1 снизилась в 100 раз; основной вклад в эту величину внесла десорбция ^{60}Co , активность которого в образце снизилась в 366 раз.

Таблица 10 – Влияние состава раствора на выщелачивание ^{57}Co из маггемита, Ж:Т 500

Состав раствора	pH _{исх}	^{57}Co в растворе, %	pH _{равн}
$\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ 0,05 М	4,4	19,7	5,9
Zn(II)ЭДТА 0,01 М	2,2	20,8	3,9
Zn(II)ЭДТА 0,05 М	1,8	80,2	2,4

В разделе 6.3 представлены результаты экспериментов по очистке ЖРО, образованных после щелочной и кислотной дезактивации образца ОИОС-1 и содержащих радионуклиды ^{137}Cs и комплексы ^{60}Co -ЭДТА. Имобилизацию радионуклидов проводили методами ГТО и селективной сорбции. При указанных на рисунке 22 условиях применение ГТО на катализаторе оксиде железа (III) и сорбционной очистки на ферроцианидном сорбенте Термооксид-35 обеспечивает снижение содержания ^{60}Co и ^{137}Cs в растворах до фоновых значений активности, при этом объём РАО снижается минимум в 125 раз. Показано, что ГТО предпочтительно проводить перед сорбционной очисткой ЖРО, в противном случае происходит постепенное разрушение сорбента Термооксид-35 (гексацианоферрат(II) никеля) из-за связывания в комплекс с ЭДТА и перехода в раствор ионов Ni(II) .

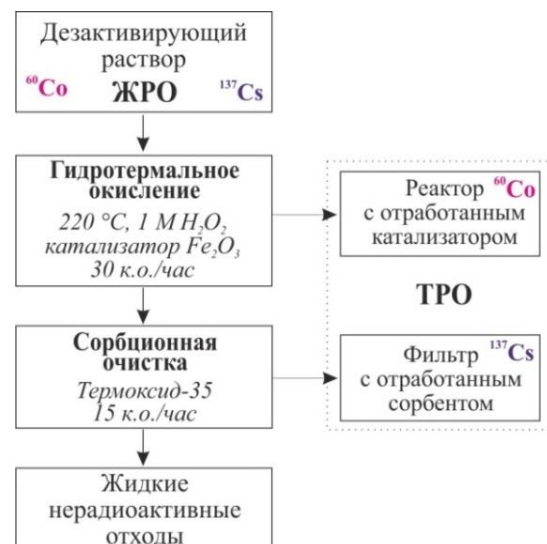


Рисунок 22 – Схема иммобилизации радионуклидов из дезактивирующих растворов

В разделе 6.4 представлена итоговая схема, предложенная для кондиционирования ОИОС, образованных на АЭС (рисунок 23), включающая блок дезактивации, блок регенерации РФС-М и блок очистки ЖРО. Дезактивация начинается с магнитной сепарации в щелочном растворе, содержащем 0,75 моль/л NaOH , 2,25 моль/л NaNO_3 и 0,02 моль/л трилона Б, далее в этот раствор добавляется РФС-М и проводится дезактивация с последующей магнитной сепарацией, а отделенная ОИОС обрабатывается кислотным дезактивирующим раствором, содержащим 0,05 моль/л Zn-ЭДТА и 2 моль/л NaNO_3 . РФС-М регенерируется азотной кислотой, которая затем очищается на ферроцианидном сорбенте и используется многократно с периодической коррекцией pH. Дезактивирующие растворы очищаются методами ГТО и селективной сорбции.

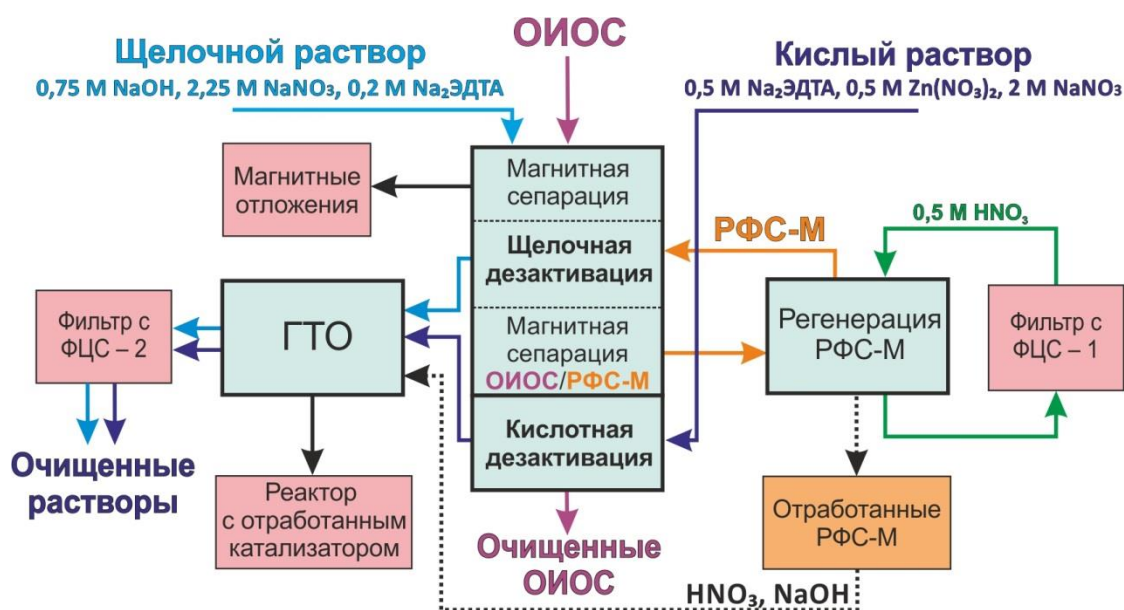


Рисунок 23 – Принципиальная схема кондиционирования ОИОС

В результате применения схемы для кондиционирования образца среднеактивной ОИОС-1 его суммарная γ -активность снизилась в 1824 раза (таблица 11). Очищенный образец по классификации МАГАТЭ может быть отнесён к категории очень низкоактивных отходов (ОНАО), пригодных для приповерхностного захоронения на объектах с ограниченным регулирующим контролем^{10,11}.

К ТРО, образованным в результате кондиционирования образца ОИОС-1, относятся отработанные сорбенты, катализатор ГТО и частицы отложений, отделенные магнитной сепарацией. Радионуклиды распределены в ТРО следующим образом: ^{137}Cs – на ферроцианидных сорбентах, ^{60}Co – на катализаторе ГТО, ^{60}Co и ^{94}Nb – в отложениях (рисунок 24).

Отработанный композит РФС-М после исчерпания им сорбционного ресурса может быть переработан с использованием схемы, предложенной в главе 5, с отделением нерастворимой неорганической фракции и отнесением её к ТРО. Очищенные дезактивирующие растворы могут использоваться повторно после коррекции химического состава.

Коэффициент сокращения РАО при кондиционировании образца ОИОС превысил 2,5; а учитывая, что ресурс сорбентов и катализатора не был исчерпан, можно прогнозировать значительный рост коэффициента при увеличении объёма очищаемых ОИОС. Поскольку для большинства методов кондиционирования ОИОС, предлагаемых в настоящее время, коэффициент сокращения РАО не превышает единицы, полученный результат в сочетании с высокими коэффициентами дезактивации доказывает перспективность разработанного подхода.

Таблица 11 – Изменение удельной активности образца ОИОС-1 на этапах дезактивации

Этап дезактивации	Удельная активность, Бк/г			
	^{137}Cs	^{60}Co	^{94}Nb	$\Sigma\gamma$
Исходная	$2,7 \cdot 10^4$	$3,1 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^2$	$3,1 \cdot 10^4$
После дезактивации				
Магнитная сепарация	$2,1 \cdot 10^4$	$1,7 \cdot 10^3$	170	$2,3 \cdot 10^4$
Щелочная дезактивация	127	$1,5 \cdot 10^3$	95	$1,7 \cdot 10^3$
Кислотная дезактивация	6,9	4,1	5,9	17
<i>Коэффициент дезактивации</i>	<i>3913</i>	<i>756</i>	<i>129</i>	<i>1824</i>

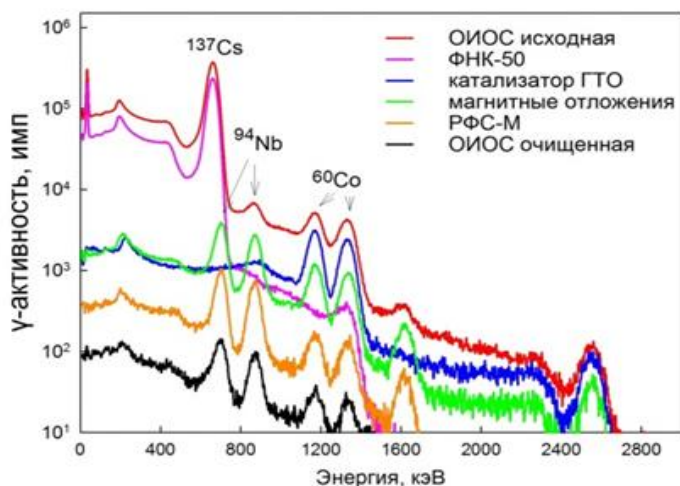


Рисунок 24 – γ -спектры образца ОИОС-1 до и после кондиционирования и ТРО, образованных при кондиционировании

¹⁰ International Atomic Energy Agency (IAEA). Classification of Radioactive Waste // IAEA General Safety Guide No. GSG-1. 2009. P. 48.

¹¹ Crossland I. // Nuclear Fuel Cycle Science and Engineering. 2012. P. 531–557.

ВЫВОДЫ

1. Впервые предложены и обоснованы подходы к кондиционированию резорцинформальдегидных (РФС) и стиролдивинилбензолных ОИОС, обеспечивающие сокращение объема РАО более чем в 2,5 раза по сравнению с исходным объемом ОИОС за счет перевода радионуклидов в раствор и их последующей иммобилизации в твердых неорганических матрицах с использованием метода ГТО.

2. Разработан способ кондиционирования химически нестойких РФС путем их растворения последовательной обработкой растворами 3-5 М HNO_3 и 1 М NaOH и гидротермальным окислением органических соединений, препятствующих иммобилизации радионуклидов из образованных ЖРО. Показано, что присутствие коллоидной фракции в растворах РФС требует проведения ГТО в более жестких условиях по сравнению с ГТО резорцина. Минерализация органического углерода выше 85 % при ГТО растворов РФС с pH 3,7 достигается при соотношении пероксид водорода : органический углерод от 1,25 моль/г и температуре 235 °С.

3. Установлено, что причиной низкой эффективности дезактивации стиролдивинилбензолных ОИОС растворами минеральных кислот является локализация радионуклидов коррозионной группы в труднорастворимых железоксидных отложениях, а радионуклидов цезия в алюмосиликатных отложениях, растворимых только в щелочной среде. Разработан состав щелочного дезактивирующего раствора (0,75 М NaOH , 2,25 М NaNO_3 , 0,02 М трилона Б) и показано, что использование РФС при щелочной дезактивации обеспечивает смещение ионообменного равновесия с увеличением коэффициента дезактивации по радионуклидам цезия более чем на порядок. Для дезактивации ОИОС с железоксидными отложениями разработан состав кислого дезактивирующего раствора (0,05 М Zn(II)ЭДТА , 2 М NaNO_3), применение которого повышает степень выщелачивания радионуклидов кобальта в 4 раза по сравнению с 0,05 М раствором трилона Б.

4. Уточнён механизм процесса ГТО комплексов Co-ЭДТА . Показано, что в его основе лежит реакция восстановления ионов Co(III) до Co(II) за счет переноса электронов с ЭДТА, что сопровождается декарбоксилированием лиганда. Окисление пероксидом водорода Co(II) до Co(III) обеспечивает цикличность редокс-процесса, приводящего к деструкции ЭДТА с иммобилизацией кобальта в форме оксида Co_3O_4 . С позиции предложенного механизма, эффективный катализатор ГТО для переработки ЖРО, содержащих ЭДТА, должен включать соединения переходных металлов, ионы которых восстанавливаются электронами лиганда, окисляются пероксидом водорода и образуют стабильные комплексы с ЭДТА и в окисленных и восстановленных формах. Показано, что этим требованиям в наибольшей степени удовлетворяют оксиды железа.

5. Предложена принципиальная схема кондиционирования стиролдивинилбензолных ОИОС, включающая химическую дезактивацию разработанными кислыми и щелочными растворами с очисткой образованных ЖРО методами ГТО и селективной сорбции. При использовании схемы для кондиционирования реального образца среднеактивных ОИОС, загрязнённых неорганическими отложениями, коэффициенты дезактивации превысили 10^3 для радионуклидов ^{137}Cs и 10^2 для ^{60}Co и ^{94}Nb . Полная иммобилизация радионуклидов ^{60}Co и ^{137}Cs из дезактивирующих растворов достигнута с использованием ГТО на катализаторе оксиде железа (III) и селективной сорбцией на ферроцианидном сорбенте Термоксид-35.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Статьи, опубликованные в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК

1. Palamarchuk, M., Chervonetskiy, M., Polkanova, N., Bratskaya, S. Toward Deep Decontamination of Intermediate-Level-Activity Spent Ion-Exchange Resins Containing Poorly Soluble Inorganic Deposits // *Sustainability*. 2023. Vol. 15. № 5. P. 3990.
2. Palamarchuk M., Egorin A., Golikov A., Trukhin I., Bratskaya S. Hydrothermal oxidation of pre-dissolved resorcinol-formaldehyde resins as a new approach to safe processing of spent cesium-selective organic ion-exchangers // *Journal of Hazardous Materials*. 2021. Vol. 416. P. 125880.
3. Palamarchuk M., Voit A., Papynov E., Marinin D., Bratskaya S., Avramenko V. Quantum chemistry and experimental studies of hydrothermal destruction of Co-EDTA complexes // *Journal of Hazardous Materials*. 2019. Vol. 363. P. 233-241.
4. Palamarchuk M., Egorin A., Tokar E., Tutov M., Marinin D., Avramenko V. Decontamination of spent ion-exchangers contaminated with cesium radionuclides using resorcinol-formaldehyde resins // *Journal of Hazardous Materials*. 2017. Vol. 321. P.326-334.
5. Palamarchuk M.S., Egorin A.M., Tutov M.V., Avramenko V.A. Decontamination of spent ion-exchange resins contaminated with cesium radionuclides // *Doklady Chemistry*. 2015. Vol. 465. P. 308-312.
6. Паламарчук М. С., Шлык Д. Х., Братская С. Ю. Влияние механохимической активации на растворение трилоном Б модельных отложений продуктов коррозии, образованных на ионообменных смолах // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2021. Т. 11. № 4 (39). С. 663-672.
7. Паламарчук, М. С., Шелестюк, Е. А., Токарь, Э. А., Егорин, А. М. Сорбция комплекса Со(II)-ЭДТА анионитом АВ-17-8 из модельных дезактивирующих растворов, содержащих Fe(III)-ЭДТА // *Экология и промышленность России*. 2020. Т. 24. № 6. С. 20-23.
8. Паламарчук М.С., Токарь Э.А., Тутов М.В., Егорин А.М. Дезактивация отработанных ионообменных смол, загрязнённых радионуклидами цезия и кобальта // *Экология и промышленность России*. 2019. Т. 23. № 4. С. 20-24.
9. Паламарчук М.С., Задорожный П.А., Авраменко В.А. Гидротермальная деструкция комплексов Со-ЭДТА // *Вестник ДВО РАН*. 2017. № 6. С. 113-117.

Патенты

1. Патент РФ 2573826. Способ дезактивации отработанных ионообменных смол, загрязнённых радионуклидами / Паламарчук М.С., Тутов М.В., Авраменко В.А., Сергиенко В.И., Шматко С.И. № 2014138632/07; заявл. 24.09.2014; опубл. 27.01.16, Бюл. № 3.
2. Патент РФ 2713232. Способ дезактивации отработанных ионообменных смол, загрязнённых радионуклидами цезия и кобальта / Паламарчук М.С., Токарь Э.А., Тутов М.В., Егорин А.М. № 2019121272; заявл. 04.07.2019; опубл. 04.02.2020, Бюл. № 4.
3. Патент РФ 2760130. Способ переработки сточных вод, содержащих фенол и его производные / Паламарчук М.С., Братская С.Ю. № 2021114348; заявл. 21.05.2021; опубл. 22.11.2021, Бюл. № 33.
4. Патент РФ 2755362. Способ переработки отработанных резорцинформальдегидных ионообменных смол, применяемых для очистки ЖРО от радионуклидов цезия / Паламарчук М.С., Егорин А.М., Братская С.Ю. № 2021106558; заявл. 15.03.2021; опубл. 15.09.2021, Бюл. № 26.

Публикации в сборниках и материалах конференций

1. Паламарчук М. С., Полканова Н. Л., Егорин А. М., Братская С. Ю. Глубокая дезактивация отработанных ионообменных смол //X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2022 года. В книге: Радиохимия-2022. Москва, 2022. С. 434.

2. Мацкевич А.И., Токарь Э.А. Маркин Н.С., Паламарчук М.С., Егорин А.М. Дезактивация отработанных ионообменных смол ядерного топливного цикла под действием постоянного тока // X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022». Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2022 года. В книге: Радиохимия-2022. Москва, 2022. С. 372.

3. Паламарчук М. С., Егорин А.М., Тутов М.В., Сокольницкая Т.А., Авраменко В.А. Композитные сорбенты на основе резорцинформальдегидных смол // Научная конференция грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века»: Сб. тезисов. С. 272-273. Москва, 20-24 ноября, 2016.

4. Задорожный П.А., Шелестюк Е.А., Дергунова Д.П., Паламарчук М.С., Тананаев И.Г. Гидротермальная деструкция комплексов Со-ЭДТА // Научная сессия НИЯУ МИФИ-2017 по направлению инновационные ядерные технологии: Сборник научных трудов всероссийской конференции, посвященной памяти В.Ф. Куропатенко. Снежинский физико-технический институт НИЯУ МИФИ. 2017. С. 46-47.

5. Паламарчук М.С., Егорин А. М., Токарь Э. А.,Тутов М.В., Авраменко В.А. Дезактивация отработанных ионообменных смол от радионуклидов цезия // Седьмая Российская молодежная школа по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы докладов. С.38-39 Озерск, 12-16 сентября, 2016.

**Автор посвящает работу светлой памяти члена-корреспондента РАН,
д.х.н. Валентина Александровича Авраменко,
заложившего основу настоящего исследования**

Паламарчук Марина Сергеевна

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать
Формат 60x90/16. Усл. п. л. 1,56. Уч.-изд. л. 1,03
Тираж 100 экз. Заказ ...