

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ТОКАРЬ ЭДУАРД АНАТОЛЬЕВИЧ

**ИЗВЛЕЧЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ Cs-137 ИЗ
ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ СРЕД С
ПРИМЕНЕНИЕМ РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Специальность 1.5.15. Экология (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

чл.-корр. РАН, доктор химических наук

Тананаев И.Г.

кандидат химических наук

Егорин А.М.

Владивосток – 2022

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Жидкие радиоактивные отходы, их химический и радионуклидный состав	12
1.2 Сорбционные материалы, применяемые для извлечения Cs-137 из жидких сред	15
Выводы к главе 1	45
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	51
2.1 Материалы	51
2.2 Синтез резорцинформальдегидных смол	51
2.2.1 Синтез непористых РФ-смол	51
2.2.2 Синтез пористых РФ-смол	52
2.3 Методы физико-химического анализа	54
2.4 Методики проведения сорбционных экспериментов.....	55
ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ	66
3.1 Зависимость сорбционно-селективных свойств РФ-смол от температуры отверждения.....	69
3.2 Зависимость сорбционно-селективных свойств РФ-смол от соотношения резорцин/формальдегид.....	78
3.3 Оценка селективности РФС-и-210-3/1	87
Выводы к главе 3	94
ГЛАВА 4 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ РФС	97
4.1 Пористая РФС, полученная выщелачиванием неорганического наполнителя	97
4.2 Пористая РФС, полученная методом полимеризации реакционной дисперсионной среды	109

4.3 Оценка термодинамических параметров сорбции	115
4.4 Исследование сорбции цезия в динамических условиях.....	120
Выводы к главе 4.....	128
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	130
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	132
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В ходе производственной деятельности и вывода из эксплуатации объектов использования атомной энергии, решения экологических проблем «ядерного наследия», а также при чрезвычайных ситуациях образуются жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) различного химического и радионуклидного состава, характеризующиеся как класс техногенных радиоактивных отходов (РАО), которые необходимо переводить в отвержденную форму для последующего захоронения. Наиболее проблемными для обращения и переработки ЖРО являются накопленные отходы, образованные в ходе выполнения Атомного проекта СССР, а также кубовые остатки (КО) АЭС, представляющие собой осветленные части гетерогенных РАО, переработка которых является экологически важной задачей. Отличительными признаками таковых являются повышенный солевой состав (более 100 г/л), щелочная среда и высокая активность, существенный вклад в которую (до 95%) вносят радионуклиды Cs-134/137. Кроме этого, процесс сорбционного извлечения радионуклидов Cs-134/137 из проблемных ЖРО осложняется наличием в них взвесей продуктов коррозии, комплексообразующих и поверхностно-активных веществ. Поэтому, проблема извлечения радионуклидов цезия из «проблемных» ЖРО для последующего захоронения или вторичного использования сохраняет свою актуальность.

Сорбционное извлечение радионуклидов Cs-134/137 материалами с высокой селективностью широко применяется при обращении с ЖРО и КО. Использование известных неорганических сорбентов, в том числе на основе ферроцианидов переходных металлов для очистки проблемных ЖРО малоэффективно ввиду низкой химической стабильности к воздействию щелочных сред, а также ряду органических соединений (ПАВ, ЭДТА, оксалат-ионы и т.д.). Ионообменные смолы фенольного типа и резорцинформальдегидные, в частности, обладают большей химической

стабильностью, устойчивы к воздействию комплексообразующих и поверхностно-активных веществ и способны селективно извлекать радионуклиды Cs-134/137 из растворов с высокой минерализацией. По этой причине резорцинформальдегидные смолы широко применяются для очистки щелочных ЖРО различного химического состава от радионуклидов Cs-134/137.

Несмотря на имеющиеся достоинства, резорцинформальдегидные смолы подвержены значительному окислению, усиливающемуся при длительном воздействии щелочных сред. Процесс окисления сопровождается растворением ионообменной смолы и снижением сорбционно-селективных характеристик. В связи с этим актуальной задачей является синтез резорцинформальдегидных смол с повышенной химической стабильностью или разработка новых технологических подходов, которые позволят уменьшить время контакта ионита с щелочным раствором с сохранением высокой эффективности извлечения радионуклидов.

Степень разработанности выбранной темы

Анализ отечественных и мировых исследований показал, что для извлечения радионуклидов цезия из высокощелочных растворов ЖРО и КО сорбционный метод является наиболее активно используемым. Основные усилия направлены на поиск новых адсорбционных материалов, которые отличаются повышенной химической и радиационной устойчивостью, а также обладают повышенными сорбционно-селективными свойствами по отношению к радионуклидам Cs-134/137. В последние 30 лет широкую распространённость приобрели ионообменные смолы фенольного типа. Так, карбокси-фенолформальдегидная смола торговой марки Duolite CS-100 (производства США) в 1992 году впервые была использована для переработки реальных низкоактивных ЖРО резервуаров Хэнфордского комплекса (Hanford Site US DOE). В 1995 году представителями «Savannah River Site» (US DOE, США) были запатентованы резорцинформальдегидные смолы, которые были проверены на предмет переработки щелочных ЖРО в США. В последующие годы было получено большое разнообразие сорбентов на основе резорцинформальдегидных смол, высокие сорбционные характеристики и механическая прочность которых

обеспечиваются рядом индивидуальных особенностей: химический состав, форма зёрен, пористость поверхности, наличие подложки и др. Однако на сегодняшний день проблема устойчивости резорцинформальдегидных смол к окислению в щелочных средах так и не решена, что в свою очередь приводит к значительному сокращению ресурса смолы и образованию вторичных отходов, содержащих продукты растворения полимера.

Цель работы

Целью работы является исследование закономерностей сорбционного извлечения радионуклидов Cs-137 из высокоминерализованных щелочных сред и разработка новых подходов для получения химически стабильных резорцинформальдегидных смол с повышенными сорбционно-селективными характеристиками, для решения проблемы очистки и переработки жидких радиоактивных отходов.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Установить влияние основных параметров направленного синтеза РФС (температуры отверждения и соотношения реагентов) на особенности сшивки полимерной сетки, химическую стабильность и сорбционно-селективные характеристики ионита.

2. Разработать новые подходы синтеза пористых РФС методом выщелачивания введенного в реакционную среду неорганического наполнителя, и полимеризации реакционной дисперсионной среды. Оценить химическую стабильность, скорость и полноту извлечения цезия пористыми ионитами в сравнении с непористыми.

3. Оценить эффективность извлечения цезия из растворов, имитирующих проблемные ЖРО, ионитами с наилучшими сорбционно-селективными характеристиками. Дать оценку возможности практического применения новых ионитов.

Научная новизна работы

1. В результате проведённых исследований были разработаны новые типы сорбентов на основе резорцинформальдегидных смол, отличающиеся повышенными сорбционно-селективными характеристиками по отношению к Cs-

137, которые могут рассматриваться как перспективные материалы для переработки высокощелочных ЖРО и КО сложного химического состава.

2. С использованием методов ЯМР, ИК, ТГА и радиоактивных индикаторов установлено влияние параметров синтеза (температура отверждения и мольное соотношение исходных реагентов) на степень сшивки полимерной сетки, химическую устойчивость в щелочных растворах и сорбционно-селективные характеристики РФС, в том числе на скорость массопереноса внутри матрицы полимера. Определены оптимальные условия синтеза РФС резольного типа, исследованы кинетические параметры ионного обмена в щелочных средах.

3. Впервые определены оптимальные параметры синтеза пористых образцов РФС, полученных внесением неорганического наполнителя (CaCO_3) и полимеризацией реакционной дисперсионной среды (толуола).

4. В статических и динамических условиях установлены закономерности сорбционного извлечения цезия из щелочных растворов ионитами с различной морфологией поверхности. Установлена зависимость кинетических параметров ионного обмена и химической устойчивости от количества вносимого порообразователя.

5. На примере растворов-имитаторов проблемных ЖРО оценена возможность практического применения РФС с повышенной химической стабильностью и скоростью ионообменного процесса.

Теоретическая и практическая значимость работы

Предложена усовершенствованная схема синтеза резорцинформальдегидных ионообменных смол, которые в сравнении с известными прототипами имеют повышенную устойчивость к окислению в щелочных средах. Повышенная устойчивость ионитов к окислению формируется вследствие увеличения степени сшивки полимерной сетки в процессе отверждения при заданной температуре, а также за счет выбора оптимального мольного соотношения резорцин/формальдегид на начальном этапе синтеза.

Предложены оригинальные методы получения пористых ионообменных смол, выгодно отличающиеся от прототипа повышенной скоростью

ионообменного процесса. Пористая структура может быть сформирована выщелачиванием неорганического наполнителя, либо полимеризацией реакционной дисперсионной среды, в роли которой выступает жидкая олигомерная смесь.

С использованием модельных растворов, имитирующих «проблемные» ЖРО, показано, что иониты, синтезированные по усовершенствованной схеме синтеза, имеют преимущества, которые заключаются в повышенной эффективности сорбционного извлечения радионуклидов Cs-137 и большего значения эффективного фильтроцикла в сравнении с прототипом.

Теоретические результаты могут быть также использованы для разработки новых сорбционных материалов и расчета моделей сорбции и десорбции изотопов цезия-134,137. Показано, что иониты с улучшенными свойствами могут быть рекомендованы для практического использования в целях очистки проблемных ЖРО от радионуклида Cs-137 при повышенных скоростях пропускания раствора.

Методология и методы диссертационного исследования

Результаты диссертационной работы получены с использованием современных методов, включающих метод радиоактивных индикаторов с применением радиоактивного изотопа Cs-137, удельную активность которого оценивали с применением радиометрических и спектрометрических комплексов на основе детекторов NaI(Tl). Оценку эффективности сорбционного извлечения проводили в статических и динамических условиях методами прерывания, ограниченного объёма и неподвижного слоя. Содержание стабильного изотопа Cs-133 в растворе (без добавления метки Cs-137) оценивали с использованием атомно-абсорбционной спектрометрии. Процесс отверждения ионитов анализировали с применением термогравиметрического анализа. Влияние мольного соотношения резорцин/формальдегид на формирование полимерной сетки оценивали с применением инфракрасной спектроскопии и спектроскопии ядерного магнитного резонанса.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния температуры отверждения и

соотношения резорцин/формальдегид, используемых при получении резорцинформальдегидных смол, на сорбционно-селективные характеристики ионита.

2. Результаты исследования влияния условий формирования пористой структуры ионита в зависимости от типа и количества вносимого порообразователя на сорбционно-селективные характеристики, скорость ионообменного процесса и химическую стабильность ионита в модельных щелочных растворах.

3. Результаты оценки эффективности сорбционного извлечения Cs-137 из модельных растворов, имитирующих «проблемные» ЖРО, с использованием синтезированных ионитов.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, представлением и обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных научных мероприятиях и публикациями в рецензируемых научных журналах.

Работа выполнена в лаборатории сорбционных процессов ИХ ДВО РАН под руководством к.х.н. А.М. Егорина, а также под руководством члена-корреспондента РАН, д.х.н. И.Г. Тананаева. Исследование было финансово поддержано грантами РФФИ № 18-33-00458 мол_а и № 19-33-90148_Аспиранты, а также – частично грантом РНФ №14-13-00135.

Личный вклад автора включает анализ современной научной литературы и подготовку литературного обзора, относящегося к теме исследования, формулирование цели и задач совместно с научными руководителями, а также планирование и выполнение экспериментальной части работы. Автором предложены методики синтеза ионитов с улучшенными характеристиками, проведена интерпретация результатов исследования физико-химических характеристик материалов различными методами (СЭМ, ЯМР, ЭДС, БЭТ, ТГА,

ИК), проведена оценка сорбционно-селективных характеристик ионитов в модельных растворах различного состава в статических и динамических условиях, определена эффективность сорбционного извлечения Cs-137 и эффективный фильтроцикл в растворах, имитирующих «проблемные» ЖРО. Автор принимал непосредственное участие в обработке, интерпретации и обобщении полученных в ходе исследования результатов, а также – подготовке публикаций по теме диссертационного исследования.

Апробация работы

Результаты работы были представлены на 9 российских и международных научных конференциях в виде устных и стендовых докладов: VI Международный симпозиум "Chemistry And Chemical Education «(Владивосток, 2014); IX Научная сессия Молодых учёных Института химии ДВО РАН, посвященная 100-летию чл.-корр. АН СССР Ю.В. Гагаринского (Владивосток, 2015); IX Международная конференция по химии «Mendeleev-2015» (Санкт-Петербург, 2015); XIII Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016» (Москва, 2016); Международная конференция «Актуальные вопросы ядерно-химических технологий и экологической безопасности» (Севастополь, 2016); IX Российская конференция по радиохимии «Радиохимия 2018» (Санкт-Петербург, 2018); Международная научно-практическая конференция «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018" (Севастополь, 2018); XXXVI Всероссийский симпозиум молодых учёных по химической кинетике (Москва, 2018).

Публикации

Основные результаты исследования отражены в 18 научных работах, включая 8 статей в рецензируемых научных журналах, в том числе 6 статей в журналах из перечня ВАК: «Радиохимия», «Radiochimica Acta», «Gels», «Materials Science», «Doklady physical chemistry»), 1 патент РФ на изобретение и 9 тезисов докладов научных конференций.

Соответствие темы диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4.

Физическая химия в пунктах: 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» и 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях». А также специальности 1.5.15. Экология в пунктах: 5.4 «Разработка, исследование, совершенствование действующих и освоение новых технологий и устройств, позволяющих снизить негативное воздействие объектов энергетики на окружающую среду» и 5.6 «Разработка экологически безопасных технологий очистки, утилизации и хранения вредных промышленных отходов».

Структура и объем диссертации

Содержание диссертационной работы изложено на 154 страницах машинописного текста, состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы, включает 51 рисунок, 30 таблиц, 186 ссылок на отечественные и зарубежные научные работы.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Жидкие радиоактивные отходы, их химический и радионуклидный состав

Развитие ядерных технологий, начавшееся в начале 20 века, привело к значительному прорыву в производстве энергии, ядерного оружия, транспортных силовых установок различного назначения и т.д. Основную роль в вышеперечисленных производствах играет использование радиоактивных материалов, требующих особой подготовки, применения и переработки. Деятельность предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ) в нормальных и аварийных условиях неизбежно сопровождается образованием РАО различного типа и состава [1]. Каждые из этих РАО требуют индивидуального подхода к переработке. Примером таких РАО являются гетерогенные щелочные отходы, длительное время хранящиеся на ФГУП «ПО Маяк», состав которых, в основном, представлен ионами Na^+ в количестве до $4,5 \text{ моль/дм}^3$, а также взвесями гидроксидов Cr, Al и других металлов (таблица 1) [2, 3]. Удельная активность таких РАО, в основном, обусловлена гамма-излучением радионуклида Cs-137 и составляет ориентировочно $5 \cdot 10^{10} \text{ Бк/дм}^3$ [4, 5].

Таблица 1 – Расчётный химический состав осветленной фазы ёмкостей-хранилищ ВАО [2]

Элемент		С, г/дм ³	
K^+		0,6	
Al^{3+}		6,0	
Cr^{3+}		0,4	
Si^{2+}		0,2	
NaOH		100	
Na^+	от NaOH	57,5	101,2
	от прочих солей*	43,7	
NO_3^-	от NaNO_3	68,7	110
	от прочих солей**	41,3	
NO_2^-		35,0	
SO_4^{2-}		1,5	

CrO_4^{2-}	0,9
Cs^+	0,05
*от Na_2SiO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 и Na_2SO_4 ; **от $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.	

Проблемными РАО также являются КО выпарных аппаратов спецводоочистки атомных электростанций (АЭС). Образование КО происходит в процессе выпаривания ЖРО с целью снижения их объема. Состав таких КО сильно варьируется и представлен, главным образом, нитратами, фосфатами и карбонатами натрия/калия. В состав таких сложных КО могут входить комплексы Ме-ЭДТА (где Ме – Fe, Co, Ni и т.д.), оксиэтилидендифосфоновая кислота, оксалаты, а также ПАВ различного типа. Дочерние продукты термической и радиолитической деструкции ЭДТА - иминодиацетаты и нитрилотриацетаты также обладают комплексообразующей способностью по отношению к переходным металлам и радионуклидам. Используемые дезактивирующие растворы с трапными водами поступают в ёмкости ЖРО, где смешиваются с отработанными регенерационными растворами ионообменных фильтров спецводоочистки (СВО). Кроме того, в те же ёмкости поступают воды спецпрачечных и спецканализаций, также содержащие органические кислоты. Таким образом, реальные ЖРО АЭС имеют достаточно специфический химический состав, что осложняет их переработку. Характеристики кубовых остатков, получаемых при выпаривании ЖРО реакторов ВВЭР и РБМК, представлены в таблицах 2 и 3 [6, 7]. Удельная активность КО варьируется в диапазоне 10^6 – 10^7 Бк/дм³, при этом основной вклад вносят радионуклиды Cs-137 и Cs-134, с периодом полураспада ($T_{1/2}$) 30,17 и 2,06 лет, соответственно. Остальная часть активности определяется радионуклидами $^{58,60}\text{Co}$, ^{54}Mn , ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{129}I , ^{131}I , ^{144}Ce , $^{103,106}\text{Ru}$, $^{152,154}\text{Eu}$, ^{140}Ba и др [6, 7].

Таблица 2 – Состав кубовых остатков АЭС с ВВЭР

Типичное значение параметра	ВВЭР-440	ВВЭР-1000
pH	11,5–13,5	11,5–13,5
H ₃ BO ₃ , (кг/м ³)	90–200	80–200
Na, (кг/м ³)	40–150	40–200
NO ₃ , (кг/м ³)	10–60	20–170
Окисляемость, (кг O ₂ /м ³)	10–20	10–40
Удельная активность, (ГБк/м ³)	1–10	1–10

Таблица 3 – Химический состав кубового остатка АЭС с РБМК

Параметр	C, г/дм ³
pH	11,5–12,5
NH ₃ ⁺	0,01–0,2
CO ₃ ²⁻	6
Cl ⁻	5
Na ⁺	60–90
NO ₃ ⁻	130–240
Fe ²⁺	0,015
сухой остаток	200–300

Опасность радионуклида Cs-137 заключается в его химическом сродстве к натрию и калию, поэтому он легко встраивается в трофические цепи, что может приводить к повышенным дозовым нагрузкам на биоту и, в конечном итоге, на человека [9, 10]. У млекопитающих Cs-137 накапливается в мягких тканях и мышцах, характеризуется, главным образом, диффузным распределением в организме. Ввиду наличия гамма-линии у дочернего радионуклида Ba-137m (662 кэВ) происходит равномерное облучение всех органов и тканей, длина пробега гамма-квантов в мягких тканях человека достигает 12 см. Биологический период полувыведения у человека превышает 70 суток и зависит от ряда факторов, таких как физическое состояние, возраст, активность и т.д. Несмотря на то, что Cs-137 относится к третьему классу радиотоксичности, указанные особенности поведения радионуклида в окружающей среде и организме человека, в целом, могут приводить к серьезным последствиям, главным образом в виде проявления стохастических эффектов у населения. Решением задачи снижения

потенциального риска радиоэкологического загрязнения при обращении с ЖРО, подвергшимся длительной выдержке или хранению, является извлечение, концентрирование и последующая надежная иммобилизация радионуклида Cs-137.

Поскольку цезий в ЖРО находится, главным образом в ионной форме (в виде однозарядного легко поляризуемого катиона), за исключением редких случаев нахождения в псевдоколлоидном состоянии, наиболее предпочтительным методом извлечения Cs-137 является селективная адсорбция.

1.2 Сорбционные материалы, применяемые для извлечения Cs-137 из жидких сред

Неорганические сорбенты

Алюмосиликаты

Доступность и относительно низкая стоимость природных алюмосиликатов являются их несомненным преимуществом в процессах очистки слабоминерализованных низкоактивных ЖРО, радиационно-загрязненных грунтовых и пресных вод, в том числе питьевого назначения, а также создания геологических барьеров на пути потенциальной миграции радионуклидов. Существует большой выбор сорбционных материалов на основе алюмосиликатов природного происхождения, имеющих общую формулу $Me_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, где Me – катион щелочного или щелочноземельного металла с валентностью n, где $n = 1, 2$. Наличие в структуре подвижных катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , реже Sr^{2+} или Ba^{2+} , являющихся обменными, позволяет селективно извлекать ионы как щелочных, так и редкоземельных металлов из жидких сред различного состава. Селективность данных типов сорбентов к различным ионам, химическая устойчивость и другие свойства зависят от их структуры. В зависимости от структуры [11, 12] алюмосиликаты можно разделить на двухмерные (слоистые) – глинистые минералы (рисунок 1а), к которым относятся вермикулит,

монтмориллонит, бентонит и др., и трёхмерные (сетчатые) – природные и синтетические цеолиты (рисунок 1б).

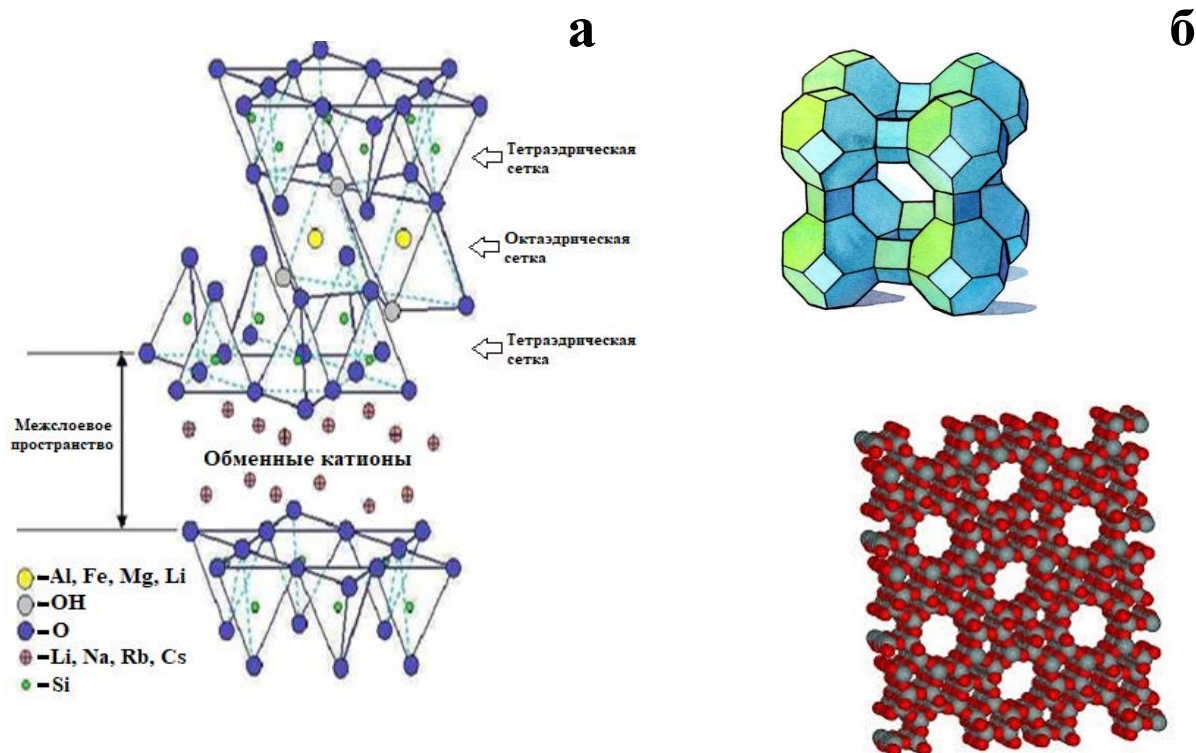


Рисунок 1 – Структура кристаллической решётки алюмосиликатов:

а – слоистых, б – сетчатых

Структура глинистых минералов представлена слоями, сформированными кремнекислородными тетраэдрами и алюмокислородными октаэдрами. В местах присутствия атомов кислорода формируется отрицательный заряд, который компенсируется катионами металла, расположенными в межслоевом пространстве [11, 12].

Среди глинистых алюмосиликатов широкое распространение как сорбент получил монтмориллонит, обладающий повышенной селективностью к ионам Cs [13, 14]. Для улучшения сорбционных характеристик глинистые материалы часто подвергают модификации путём обработки растворами кислот, щелочей, солей, а также дополнительной термообработке [14, 15]. Так, в работе [14] природную

глину, обогащённую монтмориллонитом путём отмывки, предварительно высушивали и обрабатывали растворами хлоридов соответствующих металлов (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} и Zn^{2+}), а также солянокислым раствором в качестве контрольного эксперимента. Было определено, что обогащение по монтмориллониту, а также перевод глины в Na- или Mg-форму сопровождается ростом коэффициента распределения Cs в растворе NaNO_3 . Данный факт предположительно связан с повышенной подвижностью ионов Na^+ и Mg^{2+} в твердой фазе в сравнении с другими ионами. Также было показано, что модификация глины во всех случаях приводит к росту сорбционно-селективных характеристик.

В целом, глинистые алюмосиликаты могут быть использованы для извлечения цезия из жидких сред с низкой минерализацией (не более 20 г/дм^3) [16]. Кроме того, недостатком природных материалов является неопределенность структуры, высокое содержание посторонних компонентов, непостоянство гранулометрического состава и т.д., что сильно влияет на возможность их использования как сорбентов.

Применение цеолитов в атомной промышленности началось в 50-е годы XX века. Высокая механическая прочность цеолитов обеспечивается за счёт наличия жесткой трёхмерной сетчатой структуры, которая, как и в случае с глинистыми минералами, сформирована кремнекислородными тетраэдрами и алюмокислородными октаэдрами. Обменные ионы, располагающиеся в области локализации некомпенсированного отрицательного заряда, способны участвовать в ионном обмене без разрушения цеолитного каркаса. Селективность цеолитов зависит от соотношения размера полости в структуре и размера ионов, участвующих в ионообменном процессе [11].

Широкое распространение среди природных цеолитов, используемых для очистки ЖРО, получил клиноптилолит, состав которого может быть описан следующей общей формулой

$$(\text{Na}_2\text{O})_{0.70}(\text{CaO})_{0.10}(\text{K}_2\text{O})_{0.15}(\text{MgO})_{0.05} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (8.5-10.5)\text{SiO}_2 \cdot (6-7)\text{H}_2\text{O}.$$

Важной особенностью при использовании клиноптилолита является зависимость эффективности сорбции Cs от размера зерна. Так, в работе [17] было показано, что при использовании гранулированных сорбентов наблюдается улучшение сорбционных характеристик, что, вероятно, связано с увеличением удельной поверхности материала. В работах [18, 19] было установлено, что эффективность адсорбции снижается прямо пропорционально увеличению размера зерен. Использование цеолита с размером зерна более 0,3 мм для извлечения Cs становится неэффективным.

Для повышения селективности к радионуклиду Cs поверхность цеолитов подвергают модифицированию гидроксидом железа [20], ферроцианидами переходных металлов [21,], хроматом циркония [22] и др. В работе [22] было показано, что модифицирование клиноптилолита хроматом циркония и ферроцианидом сурьмы(V) сопровождается ростом коэффициента распределения Cs-137 на один порядок и достигает $4 \cdot 10^3$ и $1,3 \cdot 10^4$ см³/г, соответственно. Наилучшие сорбционно-селективные характеристики получены на образце, модифицированном ферроцианидом сурьмы. Однако, несмотря на модифицирование и рост сорбционно-селективных характеристик, селективность клиноптилолита всё же остается на низком уровне для очистки проблемных ЖРО [22].

Для очистки ЖРО могут быть использованы следующие цеолиты: шабазит, филлипсит, анальцит [23]. Наилучшие сорбционные характеристики по отношению к радионуклиду Cs были получены на образцах шабазита и филлипсита при pH >7.

Природные цеолиты и композиты на их основе отличаются низкой стоимостью, однако имеют ряд существенных недостатков, осложняющих их практическое использование. Для решения данной проблемы за последние 40 лет было разработано и получено значительное количество искусственных цеолитов заданной структуры, имеющих повышенные сорбционно-селективные характеристики по сравнению с природными. Основным методом получения заключается в кристаллизации эмульсионных гелей на основе алюмината

натрия, жидкого стекла и щелочи под действием температуры и давления. В промышленности осадок кристаллического строения впоследствии коагулируют добавлением связующих компонентов (глина, гипс, цемент и др.) [23, 24].

Из широкого спектра искусственных цеолитов лучше всего для очистки ЖРО зарекомендовали себя цеолиты типа Me-A и Me-X (где Me – металл), состав которых может быть описан следующей формулой $(0,90-0,95)\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (1,9-2,0)\text{SiO}_2$ и $(0,90-0,95)\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (2,3-2,5)\text{SiO}_2$, соответственно. Данные цеолиты отличаются повышенной катионообменной ёмкостью, которая может достигать 3,5 мг-экв/г. При этом селективность по отношению к щелочным металлам увеличивается в ряду $\text{Rb}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Cs}^+ < \text{K}^+$, и обусловлена размером молекулярных окон в кристаллической решётке цеолитов NaA и NaX, размер которых составляет 4 и 9 Å. Так, в работе [24] был получен алюмосиликатный сорбент, структура которого соответствует синтетическому цеолиту NaA, используемого для очистки от радионуклидов Cs-137 и Sr-90, растворов, нагретых до высокой температуры. Уникальность данного сорбента заключается в фазовом составе цеолита, который представлен тремя составляющими, включая фазу цеолита NaA, NaOH и преобладающую $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Полученный образец отличается повышенной статической обменной ёмкостью (СОЕ) 2000 мг(Cs)/г. Высокие значения СОЕ, вероятно, обусловлены высокой удельной поверхностью 1000 м²/г, сформированной путём образования разветвлённой системы макро-, микро- и нанопор в результате выделяющегося при синтезе цеолита молекулярного водорода. Однако при извлечении Cs-137 из раствора состава $\text{NaNO}_3 - 1-13 \text{ г/дм}^3$, трилон-Б – 0,1–1,0 г/дм³ наблюдается уменьшение значений коэффициента распределения с $1,7 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ до 33,3 см³/г, что свидетельствует о низкой селективности цеолита. Несмотря на то, что в области близкой к нейтральной (рН 6-9) снижение эффективности извлечения Cs-137 не наблюдалось, использование данного цеолита в щелочных средах (рН ≥ 11) становится невозможным вследствие его растворения.

Наблюдается достаточно хорошо выраженная корреляция между селективностью ионообменного поглощения цезия и отношением Si/Al в цеолитах. По этому параметру Na-цеолиты с отношением Si/Al > 3 относятся к группе низкоселективных, а с отношением Si/Al < 3 к группе – высокоселективных. Наибольшей селективностью обладает K-шабазит, в натриевой форме [22].

Примером промышленного использования синтетических цеолитов является завод Sixer (Англия) [20], где производится очистка воды бассейнов выдержки отработанных ТВЭЛов. Средние коэффициенты очистки для радионуклидов цезия в динамических условиях составляют 2000.

Соли гетерополикислот

Химический состав гетерополикислот можно выразить общей формулой: $M_3XY_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ [25], где M – H^+ , Na^+ , NH_4^+ ; X – P, As, Si; Y – Mo, W, V. Сорбционные материалы данного состава преимущественно используются для извлечения радионуклидов Cs из жидких сред с pH < 7.

Одними из наиболее известных представителей сорбентов данного типа являются фосфоромолибдаты аммония (ФМА), имеющих формулу $(NH_4)_3PMo_{12}O_{40}$ или $(NH_4)_2HPMo_{12}O_{40}$. Данная соль относится к кристаллической группе, получившей название структур Кеггина [26], и хорошо известна своей высокой селективностью и сорбционной способностью по отношению к Cs в кислых средах. Фрагмент $P(Mo_3O_{10})_4$ представляет собой полую сферу, образованную 12 октаэдрами $[MoO_6]$ с $[PO_4]$ в центре кристалла [27, 28]. Структурная единица Кеггина велика и имеет большое количество пустот, что обеспечивает быстрый перенос катионов внутри пор [28]. Поскольку анионы имеют близкие размеры, кристаллическая структура не изменяется при катионном обмене [29].

Механизм сорбции Cs основан на изоморфном замещении катиона NH_4^+ в кристаллической решётке на ион Cs^+ , а также ионы Na^+ и K^+ [27, 30]. При этом селективность по отношению к одновалентным металлам снижается в

следующем ряду $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Ввиду высокой селективности ФМА к одновалентным металлам первой группы главной подгруппы периодической системы элементов влияние катионов двухвалентных металлов на эффективность извлечения Cs из растворов практически не сказывается.

В чистом виде ФМА представляет собой мелкодисперсный порошок, подверженный пептизации, что осложняет его использование, особенно в динамических условиях в виду постепенного роста гидродинамического сопротивления и закупорки колоночного пространства [31, 32]. Данная проблема решена получением композитных сорбентов путём нанесения ФМА на различные твердые, инертные носители, такие как полиметилметакрилат (ПММА) [33], полиакрилонитрил (ПАН) [26, 34], диоксид кремния [35] и оксид алюминия [36].

Свойства композитных сорбентов на основе ФМА хорошо изучены в работе [37]. Композиты на основе ФМА (ФМА-сорбенты) могут быть использованы для извлечения Cs из растворов с низким pH, что является актуальной задачей в процессах переработки отработанного ядерного топлива. В растворах HNO_3 концентрацией 1 моль/дм³ значение K_p Cs-137, полученное на композитных сорбентах, составляет 10^4 см³/г. Однако эффективность ФМА-сорбентов резко снижается в присутствии ионов K^+ [37]. Кроме того, низкая химическая стабильность в растворах с высоким pH делает невозможным использование сорбентов на основе ФМА для очистки щелочных ЖРО, в том числе КО выпарных аппаратов АЭС.

ФМА-сорбенты активно используются для концентрирования радионуклидов цезия из морской воды (МВ) при проведении процедуры радиоэкологического мониторинга [37]. Для этих целей фиксированный объем морской воды, в которой предполагается оценить содержание радионуклидов цезия, предварительно подкисляют и вносят ФМА-сорбент. После чего сорбент отделяют от МВ фильтрованием и после отмывки растворяют в концентрированном растворе NaOH. Значение pH полученного щелочного раствора повторно корректируют в кислую область и повторно вносят навеску ФМА-сорбента для дальнейшего концентрирования цезия и получения

минимального по объему концентрата [38, 39]. Эффективность извлечения радионуклида при таком способе концентрирования превышает 85%.

Несмотря на достигнутые значительные успехи, перечисленные сорбенты имеют недостатки, к которым относятся низкая химическая стабильность в кислых или, напротив, в щелочных средах; чрезмерно компактная структура кристаллической решётки, способствующая снижению эффективности ионного обмена; высокая стоимость и сложность производства; невозможность повторного использования.

Вольфраматы

Сорбенты на основе вольфрама включают большой класс материалов, таких как вольфрамовые бронзы [39-41], цирконилвольфрамовые мембраны [42], стекла на основе вольфрама [43], вольфрамфосфаты тория [44] и др. Представители данного класса материалов обладают высокой радиационной стойкостью, а также хорошей химической стабильностью. Свойства таких материалов зависят от химического состава и кристаллохимического дизайна. Так, например, WO_3 имеет открытую туннельную структуру с «гексагональными окнами» между плоскостями кристаллической решетки, в которых обменные ионы (K^+ , Na^+ , NH_4^+ и др.) могут легко замещаться на Cs^+ или Sr^{2+} [45].

Вольфраматы, в виде сложных оксидов общей формулы $M_xWO_{3+x/2} \cdot zH_2O$ (“вольфрамовые бронзы”), за счет наличия нескольких кристаллических модификаций (кубическая, тетрагональная, гексагональная или комбинированная) обладают способностью поглощать катионы с ионным радиусом близким к $1,2 \text{ \AA}$, например, Cs^+ [46]. Повышенная способность вольфрамовых бронз извлекать катионы металлов из растворов также связана с наличием гидроксильных групп, участвующих в ионном обмене [46].

Разработаны способы улучшения сорбционных характеристик вольфраматов за счет создания развитой поверхности с использованием порообразующего агента (оксида графена) [47]. Предложен способ, заключающийся в допировании вольфрамовых бронз гетероатомами, танталом

[48] или ниобием [49] с целью частичной замены W^{6+} -центров в кристаллической решетке с сохранением стехиометрии структуры, что позволяет увеличить сорбционную емкость материала за счет изменения размера каркасных каналов и кислотно-основных свойств поверхности адсорбента [50]. Получение композитных сорбентов на основе WO_3 , включающих фазу магнетита [51] и оксида кремния как матрицы [39], позволило значительно повысить их селективность к Cs, в сравнении с исходным WO_3 .

Дополнительным преимуществом вольфрамовых бронз является их способность к формированию плотных керамических форм при термообработке, которые надежно иммобилизируют радионуклиды в своем объеме [39, 40]. В радиохимической промышленности подобные матрицы имеют важное значение, так как представляют радиационно-стойкую основу для создания матриц, применяемых для получения закрытых источников ионизирующего излучения, а также в качестве матриц для утилизации радионуклидов при переработке ЖРО [52, 53].

Недостатком вольфрамовых бронз является низкая химическая стабильность в растворах с высоким значением pH (pH более 11), что проявляется в пептизации и снижении механической прочности. Данный процесс особенно актуален при использовании вольфрамовых бронз и сорбентов на их основе в динамических условиях сорбции [41].

Титанаты

Сорбенты на основе титанатов (ТТ-сорбенты) обладают высокой устойчивостью к химическому, термическому, механическому и радиационному воздействию [54, 55]. ТТ-сорбенты характеризуются повышенными кинетическими параметрами адсорбционного процесса по сравнению с широко применяемыми природными алюмосиликатами [56-58]. Кристаллические силикотитанаты (КСТ) имеют общую формулу $Na_2Ti_2SiO_7 \cdot 2H_2O$ и структуру ситинакита. В связи с низкой стоимостью производства и простотой получения

они активно используются в процессах извлечения Cs из растворов с нейтральным или слабощелочным pH [55].

Адсорбция Cs на титанатах напрямую зависит от морфологии поверхности и кристаллической структуры. Так, в работах [59-61] были получены слоистые титанаты различной морфологии: нанотрубки, нанопроволоки, нановолокна, а также наноплёнки, за счёт образования зигзагообразной тонкослойной структуры, состоящей из связанных между собой октаэдров TiO_6 . Одномерные структуры состоят из отрицательных слоев, компенсированных обменными ионами натрия, расположенными в межслоевом пространстве. Такие компенсирующие противоионы обеспечивают стабильность всей структуры, предотвращая «схлопывание» слоев [54, 55, 58, 62, 63].

Сорбционные характеристики ТТ-сорбентов и КСТ приведены в таблице 4. Можно заметить, что КСТ обладают повышенными сорбционными характеристиками, в отличие от титанатов различной морфологии, что, вероятно, связано с повышенной удельной поверхностью и наличием туннельной структуры, образованной путём связывания тетраэдрических Ti_4O_4 и октаэдрических групп силикатными мостиками. Формирование туннельной структуры обеспечивает наличие большого количества доступных сорбционных центров, которые располагаются как внутри кристаллического каркаса, так и на его поверхности [58].

Таблица 4 – Сорбционные характеристики материалов на основе титанатов [59-61]

Материал	Титанаты нанотрубки	Титанаты нановолокна	Титанаты нанопроволки	Титанаты наноплёнки	КСТ
$S_{уд}^*$, м ² /г	205-240	20-130	30-120	30-110	50-150
СОЕ Cs, ·10 ³ моль/г	1,5	0,5	1,02	0,94	1,9-4,4
Log(Kp), см ³ /г	3,2	2,25	2,5	2,6	3,5
* $S_{уд}$ – удельная площадь поверхности					

Однако, несмотря на большое разнообразие материалов на основе титанатов, отличающихся характеристиками поверхности и высокими кинетическими параметрами ионного обмена [54], данный тип сорбентов ограничен в практическом использовании и не подходит для извлечения радионуклидов Cs из высокоминерализованных щелочных растворов ввиду снижения селективности по отношению к радионуклиду. Известно, что эффективность и скорость извлечения Cs титанатами из жидких сред возрастает в диапазоне pH 6-9 [63], однако дальнейшее добавление NaOH/KOH с целью увеличения pH раствора приводит к снижению эффективности извлечения Cs. Данный факт объясняется низкой селективностью титанатов и, как следствие, негативным воздействием ионов Na^+ на эффективность извлечения Cs [61, 64].

Ферроцианиды

Сорбенты на основе ферроцианидов (ФОЦ) переходных металлов (ФОЦ-сорбенты) являются хорошо известной и широко используемой группой сорбционных материалов для извлечения радионуклидов цезия из жидких сред различного состава. Согласно модели Кеггина, основу структуры ФОЦ составляет полианионный каркас (рисунок 2), химический состав которого можно выразить следующей формулой $\text{M}^x_{2n}\text{M}^y_{(2-n)}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, где M^x — K^+ ; M^y — Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} и др. [65-67]. ФОЦ обладают повышенной избирательностью к ионам Cs, о чём свидетельствует увеличение селективности в ряду $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ [66, 68, 69]. Высокая избирательность ФОЦ к цезию объясняется ионноситовым эффектом, обеспечивающим предпочтительную адсорбцию конкретных катионов [68-73]. В кристаллической решетке ферроцианида имеются каналы квадратного сечения с поперечными размерами $< 3,5 \text{ \AA}$, каналы доступны только для ионов Na^+ , K^+ , NH_4^+ , поэтому позиции «с» в кристаллической решетке ферроцианида недоступны для ионов цезия (рисунок 2а). Указанные позиции «с» заполняются цезием только при соосаждении, поглощенные при этом катионы впоследствии не могут участвовать в ионном обмене. При высоком содержании анионных вакансий в позиции «а» появляются

каналы с размером сечения $\sim 5 \text{ \AA}$, которые становятся доступными для ионов цезия (рисунок 2б). Такая модель объясняет возможность у ферроцианидов как ионного обмена, так и молекулярной сорбции.

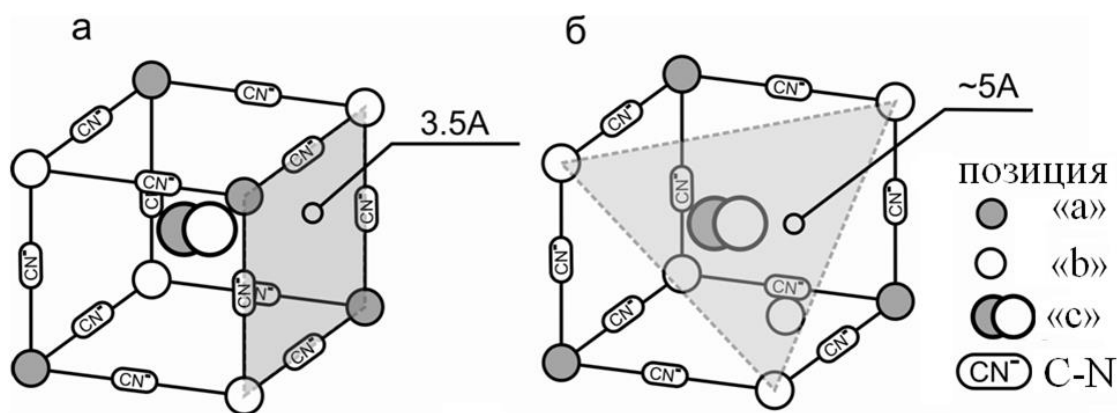


Рисунок 2 – Модель кристаллической структуры смешанных ферроцианидов, а) без анионных вакансий, б) имеющая каналы с размером сечения $\sim 5 \text{ \AA}$

Получение ФОЦ осуществляют обменной реакцией путём смешения растворимой соли переходного металла и ферроцианидом щелочного металла, в процессе чего происходит формирование нерастворимого осадка, смешанного ферроцианида [4, 74]. Так, в работе [75] порошок ФОЦ-Со получали путём смешения нитрата кобальта и гексацианоферрата(II) калия, с последующим разделением осадка и раствора. Полученный осадок многократно промывали дистиллированной водой с последующей сушкой при 105-120 °С. Образующийся материал представлял собой порошок ФОЦ смешанного состава $K_{1,78}Co_{1,11}[Fe(CN)_6]$. При извлечении Cs из растворов с pH 8-11 значения Кр составляют порядка $10^4 \text{ см}^3/\text{г}$.

Стоит отметить, что в процессе синтеза нерастворимых смешанных ФОЦ переходных металлов образуются тонкие порошки, склонные к пептизации, что сильно осложняет их применение как в статических, так и динамических условиях [4, 76]. Для решения данной проблемы ФОЦ переходных металлов переводят в гранулированную форму, для этих целей применяется метод вымораживания, минуя фазу фильтрации осадка. Формирование структуры гранул происходит в

процессе вымораживания растворителя из образовавшегося геля с последующей сушкой частиц на воздухе [77]. Однако при активном перемешивании такие гранулированные сорбенты не обладают достаточной механической прочностью, а гранулометрический состав быстро нарушается [78].

С целью повышения механической стабильности и снижения пептизации ФОЦ иммобилизуют на поверхности или в объёме различных инертных матриц органического и неорганического происхождения: углеродных волокнах [79-81], целлюлозе [82, 83], силикагеле [84], цеолите [85-87], хитозане [88-91] и др.

Использование цеолитов в качестве матрицы позволяет привить высокую селективность к цезию. Для этого цеолиты последовательно обрабатывают раствором соли переходного металла с последующей промывкой раствором гексацианоферрата(II) калия. Так, в работах [85, 87] были получены композитные сорбенты на основе ФОЦ Ni-K и природных алюмосиликатов (клиноптилолит, шабазит). В присутствии ионов Na^+ (5 моль/дм³) значения K_p на модифицированных алюмосиликатах достигают $3 \cdot 10^4$ см³/г – при использовании шабазита и 10^3 см³/г – при использовании клиноптилолита. Однако при добавлении ионов NH_4^+ в раствор в количестве 1 – 10 моль/дм³ значения K_p резко снижаются на 1-2 порядка. В работе [92] аналогичным методом был получен ФОЦ Cu-K на основе природного вермикулита, поверхность которого предварительно модифицировали путём последовательной промывки серией минеральных кислот. В результате реакции последовательного осаждения солей происходит равномерное распределение фазы ФОЦ Cu-K по всей поверхности слоистого алюмосиликата. При извлечении Cs из раствора, содержащего 1 моль/дм³ NaNO_3 , значения K_p составляют 10^4 см³/г. В модельном растворе состава: NaNO_3 – 1,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³ происходит снижение K_p Cs-137 на порядок, что связано с негативным действием ионов Na^+ и частичным растворением ФОЦ Cu-K.

Для очистки технологических вод АЭС от радионуклидов цезия применяется сорбент марки «Термоксид-35» (АО ПНФ «Термоксид»), представляющий собой сферогранулированный гидроксид циркония,

модифицированный ФОЦ Ni-K [93]. Сорбент отличается высокой устойчивостью в щелочных средах $\text{pH} < 12$ и повышенными значениями K_p Cs-137, которые превышают 10^4 см³/г. Сферогранулированная форма сорбента способствует снижению гидродинамического сопротивления потока очищаемого раствора в динамических условиях сорбции, что важно при промышленной переработке ЖРО. В динамических условиях при пропускании 700 колоночных объемов ЖРО ($\text{NaNO}_3 - 100$ г/дм³, $\text{H}_3\text{BO}_3 - 100$ г/дм³, $\text{Na}_2\text{CO}_3 - 10$ г/дм³, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 5$ г/дм³, $\text{NaCl} - 5$ г/дм³, $\text{NaOH} - 80$ г/дм³, $\text{pH} - 11,6$) среднее значение коэффициента очистки составляет 700. Свыше указанного объема происходит интенсификация процесса растворения ФОЦ, что негативно сказывается на эффективности извлечения радионуклида [93].

Еще одним способом получения гранулированного композита является совместное осаждение геля кремневой кислоты и ФОЦ с последующей декрипитацией высушенного материала. На основе данного метода были получены композиты торговых марок «ФС-1», «ФС-7» (ФОЦ Ni-K), «ФС-2», «ФС-10» (ФОЦ Cu(II)-K), «ФС-3» (ФОЦ Zn-K). Высокое массовое содержание ФОЦ, которое составляет 45-50 мас%, обеспечивает повышенные сорбционные характеристики сорбентов [94].

Использование в качестве матрицы углеродных волокон позволяет получать композитные ФОЦ с развитой поверхностью, высокой радиационной и химической устойчивостью. Полученные в работах [80, 94] композиты на основе ФОЦ Ni-K нашли применение в процессах очистки ЖРО, содержащих морскую воду и образующихся при утилизации АПЛ, от радионуклидов Cs-137 и Co-60. За счёт развитой поверхности, механически прочной матрицы и высокой селективности ФОЦ Ni-K и Fe-K по отношению к цезию и кобальту данные материалы могут применяться для проведения экспрессного радиоэкологического мониторинга морских вод [80].

Композитные сорбенты, имеющие в своём фазовом составе ФОЦ Ni-K, Zn-K, Cu-K, иммобилизованных в матрице хитина или хитозана, представляют отдельный интерес [3, 95-97]. Хитозан, имея высокую ионную проницаемость,

также обеспечивает и высокую механическую прочность адсорбента. Хорошо известен волокнистый хитинсодержащий материал Микотон-Сs, представляющий собой волокна хитин-меланин-глюканового комплекса, поверхность которого модифицирована ФОЦ Cu-К (5-30 мас%). Развитая поверхность волокнистого сорбента обеспечивает высокую скорость извлечения и повышенные значения K_p Cs, что позволяет использовать данные материалы для оценки радиоэкологического состояния природных водоемов [97]. Однако способ нанесения ФОЦ Cu-К на поверхность волокна хитин-меланин-глюканового комплекса позволяет получать сорбенты, содержащие не более 40 мас% сорбционно-активного компонента, что отражается на эффективности извлечения радионуклида.

Решением данной проблемы является получение композитного материала в результате совместного соосаждения ФОЦ переходного металла и хитозана путём постепенного добавления щелочного раствора гексацианоферрата(II) калия к смеси, содержащей соли переходного металла и раствора хитозана. Применение данного подхода позволяет получать композиты, с содержанием сорбционно-активной фазы до 70 мас%. Так, в работах [91, 97] были получены композитные хитозанферроцианидные (ХФС) сорбенты на основе смешанных ферроцианидов Ni-К и Zn-К для извлечения и концентрирования Cs-137 из морской воды. Известно, что сорбенты на основе ФОЦ переходных металлов практически необратимо сорбируют цезий, что ограничивает их повторное использование. Однако сорбент ХФС Zn-К может быть многократно использован в цикле сорбция-десорбция, с применением в качестве элюента раствора NH_4NO_3 концентрацией 5 моль/дм³. При скорости фильтрации 100 колоночных объёмов в час (отношение объема смолы в колонке к объему очищаемого раствора, к.о./ч), сорбция Cs-137 из морской воды на сорбенте ХФС К-Zn превышает 95%, ресурс сорбента составляет 1600-1900 колоночных объёмов. Эффективность элюирования Cs-137 в статических условиях превышает 90%, в динамических 95%.

Органические сорбенты

Каликсарены и краун-эфиры

Краун-эфиры и производные каликсаренов имеют большой потенциал для разделения и извлечения радионуклидов, в частности, Cs из ЖРО. Каликсарены — макроциклические соединения, продукты циклической олигомеризации фенола с формальдегидом. В составе классических каликсаренов можно выделить верхний, центральный кольцевой и нижний обод, образованные трет-бутильными заместителями в пара-положении, ароматическими ареновыми фрагментами и гидрокси- или алкокси-заместителями в нижнем положении макроцикла, соответственно (рисунок 3). В совокупности данные структурные фрагменты формируют внутреннюю полость молекулы каликсарена, объём которой в среднем равен 10 \AA^3 .

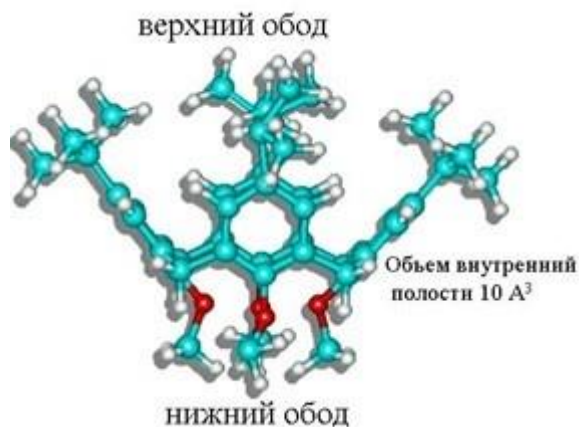


Рисунок 3 – Пример структуры каликсаренов

Краун-эфиры, в свою очередь, являются макрогетероциклическими соединениями, содержащими в цикле свыше 11 атомов, четыре из которых являются гетероатомами типа O, N, S и др., и связаны между собой $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ мостиками. Дополнительно краун-эфиры могут быть модифицированы дибензо-, дициклогексано- и другими функциональными группами. Циклические молекулы краун-эфиров имеют конформацию короны, позволяющей захватывать ионы металлов из растворов за счёт ионноситового механизма.

В целом, краун-эфиры и каликсарены обладают уникальными структурами гость-хозяин, способствующими избирательной координации иона Cs за счёт катион-π [98], ион-дипольного [99], ионно-ситового и других взаимодействий. Разнообразие ионообменных механизмов извлечения радионуклида позволяет использовать данные материалы как в чистом виде для процессов экстракции [100, 101], так и в виде композитных материалов для сорбции [102].

В частности, каликс[4]арены, отличающиеся наличием четырёх фенольных звеньев, соединённых метиловыми группами в качестве мостика, являются перспективными материалами для извлечения Cs [103]. Незамещённые каликс[4]арены имеют четыре вида конформаций, включая конус, частичный конус, 1,3- и 1,2-альтернативные конформации. Введение краун-эфиров с *n* атомами кислорода в цепь полиэтиленгликоля, известные как каликс[4]арены-краун-*n*, может ограничить вариацию конформаций каликс[4]арена, делая их более жёсткими с увеличено направленной координационной способностью и избирательностью к ряду металлов [99]. Таким образом, структурная модификация оказывает значительное влияние на селективность по отношению к катионам металлов, а также устойчивость в щелочных средах [104]. Так, полиэтиленгликолевая цепочка из шести атомов кислорода обладает повышенными сорбционно-селективными свойствами к радионуклиду цезия, в сравнении с другими производными каликс[4]арена, содержащими пять или семь атомов кислорода [105].

Высокие сорбционно-селективные свойства материалов также зависят от числа координационных центров [106]. В работах [107-109] были получены каликс[4]арен-бис(бензокраун-6) и бис-(октилокси)каликс[4]арен-моно-краун-6 путём прививки к исходному каликс[4]арену органических радикалов, обладающие более высокой избирательностью к радионуклиду Cs-137, по сравнению с простыми краун эфирами. Однако, несмотря на достигнутые успехи в исследованиях, использование каликсаренов и краун-эфиров не является экономически целесообразным.

Использование каликсаренов и краун-эфиров (КЭ) как классических экстрагентов приводит к их неизбежным потерям. Решением данной проблемы является получение твердых экстракционных материалов путём нанесения супрамолекулярного соединения на пористую матрицу, методом пропитки или химической прививки [110]. Метод пропитки более прост и дешев, однако он может сопровождаться снижением массового содержания супрамолекулярного соединения за счёт слабого связывания с поверхностью матрицы, а также неравномерным распределением по ее поверхности. Метод химической прививки минимизируют потерю органического компонента, однако, в некоторых случаях имеют место стерические изменения в структуре супрамолекулярного лиганда, что может привести к снижению эффективности процесса извлечения [111].

В работе [112] был разработан композитный материал путём осаждения макроциклического лиганда дибензо-24-краун-8 на поверхности матрицы в виде мезопористого SiO_2 . Полученный материал может использоваться для извлечения Cs в присутствии ионов Na^+ или K^+ . Наличие матрицы с развитой поверхностью обеспечивает высокую скорость адсорбционного процесса, а также прочную фиксацию КЭ, что отражается на постоянстве значений статической обменной ёмкости Cs ($\text{COE}=77$ мг/г) на протяжении семи циклов сорбция-десорбция, где в качестве элюента использовался раствор HCl с концентрацией 0,1-0,5 моль/дм³. Увеличение концентрации ионов Na^+ или K^+ с 1 моль/дм³ до 3 моль/дм³ сопровождается снижением эффективности извлечения Cs-137 в 1,6 раза, что может свидетельствовать о низкой селективности материалов подобного типа [112].

Примером химической прививки макроциклического лиганда является синтез композитного сорбента 18-краун-6 эфира на основе магнитных частиц Fe_3O_4 , путём реакции амидирования с образованием ковалентных связей [113]. Полученный адсорбент в сравнении с перечисленными аналогами отличается повышенной избирательностью к Cs в нейтральных средах в присутствии однозарядных катионов Na^+ , K^+ , концентрация которых не превышает 7,5 ммоль/дм³. Однако, в связи с конформационными изменениями в молекуле эфира

в результате образования химических связей с магнитной подложкой, происходит снижение COE по Cs (16 мг/г).

Для решения проблемы снижения COE в результате структурных изменений краун-эфиров в ходе химической прививки в работе [114] в качестве подложки использовали полиакрилонитрил. В результате термически инициированной свободнорадикальной сополимеризации акриловой кислоты и бензо-18-краун-6-акриламида был получен сорбционный материал в виде гидрогеля. Материал отличается относительно высокими значениями COE Cs (78 мг/г) и повышенными скоростями адсорбции за счёт дополнительного электростатического притяжения радионуклида функциональными группами акриловой кислоты и дальнейшим связыванием с бензо-18-краун-6-акриламидом за счёт образования комплексов, имеющих структуру «сэндвича».

Ионообменные смолы

Ключевую роль в извлечении радионуклидов цезия отводят ионообменным сорбентам фенольного типа, поскольку они, обладая высокой селективностью к цезию, могут быть использованы повторно после десорбции и регенерации. Представителями данного класса ионитов являются фенолоальдегидные катионообменные смолы, образующиеся в результате реакции поликонденсации фенола или его гомологов с альдегидом (формальдегид и др.). Фенол может быть заменён одно- и многоатомными фенолами, например, резорцином, нафтолом [115]. Иониты данного класса содержат только фенольные OH- функциональные группы и относятся к группе слабокислотных катионитов. В зависимости от метода получения фенолоальдегидные смолы разделяются на новолачные и резольные. Резольные и новолачные фенолоформальдегидные смолы в исходном состоянии разнообразны по составу и молекулярному строению, физическим и химическим свойствам. В отвержденном состоянии резольные и новолачные фенолоальдегидные смолы обладают близкой молекулярной и надмолекулярной структурой и представляют собой густосетчатые, стеклообразные полиметилфенолы с аморфной микрогетерогенной структурой.

Структура смол новолачного типа представлена линейными олигомерами, состоящих из десяти и более фенольных остатков, соединённых между собой – CH_3 группами. Синтез новолаков осуществляют поликонденсацией избытка фенола с альдегидами в кислых средах при температуре отверждения 190-200 °С. Новолачные смолы отличаются своей термопластичностью, что выражается в сохранении способности плавиться при нагревании. Особенностью новолачных смол по сравнению со смолами резольного типа является молекулярная масса 500 - 5000 Да [116, 117], а также содержание меньшего количества кислородсодержащих групп (метилольных и этилольных) [116, 118, 119]. Структурные особенности таких смол позволяют хранить их в течении нескольких месяцев при любой температуре без опасности разрушения и потери функциональных свойств.

Смолы резольного типа - «резолы» (рисунок 4), получают путём поликонденсации фенола (иногда гомологов) с молярным избытком альдегида (1:1-3) в щелочной среде (NaOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NH_4OH , реже Na_2CO_3), которая катализирует процесс полимеризации. Отличительной особенностью способа получения резольных смол от новолачных является широкий температурный режим отверждения (70-210 °С). Синтез резолов, с необходимым функционалом, также возможно проводить, минуя стадию отверждения, так как реакция резорцина с формальдегидом экзотермическая и сопровождается выделением большого количества тепла. Резолы являются терморреактивными полимерами, нагревание, в отличие от термопластичных полимеров, не приводит к плавлению, а сопровождается дальнейшим процессом полимеризации (отверждение). В отверждённом состоянии структура фенолформальдегидных смол представляет собой разупорядоченную трехмерную полимерную сетку, степень сшивки которой зависит от условий отверждения [116].

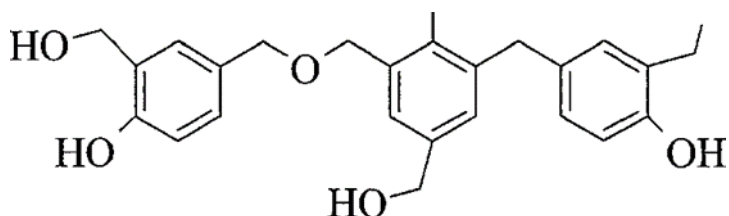


Рисунок 4 – Типичная олигомерная структура резольной смолы [116]

Высокая избирательность фенольных смол к ионам Cs обусловлена наличием функциональных –ОН групп фенольного кольца, диссоциация которых происходит только в щелочных средах [120, 121]. Высокая селективность сохраняется и при использовании гомологов фенола, таких как 4-фтор-бутил-2-(а-метилбензил)фенол. Такие иониты могут успешно применяться для извлечения Cs из жидких сред с $\text{pH} > 10$ [122]. В случае фенолформальдегидных смол диссоциация гидроксильных групп фенола происходит только в сильно щелочной области при $\text{pH} > 9$, в виду того, что константа диссоциации (pK) для фенола в водных растворах составляет 9,98 при комнатной температуре. Однако даже при $\text{pH} 12$ не происходит диссоциации всех гидроксильных групп [123].

Более глубокое исследование сорбционно-селективных характеристик фенолоальдегидных смол в работе [124] позволило установить, что избирательность процесса сорбции напрямую связана с величиной энергии дегидратации катиона щелочного металла, которая возрастает в ряду $\text{Na} < \text{K} \approx \text{NH}_4 < \text{Rb} < \text{Cs}$. По этой причине теория высокой селективности фенолоальдегидных ионитов к ионам цезия основана на процессе осмотического давления щелочного раствора на катионит [125]. Равновесие при набухании - это баланс противоположных сил полярных и ионных компонентов смолы, окружающих себя растворителем, и силы упругости полимерной матрицы, направленные на сжатия. При этом стремление смолы к расширению уравновешивается силой упругости полимера. Увеличение энергии гидратации катиона щелочного металла сопровождается ростом эффективного размера катиона за счет сольватной оболочки. Поэтому в набухшей смоле, где равновесие смещено в сторону упругости полимера, высоко гидратированные катионы

предпочтительно обмениваются на слабо гидратированные катионы, обладающие малым эффективным размером [126]. Структура фенолоальдегидных катионитов неоднородна и содержит области с высокой степенью сшивки. Ионный обмен в таких участках сопровождается преимущественно сорбцией катионов с низкой энергией гидратации, что определяет избирательность смолы в целом. В слабо сшитых областях полимерной сетки сорбируются катионы с высоким зарядом [126].

Емкость фенолоальдегидных катионитов определяется количественным содержанием гидроксильных групп ароматического кольца [121, 126]. В кислых и нейтральных растворах фенольные смолы практически не проявляют значительных ионообменных свойств вследствие высокого сродства гидроксильных групп к протону. Селективность фенолформальдегидных смол по отношению к катионам металлов первой группы главной подгруппы и водороду снижается в следующем ряду $H^+ \gg Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Li^+ > Na^+$ [127], по этой причине в кислых средах иониты не эффективны.

Фенолформальдегидные смолы

Фенолформальдегидные смолы получают поликонденсацией фенола с формальдегидом в кислых или щелочных средах при повышенных температурах. Среди первых известных коммерчески доступных цезий-селективных смол стоит выделить фенол-карбоксильную (Duolite CS-100), фенол-метиленсульфоновую (Duolite ARC-9359), фенольные (Duolite S-30, Duolite S-761) и т. д., которые применялись для извлечения радионуклидов Cs и Sr из низкоактивных (НАО) [128, 129] и высокоактивных (ВАО) [130, 131] щелочных отходов. Было отмечено, что данные смолы способны практически полностью извлекать Cs из растворов с рН 11,9. Дальнейшее повышение рН раствора приводит к снижению эффективности извлечения Cs-137 вследствие роста негативного конкурирующего действия ионов Na^+ или K^+ , а также по причине окисления полимерной матрицы. В связи с этим было сделано предположение, что для эффективного использования данных катионитов исходные растворы необходимо разбавлять.

Сорбционная ёмкость коммерческих ионитов по отношению к Cs не превышала 160 мг/г, а значения K_p Cs-137 составили $7 \cdot 10^3$ см³/г для Sr-90 и $2 \cdot 10^3$ см³/г. Согласно проведенным испытаниям, было показано, что с использованием коммерческих фенолформальдегидных смол может быть очищено более 1500 колоночных объёмов НАО и ВАО с эффективностью извлечения Cs не менее 95 % [128, 131].

Для повышения сорбционной ёмкости ФФС их модифицируют прививкой сульфогрупп путем обработки растворами серной кислоты. Так, в работе [132] был получен сульфогруппированный фенолформальдегидный катионит КУ-1 для селективного извлечения и концентрирования Cs. Процесс получения катионита заключается в предварительном сульфировании фенола олеумом с последующей поликонденсацией с использованием формальдегида. Отличительная особенность советской технологии заключалась в выдерживании определенных, относительно низких температур на всех стадиях процесса [133], за счет этого происходит формирование ионита с высокой обменной емкостью и устойчивостью в щелочных средах. Отмечается его высокая избирательность к Na^+ и K^+ в кислых средах, которая с увеличением pH раствора снижается с одновременным ростом селективности по отношению к Cs. Однако в сильнощелочных растворах с $\text{pH} > 12$ наблюдается снижение сорбционных характеристик материала, связанное с растворением катионита.

В работе [121] был получен сильнокислотный катионит торговой марки Amberlite IR-100, обладающий повышенным сродством к радионуклидам цезия в высокощелочных средах за счёт наличия дополнительных сульфогрупп. Наличие сульфогрупп у ионита позволяет извлекать катионы даже из нейтральных сред. В сильнощелочных средах с $\text{pH} > 12$ наблюдается молекулярная адсорбция электролита, что сопровождается ростом COE [134, 135]. На примере ионита Amberlite XAD 761 авторами работы [136] было установлено, что молекулярная сорбция электролита связана с доновским распределением электролита в гелевых участках смолы и с наличием в макропорах ионита жидкой фазы, аналогичной внешнему раствору. Возможность многократного использования

ионитов марки Amberlite в повторяющихся циклах сорбция-десорбция при извлечении Cs-137 осложняется постепенным снижением селективности по отношению к радионуклиду в присутствии КОН (0,1 моль/дм³), а также при повышении температуры раствора свыше 23 °С. Снижение сорбционно-селективных характеристик связано с окислением полимерной структуры ионита, проходящим, преимущественно, по метилольным и оксиметилольным мостикам, связывающих ароматические кольца, без затрагивания фенольных групп, что также отражается на снижении механической прочности материала [137]. Под действием накапливающегося в полимерной матрице свободного кислорода происходит окисление кислородсодержащих групп до карбоксильных, что сопровождается увеличением СОВ на фоне снижения селективности. Значительное разрушение смол Amberlite отмечено в работе [122] в процессе исследования сорбционных характеристик в щелочных растворах.

Для комплексной очистки ЖРО от радионуклидов Cs-137 и Sr-90 были разработаны ФФС бифункционального типа, в частности, сульфофенольные, карбоксифенольные и фосфорнофенольные [138]. Так, промышленно выпускаемая карбокси-фенолформальдегидная смола марки Duolite CS-100 была применена в процессе очистки реальных низкоактивных ЖРО резервуаров комплекса Хэнфорд (США) [139]. Используемый катионит обладает необходимой механической прочностью и химической устойчивостью, однако, для этого требуется предварительная корректировка рН раствора до рН 11. Кроме того, требуется предварительное удаление ионов Ca²⁺ и Mg²⁺, оказывающих негативное действие на эффективность извлечения радионуклидов цезия в результате обмена на карбоксильных функциональных группах [129]. Было показано, что с использованием карбокси-фенолформальдегидной смолы в динамических условиях может быть очищено 2000 колоночных объёмов реальных ЖРО с эффективностью извлечения цезия более 95% [139]. Несмотря на это, использование указанных ионитов для очистки ЖРО, содержащих соли жесткости, является малоэффективным по приведенным выше причинам. Помимо

этого, в работе [138] была отмечена низкая химическая стабильность ФФС бифункционального типа в щелочных растворах.

Резорцинформальдегидные смолы

Для повышения химической устойчивости в щелочных средах и повышения сорбционной ёмкости по отношению к Cs были разработаны новые типы слабокислотных катионообменных материалов на основе резорцина и формальдегида (РФС). Смолы получают путём реакции поликонденсации резорцина или его гомологов с формальдегидом. Метиленовые группы, выступающие в качестве мостиков, связывающих резорцин, находятся главным образом в *орто*-, *пара*-положениях по отношению к обеим группам –ОН/–ОНa (рисунок 5) [140- 143]. Поскольку при взаимодействии с формальдегидом резорцин значительно более активен чем фенол, поликонденсацию можно проводить в отсутствие катализатора при комнатной температуре.

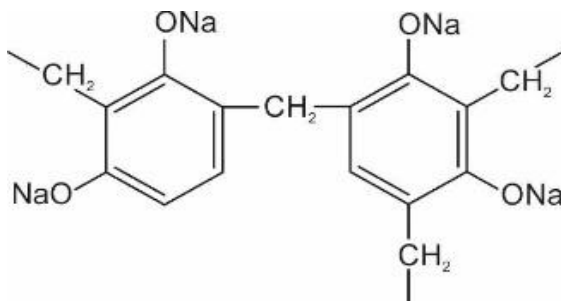


Рисунок 5 – Молекулярная структура РФС в Na⁺-форме

Впервые РФ-смола для извлечения Cs-137 из КО была запатентована в 1995 году представителями «Savannah River Site», в последствии получившая название торговой марки SuperLig-644 [144]. Катионит обладает химической стабильностью к длительному воздействию щелочных сред (pH 11-14). Было показано, что с использованием смолы марки SuperLig-644 удастся очистить более 200 колоночных объёмов кубовых остатков высокоминерализованных ЖРО (состав: NaOH – 2,9 моль/дм³, Al(NO)₃·9H₂O – 0,38 моль/дм³, NaNO₃ – 1,2 моль/дм³, NaNO₂ – 0,71 моль/дм³, Na₂SO₄ – 0,17 моль/дм³, KNO₃ – 0,015 моль/дм³,

$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - 0,2$ моль/ дм^3) с эффективностью извлечения Cs-137 более 50 %, что в 10 раз превышает показатели известных на тот момент времени ионитов. Помимо высокой селективности, образец отличался высокой механической и радиационной устойчивостью, что отражалось на сохранении функциональных свойств при накопленных дозах облучения до 10^6 Гр.

В сравнении с ФФ-смолами, РФ-смолы отличаются повышенной селективностью к цезию в высокоминерализованных щелочных средах [140], что связано с повышенным содержанием OH^- групп в структуре РФС. В процессе испытания в повторяющихся циклах «сорбция-десорбция» было отмечено, что эффективность извлечения Cs-137 на РФ-смолах выше в сравнении с ФФ-смолами, однако наблюдалось постепенное снижение фильтроцикла. Данное явление связано с постепенным растворением поверхности ионита, а также разрушением полимерной сетки в щелочном растворе и растворе азотной кислоты, используемом для десорбции цезия [147].

Для снижения гидродинамического сопротивления в очистных колонках для переработки высокощелочных КО были получены сферогранулированные РФС. Способ был разработан компанией «Microbeads AS» и заключался в нанесении резорцинформальдегидного полимера на химически устойчивые микросферы полистирола (рисунок б), предварительно гидрофилизированные путём прививки сульфо- или четвертичных аммониевых групп [148, 149]. Было показано, что на сферогранулированных сорбентах объем очищаемых кубовых остатков практически вдвое превышает объем, очищаемый с использованием «классических» РФС. Авторы связывают данный эффект с увеличением доступности активных обменных центров вследствие увеличения удельной поверхности материала [149]. Также авторами работы было отмечено снижение скорости механического разрушения в 2-4 раз в сравнении с «классическими» РФ-смолами [145], что может объясняться прочным связыванием полимерных резорцинформальдегидных цепей с полистиролом. Отмечается, что недостатком таких ионитов является снижение эффективности извлечения Cs-137 в 4-8 раз при

повышении температуры очищаемого раствора с 25 °С до 45 °С, что, вероятно, связано с усилением процесса окисления смол.

Вместе с тем, авторы работы [145] установили, что скорость фильтрации очищаемого раствора через неподвижный слой ионита не должна превышать 1,4 к.о./ч, что свидетельствует о низкой скорости ионообменного процесса. Использование данных материалов для очистки реальных технических вод АЭС может оказаться малоэффективным. Помимо этого, большинство научных исследований не учитывают влияния комплексообразующих ионов, входящих в состав КО АЭС и ЖРО.

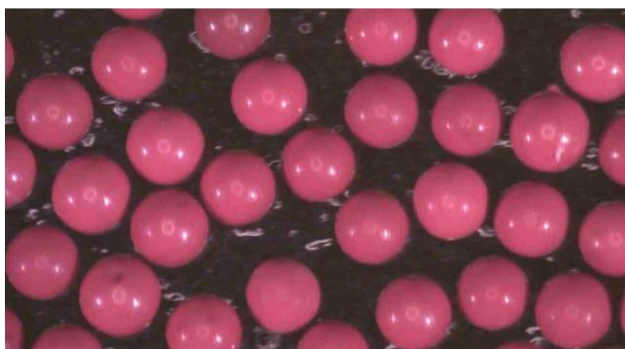


Рисунок 6 – Снимок сферической РФС (Microbeads AS) в H⁺-форме [149]

В работе [32] представлено использование РФ-смол в двухстадийной схеме очистки кислых растворов от Cs-137. Первая стадия включает извлечение цезия из раствора HNO₃ с концентрацией 1 моль/дм³, с использованием ФМА, нанесенного на полиметилметакрилат. Вторая стадия – элюирование цезия путем разрушения ФМА растворами щелочей и извлечение Cs-137 из полученной смеси с использованием РФС. Авторы отмечают, что наличие в смеси после растворения ФМА продуктов его деструкции (NH₄⁺, MoO₄²⁻, PO₄³⁻) не влияет на эффективность извлечения Cs-137 смолой [32]. Активность смеси, полученной после растворения ФМА, была снижена с 18,5·10¹⁰ Бк/дм³ до 5,5·10¹⁰ Бк/ дм³ после очистки на колонке с РФС.

Отечественным аналогом РФС является разработанный компанией «Аксион-РДМ» (Россия, г. Пермь) катионит марки AXION RCs, обладающий высокой химической и гидромеханической устойчивостью в щелочных средах

[150]. Материал представлен в виде гранул как неправильной (AXION RCs-пк), так и сферической (AXION RCs-гран) формы, получен в результате иммобилизации резорцинформальдегидного полимера в стиролдивилбензольную сульфированную матрицу. Особенность метода заключается в том, что синтез ионита осуществляют в среде инертного газа (азот, аргон, гелий) с предварительным внесением в жидкую олигомерную смесь мелкодисперсного CaCO_3 . Удаление CaCO_3 осуществляют путем промывки ионита раствором соляной, азотной или уксусной кислоты концентрацией 5-30 %. По мнению авторов работы [150], синтез полимера в инертной атмосфере предотвращает образование побочных продуктов окисления резорцина до хиноидных структур, не способных вступать в реакцию с формальдегидом, а также продуктов окисления метилольных групп до карбоксильных групп. Сферогранулированные иониты без использования стирол-дивинилбензола получают путём диспергирования жидкой олигомерной смеси в слой трансформаторного масла при температуре 105-120 °С (рисунок 7).

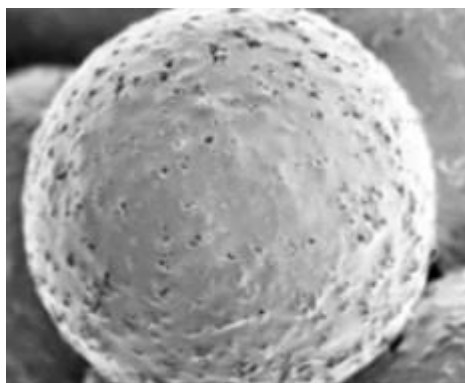


Рисунок 7 – СЭМ-снимок сферогранулированной РФС марки «AXION RCs-гран» [150]

Сферогранулированные пористые РФС отличаются осмотической стабильностью и устойчивостью к окислению за счёт повышенной степени сшивки полимерной сетки, а также селективностью за счет наличия порового пространства, сформированного после удаления CaCO_3 . Повышение степени сшивки достигается применением избытка формальдегида к резорцину (мольное

отношение 4 : 1) в щелочной среде (KOH). Сшивка олигомерной смеси в атмосфере инертного газа при температуре 105-120 °С приводит к снижению количества кислородсодержащих групп, что, вероятно, связано с окислительной деструкцией [150].

Формирование пористой структуры у РФС повышает доступность активных обменных центров и способствует повышению сорбционно-селективных характеристик катионита, что важно при извлечении Cs-137 из растворов с высоким содержанием ионами Na^+ и K^+ . В работе [151] была продемонстрирована возможность извлечения Cs-137 из разбавленных (десятикратно) растворов имитаторов КО АЭС реакторов типа ВВЭР, при этом значения K_p составили $1,3 \cdot 10^3$ и $3,5 \cdot 10^3$ см³/г.

Возможность многократного использования ионообменных смол в циклах сорбция-десорбция является важной технологической задачей. При этом элюент должен эффективно смывать радионуклид и быть инертным по отношению к иониту. Так, в работе [152] были проведены исследования бескислотной десорбции цезия из РФС марки SuperLig-644 с помощью ряда растворов с pH 6-14, представляющих собой различные соли и гидроксиды NH_4^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , концентрация которых составляла от 0,01 моль/дм³ до 3 моль/дм³. Элюирующие растворы были подобраны с целью ограничить или избежать деструкции РФС. В статических условиях было установлено, что с ростом pH раствора эффективность десорбции Cs снижается в 5-10 в связи с ростом сродства ионов цезия и ионита. Однако исключением являются растворы солей калия и аммония концентрацией 0,75 – 1,5 моль/дм³, использование которых способствует достижению 60 %-ной эффективности десорбции радионуклида ввиду близости химических свойств катионов NH_4^+ , K^+ и Cs^+ . Несмотря на многообещающие показатели, при использовании элюентов данного типа эффективность десорбции остается на низком уровне. Более того, процесс очистки ЖРО будет осложняться введением дополнительной стадии - перевод ионита в водородную форму, перед стадией сорбции.

В работе [153] оценена эффективность десорбции Cs с РФС с помощью органических кислот в сравнении с минеральными. Использование растворов азотной кислоты концентрацией 0,1 – 0,5 моль/дм³ в динамических условиях позволяет десорбировать 99,9 % цезия [145, 146, 153], что в 1,5 раза превышает значения, полученные для борной кислоты. Однако уменьшение концентрации раствора HNO₃ приводит к снижению эффективности десорбции, что в свою очередь требует увеличения объема кислоты, пропускаемой через слой ионита. Использование раствора муравьиной кислоты концентрацией 0,5 моль/дм³ позволяет элюировать до 99% цезия с РФ-смол, что с точки зрения эффективности не уступает растворам HNO₃. Однако в присутствии муравьиной кислоты повышается скорость разрушения ионита в 1,5 раза, что было зафиксировано авторами работы [153] по увеличению концентрации формальдегида в фильтрате.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что наиболее предпочтительным элюентом для десорбции цезия с РФС является раствор HNO₃ с концентрацией 0,5-2 моль/дм³. Использование более сильных, хлор-, сера- и фосфорсодержащих кислот ограничивается либо эксплуатационными требованиями, предъявляемыми к материалам, используемым на объектах ЯТЦ в целях предотвращения коррозии оборудования, либо их пагубным действием на иониты, сопровождающимся их деструкцией и ухудшением функциональных свойств.

В работах [154, 155] авторами были обобщены данные, касающиеся радиационной устойчивости промышленно выпускаемых ионообменных смол марок «CS-100», «GGRF», «SuperLig™ 644» и «Microbeads AS». Показано, что при нахождении ионитов в растворе HNO₃ с концентрацией 0,5 моль/дм³ или имитаторе КО АЭС (C_{NaOH}=5 моль/дм³) накопление дозы ионизирующего излучения (источник Co-60) порядка 3,4·10³–10⁶ Гр в течении 10 дней приводит к снижению сорбционно-селективных характеристик по отношению к Cs-137 в 2-3 раза.

С использованием растворов ЖРО различной кислотности установлено, что по мере накопления дозы ионизирующего излучения полимерная матрица ионита подвергается деградации, которая сопровождается выделением газообразных продуктов в виде H_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , CH_4 и N_2O . Было также отмечено, что в щелочных средах процесс разрушения полимера протекает в 1,5 – 2 раза интенсивнее и быстрее, чем в кислых [155].

Решением данной проблемы является повышение кинетических параметров ионного обмена для снижения времени контакта ионитов с очищаемым раствором в ходе его прокачки через слой сорбента в динамических условиях. Так, в работе [156] показано, что при сокращении времени использования РФС эффективность извлечения Cs-137 не снижается вплоть до дозы 10^6 Гр. Увеличение накопленной дозы свыше $2 \cdot 10^6$ Гр приводит к значительному снижению сорбционных свойств смол. Радиолитическая устойчивость РФ-смол в дистиллированной воде выше по сравнению с высокоминерализованными щелочными растворами ($NaNO_3$ – 1,2–2,4 моль/ $дм^3$ рН > 12) ввиду интенсификации процесса растворения смолы, сопровождающегося выделением газообразных продуктов. Отмечается, что деградация смол под действием радиолиза пренебрежимо мала по сравнению с действием водных растворов. Хранение РФ-смол в высокощелочных растворах возможно не более 100 часов, без снижения и потери функциональности [156].

Выводы к главе 1

На основании проведённого обзора научно-технической и патентной литературы можно сделать вывод о том, что существует широкий спектр сорбционных материалов, позволяющих проводить извлечение и концентрирование радионуклидов цезия из жидких сред, включая жидкие радиоактивные отходы различного типа и состава, в статических (таблица 5) и динамических (таблица 6) условиях.

Таблица 5 – Сравнительная характеристика сорбционных материалов для извлечения Cs из жидких сред

Материал	Состав	Состав раствора	pH	СОЕ*, мг/г	Кр, см ³ /г	Ссылка
Природные и синтетические алюмосиликаты	Глина, обогащенная монтмориллонитом	NaNO ₃ 0,1 моль/дм ³	7	-	2,5·10 ⁴	[14]
	Природная глина	NaNO ₃ 0,1 моль/дм ³	7	-	6,2·10 ⁴	[14]
	Клиноптилолит	NaNO ₃ 1,0 моль/дм ³	7	-	6,0·10 ²	[24]
		КО*	11,8	-	Менее 5	[24]
NaA	NaNO ₃ 1,0 моль/дм ³	7	-	1,7·10 ²	[24]	
Фосфомолибдат аммония (ФМА)	ФМА	NaNO ₃ 1,0 моль/дм ³	<7	90-140	1,3·10 ⁴ –2,6·10 ⁴	[27, 30].
Композиты на основе ФМА	ПАН/ФМА	HNO ₃ 1 моль/дм ³	<7	110	3,0·10 ² –6,3·10 ⁴	[26, 34],
	SiO ₂ /ФМА	HNO ₃ 1 моль/дм ³	<7	80	3,1·10 ³	[35]
	(C ₁₂ H ₁₄ CaO ₁₂) _n /ФМА	HNO ₃ 1 моль/дм ³	<7	90	6,3·10 ³	[157]
	Zr (HPO ₄) ₂ · nH ₂ O/ФМА	HNO ₃ 1 моль/дм ³	<7	10	2,5·10 ⁴	[158]
Титанаты	TiO ₂ - нанотрубки	NaNO ₃ 0,1 моль/дм ³	7-9	200	1,5·10 ³	[59]
	TiO ₂ - нановолокна	NaNO ₃ 0,1 моль/дм ³	7-9	70	10 ²	[60]
	TiO ₂ - нанопроволоки	NaNO ₃ 0,1 моль/дм ³	7-9	135	3,0·10 ²	[60]
	TiO ₂ - наноплѐнки	NaNO ₃ 0,1 моль/дм ³	7-9	120	4,0·10 ²	[61]
	Na ₂ Ti ₂ SiO ₇ ·2 H ₂ O)	NaNO ₃ 0,1 моль/дм ³	7-9	250-590	3,1·10 ³	[55]
Кристаллические силикотитанаты	Na ₂ Ti ₂ SiO ₇ ·2 H ₂ O)	NaNO ₃ 0,1 моль/дм ³	7-9	250-590	3,1·10 ³	[55]
TiSi-Na	(NaK) ₂ [Ti ₄ (OH)O ₃ (SiO ₄) ₃]·6H ₂ O	NaNO ₃ 1,0 моль/дм ³	6	-	6,2·10 ⁴	[158]
		КО*	11,8	-	6,2·10 ²	[158]
Ферроцианиды переходных металлов	M ^x _{2n} M ^y _(2-n) [Fe(CN) ₆]	NaNO ₃ 1,0 моль/дм ³	6	220	2,0·10 ⁵ –5,0·10 ⁵	[158]
Термоксид 35	Гидроксид циркония/ФОЦ Ni-K	NaNO ₃ 1,0 моль/дм ³	7	130	8,1·10 ⁴	[158]
ZF-N	Шабазит (клиноптилолит) /ФОЦ Ni-K	Na ⁺ (5 моль/дм ³)	8	180	10 ³ –3,0·10 ⁴	[85, 87]
	Вермикулит / ФОЦ Cu-K	NaNO ₃ 1,25 моль/дм ³ , NaOH 0,75 моль/дм ³	12	160	10 ³	[85, 87]
Фежел; Анфеж; Уникет	Целлюлоза (древесные опилки) / ФОЦ Fe-K	NaNO ₃ 1,0 моль/дм ³	5-6	-	4,1·10 ³ –5,5·10 ⁴	[66, 68]

ФНД; СФНМ	Мел (диатомит)/ ФОЦ Ni-K	NaNO ₃ 1,0 моль/дм ³	5-6	-	7,9·10 ⁴	[159]
ФНС-10	Силикагель / ферроцианид Ni-K	NaNO ₃ 1,0 моль/дм ³	5-6	-	7,3·10 ⁴	[160]
Круан эфиры	Мезопористый SiO ₂ / дибензо-24-краун-8	Na ⁺ (K ⁺) ≤4 ммоль/дм ³	7,0	77	-	[115]
Duolite S-30, Duolite S-761 (Dow Chemical),	Метиленсульфоновый фенолформальдегидный катионит	ЖРО*	11,8	160	7,0·10 ³	[128-131]
Duolite CS-100 (Dow Chemical),	Карбокси- фенолформальдегидный катионит	ЖРО*	11,8	-	1,2·10 ²	[143].
KY-2	Сульфо- фенолформальдегидный катионит	NaNO ₃ 1,0 моль/дм ³	7	-	1-10	[132]
Токем	Карбокси- фенолформальдегидный катионит	ЖРО*	11,8	15	3,6·10 ²	[158]
SuperLig-644	Резорцинформальдегид ный катионит	ЖРО*	11,8	160	1,1·10 ³	[161]
Microbeads AS (Норвегия)	Полистирол/ Резорцинформальдегид ный катионит	ЖРО*	11,8	300	1,2·10 ³	[139, 148, 149]
AXIONIT RCs	Резорцинформальдегид ный катионит	NaNO ₃ 1,0 моль/дм ³	11,8	-	10 ³	[158]
		ЖРО*	11,8	15,3	4,5·10 ²	[158]
СОЕ* – статическая обменная ёмкость; ЖРО* – состав представлен в таблице 1; КО* – состав представлен в таблице 2						

Таблица 6 – Сравнительная характеристика сорбционных материалов для извлечения Cs из ЖРО в динамических условиях

Марка сорбционного материала	Тип раствора	Эффективный фильтроцикл к.о.***	Ссылка
Токем	КО**	300-500	[162]
AXIONIT RCs	ЖРО*	185	[162]
Microbeads AS (Норвегия)	ЖРО*	180	[148]
	КО**	280	[149]
Термоксид 35	КО**	300-500	[158]
ЖРО* – состав представлен в таблице 1			
КО** – состав представлен в таблице 2			
Эффективный фильтроцикл к.о.*** – количество очищенных колоночных объёмов до проскока Cs в фильтрат, более 50 %			

Сложный химический состав проблемных ЖРО способствует формированию особых требований, предъявляемых к сорбционным материалам, применяющимся для извлечения радионуклидов цезия. В частности, ряд таких требований как высокая селективность к радионуклидам Cs, высокая химическая и радиационная устойчивость, механическая прочность, а также возможность повторного использования значительно сужает выбор сорбционных материалов.

Для очистки проблемных ЖРО наиболее перспективными среди неорганических материалов являются сорбенты на основе смешанных ферроцианидов переходных металлов, обладающих повышенной селективностью к цезию в присутствии ионов Na^+ и K^+ в количестве 1-5 моль/дм³. Сорбенты на основе ФОЦ переходных металлов обладают достаточной механической и радиационной устойчивостью и способны быстро извлекать радионуклиды цезия, что позволяет их широко использовать в промышленных процессах очистки радиоактивных отходов. Несмотря на ряд достоинств, материалы на основе ФОЦ переходных металлов подвержены пептизации и растворению в высокощелочных растворах, что либо ограничивает их область применения, либо способствует увеличению экономических затрат на оптимизацию условий переработки ЖРО. Помимо этого, сорбенты на основе ФОЦ переходных металлов в большинстве случаев необратимо связывают ионы цезия, что может приводить к накоплению дополнительных объемов РАО.

Указанных недостатков лишены органические ионообменные смолы. Хорошо известные ФФС при длительном воздействии на них щелочных сред подвержены окислению, что связано с наличием метилольных групп и оксиметиленовых мостиков, окисление которых приводит к образованию карбоксильных группировок. Окислительный процесс сопровождается увеличением емкости катионита и снижением его селективности к катионам цезия.

Известны РФС, относящиеся к группе слабокислотных катионитов и способные извлекать радионуклиды Cs из высокощелочных растворов с высокой эффективностью. Установлено, что молекулярная структура РФС представляет

неупорядоченную полимерную сетку, механическая прочность и химическая устойчивость которой обусловлена связыванием ароматических колец за счёт метильных и метилольных мостиков. В сравнении с ферроцианидными сорбентами РФС обладают повышенной сорбционной ёмкостью за счёт наличия двух цезий-селективных гидроксильных функциональных групп резорцина, полная диссоциация которых происходит при $\text{pH} > 12$. Помимо этого, катиониты легко подвергаются регенерации в процессе обработки любыми кислотами и имеют возможность многократного использования в повторяющихся циклах сорбция-десорбция. Однако, обладая высокой устойчивостью к большим дозам ионизирующего излучения, РФ-смолы по-прежнему подвержены окислению при длительном воздействии высокощелочных сред, сопровождающемуся деструкцией полимерной матрицы и вымыванием олигомерных частиц в раствор, что отражается на снижении сорбционно-селективных характеристик. Незначительное снижения деструкции полимера достигается путём повышения кинетических параметров ионного обмена с использованием РФС, имеющих повышенную удельную поверхность, за счёт сферической формы и внесения неорганического наполнителя на стадии синтеза, с последующим его растворением после отверждения. Особенности и эксплуатационные характеристики делают РФС привлекательными для решения практических задач очистки проблемных ЖРО.

Несмотря на активное использование РФС и продолжающиеся исследования в данном направлении, следующие важные особенности и закономерности остаются не изученными в полной мере:

- не исследована зависимость сорбционно-селективных характеристик РФС и их устойчивости к окислению в щелочных средах от параметров отверждения, которое определяет степень сшивки полимерной сетки;

- не исследовано влияние мольного соотношения резорцин/формальдегид на степень полимерной сшивки, сорбционно-селективные свойства и устойчивость РФС к окислению в щелочных средах;

- отсутствуют результаты исследования возможного снижения окисления пористых РФС, имеющих высокую скорость ионного обмена, за счет снижения времени контакта ионита с щелочным раствором.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы

Резорцин, толуол, гидроксид натрия (калия), азотная кислота, формалин и нитрат натрия (калия) квалификации «х.ч.» были приобретены в ООО «НеваРеактив» и использовались без дополнительной очистки.

Радионуклид Cs-137 в растворе HCl концентрацией 1 моль/дм³ был приобретен в Физико-энергетическом институте им. А. И. Лейпунского.

Для приготовления модельных растворов использовали реактивы квалификации "х.ч." и "ч.д.а".

2.2 Синтез резорцинформальдегидных смол

2.2.1 Синтез непористых РФ-смол

Непористые РФ-смолы были получены путём поликонденсации резорцина и формальдегида в щелочной среде [163-165]. Для этого резорцин массой 66 г (2 моль) растворяли в 100 мл 6 М раствора гидроксида калия, после чего приливали 175 мл 2,2 М раствора формалина. Ввиду экзотермичности реакции, реакционную смесь охлаждали до температуры 70 °С. В течение десяти минут происходило формирование жесткого геля. После охлаждения до комнатной температуры гель измельчали до частиц размером 0,5–2,0 см, промывали большим количеством дистиллированной воды и отфильтровывали на воронке Бюхнера.

Были получены образцы РФС с мольными соотношениями резорцин: формальдегид – 0,6/2,2; 1,2/2,2; 1,8/2,2, которые условно обозначили как РФС-1/1, РФС-2/1, РФС-3/1, соответственно. Все образцы ионитов подвергали отверждению при температуре от 105 до 250 °С в течение 6 часов в атмосфере воздуха. После отверждения иониты измельчали, отбирали фракцию 0,1–0,2, 0,2–0,5 или 0,5–1,0 мм, после чего отмывали дистиллированной водой от пыли и сушили до постоянного веса при температуре 70–80 °С. Иониты переводили в H⁺-

форму последовательной промывкой раствором HNO_3 концентрацией 0,5 моль/дм³, затем NaOH 0,5 моль/дм³ и повторно HNO_3 в динамических условиях. Расход раствора кислоты составил 100 мл на 1 мл ионита. После перевода в H^+ -форму иониты хранили в склянке с притертой пробкой не более 3 месяцев. Перед началом эксперимента иониты переводили в Na^+ -форму путем промывки в динамических условиях раствором NaOH концентрацией 0,5 моль/дм³, расход раствора щелочи составил 100 мл на 1 мл ионита. В процессе перевода ионита в Na^+ -форму происходит заметное увеличение его объема, коэффициент набухания составляет 2 [166].

2.2.2 Синтез пористых РФ-смол

В работе были реализованы два подхода к синтезу пористых ионитов. Первый подход подразумевает внесение неорганического наполнителя, который удаляется на этапе перевода в H^+ -форму. По второму способу пористые иониты получают полимеризацией реакционной дисперсионной среды, где в роли дисперсионной фазы выступает толуол. Ниже приведены детальные синтезы пористых ионитов.

- По первому способу (РФС-Са) на этапе синтеза в жидкую олигомерную смесь в качестве наполнителя вносят порошок CaCO_3 [167]. Для этого резорцин массой 5,5 г (0,05 моль) и KOH массой 2,8 г (0,05 моль) растворяли в 10 мл воды. К полученному раствору при интенсивном перемешивании и охлаждении (5-7 °С) в течение 2 минут приливали 15 мл охлажденного формалина. После чего в жидкую олигомерную смесь небольшими порциями вносили рассчитанное количество порошка CaCO_3 10 или 25 мас% от массы всей реакционной смеси, образцы с условным обозначением РФС-Са-10 и РФС-Са-25, соответственно. В процессе полимеризации происходило постепенное повышение температуры реакционной смеси до 50 °С, перемешивание продолжали до момента образования жесткого геля. Гель выдерживали на воздухе в течение 24 часов, после чего его измельчали до фракции 0,5–2,0 см и промывали дистиллированной водой с последующим

отверждением при температуре от 105 до 250 °С в течение 6 часов на воздухе. Дополнительно в работе были синтезированы образцы РФС-Са с мольными соотношениями резорцин-формальдегид 0,6/2,2 (1/1), 1,8/2,2 (3/1), которые условно обозначили как «РФС-Са-Х-1/1», «РФС-Са-Х-3/1», соответственно, где «Х» - количество СаСО₃, вносимого на этапе синтеза. После отверждения иониты, содержащие СаСО₃, промывали раствором HNO₃ концентрацией 1,0 моль/дм³, с расчётом 100 мл раствора на 1 мл сорбента. В процессе промывки ионитов раствором кислоты происходит растворение неорганического наполнителя с образованием пористой структуры.

- По второму способу (смола РФС-Т) пористые иониты получали следующим образом [168]. Резорцин массой 5,5 г (0,05 моль) и КОН массой 2,8 г (0,05 моль) растворяли в 10 мл дистиллированной воды. К полученному раствору при интенсивном перемешивании и охлаждении (5-7 градусов) в течение 2 минут приливали 15 мл охлажденного формалина. После чего в жидкую олигомерную смесь вносили 15 мг додецилсульфата натрия и приливали соответствующее количество толуола 25, 35 или 65 мас% от массы всей реакционной смеси. Образцы были условно обозначены как РФС-Т-25, РФС-Т-35, РФС-Т-65. Приливание толуола к жидкой олигомерной смеси осуществляли постепенно и при активном перемешивании с целью образования эмульсии. Процесс перемешивания продолжали до момента образования жесткого геля. По истечении 24 часов выдержки на воздухе гель измельчали до фракции 0,5–2,0 см и промывали дистиллированной водой. В работе были дополнительно получены образцы РФС-Т с мольными соотношениями резорцин-формальдегид 0,6/2,2 (1/1), 1,8/2,2 (3/1), которые условно обозначили как РФС-Т-У-1/1, РФС-Т-У-3/1, где «У» это количество толуола, внесенного на этапе синтеза. Образцы ионитов отверждали при температурах от 105 до 250 °С в течение 6 часов. Полученные материалы после отверждения измельчали и отбирали фракцию нужного размера. Для полного удаления толуола из РФС ионит сушили под вакуумом при давлении 0,01 мбар и температуре 80 °С. После чего иониты переводили в Н⁺-форму

промывкой раствором HNO_3 концентрацией $0,5 \text{ моль/дм}^3$ в динамических условиях. Расход раствора кислоты составил 100 мл на 1 мл ионита.

2.3 Методы физико-химического анализа

Активность радионуклида Cs-137 определяли прямым радиометрическим методом с помощью сцинтилляционного гамма-радиометра спектрометрического типа, марки «РКГ-АТ1320» с детектором NaI(Tl) 63·63 мм (НПП «Атомтех», Республика Беларусь), также с помощью гамма-спектрометра Гамма-1С ("Аспект", Дубна, Россия) с 63·63 мм NaI(Tl) детектором.

Инфракрасные спектры поглощения образцов сорбентов записывали на спектрометре "Spectrum 1000" ("Perkin Elmer"), используя таблетки из KBr.

Удельную поверхность РФ-смол оценивали с помощью низкотемпературной (77,4 К) сорбции криптона на автоматическом газсорбционном анализаторе Autosorb IQ (Quantachrome Instrument, США). Перед экспериментом образцы дегазировали вакуумированием при 150 °С. Расчеты проводили с использованием модели БЭТ.

Морфологию поверхности ионитов оценивали с использованием растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Carl Zeiss CrossBeam 1540 XB (Германия), при ускоряющем напряжении 1–5 кВ и токе пучка $I \approx 100 \text{ нА}$.

Дифференциальный термический анализ РФС проводили в атмосфере неосушенного воздуха на дериватографе Q-1000 MOM при скорости нагревания образцов 5 град/мин. Навеска составляла 50–100 мг. В качестве эталона использовали прокаленный Al_2O_3 .

Спектры ЯМР были записаны на многоядерном твердотельном спектрометре Bruker Avance AV-300 с частотой протонного резонанса 300 МГц. Для ядер ^{13}C использовалась методика кросс-поляризации с подавлением диполь-дипольных взаимодействий и вращением под магическим углом (ВМУ). Длительность 90° импульса для протонов составляла 4 мкс, время переноса поляризации – 500–3000 мс, скорость вращения – 3, 5, 7 кГц, диаметр образца – 4 мм, время между импульсами – 2 – 5 с, количество накоплений 500–

2000. В качестве стандарта по ядрам углерода и водорода использовался тетраметилсилан, установка нуля химического сдвига (ХС м.д.) производилась в отдельном эксперименте.

Определение относительных интегральных интенсивностей компонент ЯМР спектра осуществляли аппроксимацией экспериментальных линий методом наименьших квадратов, проводившейся в самостоятельно разработанной программе. Ошибка определения ХС составляла 0,3 м.д., интенсивности спектральной линии – 5 % от ее площади [169].

Определение концентрации ионов стабильного изотопа Cs-133 и других металлов в растворе проводили на атомно-абсорбционном спектрометре (ААС) SOLAAR M6 “Thermo” (США) с дейтериевым корректором фона “Quadline” в пламенном режиме. Прибор имеет шестиламповую вращающуюся турель, дейтериевую лампу, систему для работы в пламени с универсальной горелкой для всех типов пламени, тефлоновый распылитель. Автоматический монохроматор с дифракционной решеткой и полной температурной компенсацией обеспечивает работу спектрометра в диапазоне 180–900 нм.

Элементный анализ поверхности ионитов осуществляли с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) на приставке ЭДС “Bruker” (Германия) в составе электронного микроскопа “Hitachi” TM-3000 (Япония).

Математическую и графическую обработку экспериментальных результатов проводили, используя программное обеспечение SigmaPlot, SciDavis и OriginPro.

2.4 Методики проведения сорбционных экспериментов

Сорбция цезия в статических условиях

Определение эффективности извлечения и коэффициентов распределения Cs-137 проводили в статических условиях следующим образом: навеску ионита, предварительно выдержанного в течение 12 часов в модельном растворе, не содержащем Cs, непрерывно перемешивали с модельным раствором заданного состава не менее 24 часов. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием на

беззольном фильтре «синяя лента» и определили остаточное содержание радионуклида Cs-137.

Значение коэффициента распределения Cs-137 (K_p) рассчитывали по формуле (1):

$$K_p = \frac{(A_0 - A_1)}{A_1} \cdot \frac{V}{m}, \quad (1)$$

где A_0 – исходная активность раствора, Бк/см³; A_1 – конечная активность раствора, Бк/см³; V – объем аликвоты раствора, мл; m – масса сорбента, г;

Эффективность извлечения Cs-137 (%) из модельного раствора рассчитывали по формуле (2):

$$S (\%) = \left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \cdot 100, \quad (2)$$

где A_0 – исходная активность раствора, Бк/см³; A_1 – конечная активность раствора, Бк/см³; V – объем аликвоты раствора, мл; m – масса сорбента, г.

В таблице 7 приведены характеристики модельных растворов, которые были использованы в работе.

Таблица 7 – Характеристики использованных в работе модельных растворов

№	pH	NaNO ₃ , моль/дм ³	NaOH, моль/дм ³	KNO ₃ , моль/дм ³	KOH, моль/дм ³
1	13	2,25	0,75	-	-
2	13	-	0,01	-	-
3	11	-	0,00012	-	-
4	9	-	0,0001	-	-
5	13	-	-	2,25	0,75
6	13	-	-	-	0,1
7	9	-	-	-	0,0001

Селективность РФ-смола по отношению к ионам Cs⁺ исследовали с использованием модельных растворов, содержащих Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺. Навески ионитов в H⁺-форме приводили в контакт с модельным раствором, содержащим 50 мг/дм³ стабильного изотопа цезия и заданную концентрацию хлорида

соответствующего металла: Ca, Mg, K или Na. Через 48 часов раствор отделяли от сорбента фильтрованием на беззольном фильтре «синяя лента». В отфильтрованном растворе анализировали остаточную концентрацию Cs и конкурирующего иона. По результатам анализа рассчитывали значения статической обменной емкости (COE , мг/г) и коэффициента селективности (K_c). Значения статической обменной емкости рассчитывали по формуле (3):

$$COE_{Cs} = (C_u - C_p) \cdot \frac{V}{m}, \quad (3)$$

где C_u – исходная концентрация элемента, ммоль/дм³; C_p – равновесная концентрация элемента, ммоль/дм³; V – объем модельного раствора, мл; m – масса навески сорбента, г.

Используя полученные результаты, рассчитывали коэффициенты селективности (K_c) для пар ионов K-Cs, Na-Cs, Mg-Cs, Ca-Cs, с помощью уравнения (4):

$$K_c = \frac{(M_T)^{0.5}}{C_{S_T}} \cdot \frac{C_{S_P}}{(M_P)^{0.5}}, \quad (4)$$

где M_T , C_{S_T} – концентрация конкурирующего иона и цезия в твердой фазе, ммоль/г; M_P , C_{S_P} – равновесная концентрация конкурирующего иона и цезия в растворе, ммоль/г.

Важной характеристикой сорбционных материалов является лимитирующая стадия сорбции, определяющая эксплуатационные характеристики адсорбентов. РФ-смолы являются ионно-проницаемыми материалами, кинетические параметры ионного обмена которых, вероятно, лимитируются внутридиффузионным механизмом. Надежным методом экспериментальной оценки лимитирующей стадии скорости сорбционного процесса является метод прерывания. Сущность метода заключается в следующем. За время проведения сорбции молекулы сорбтива локализуются на поверхности гранул сорбента, при этом его концентрация по радиусу к центру зерна уменьшается, то есть возникает градиент концентрации в твердой фазе. После извлечения навески сорбента из рабочего раствора за время паузы молекулы вещества диффундируют внутрь гранулы и распределяются относительно равномерно по ее объему, в результате чего на

поверхности твердой частицы появляются зоны, не занятые поглощаемым веществом. При возобновлении эксперимента новые молекулы сорбтива располагаются на поверхности зерна ионита, что происходит быстрее, чем сорбция в порах, поэтому после прерывания процесса сорбции поглощение вещества протекает с большей скоростью. Для этой цели две параллельные пробы приводили в контакт с раствором, содержащим микроколичества Cs-137, и непрерывно перемешивали. Через 20 минут перемешивание одной из проб прекращали, а сорбент отделяли от раствора на 48 часов. После чего сорбент повторно возвращали в раствор и процесс перемешивания возобновляли.

Особенности адсорбционного процесса на ионитах оценивали на основании изотерм адсорбции. Для этого навески ионитов приводили в контакт с серией монокомпонентных растворов с различной концентрацией Cs. Через 48 часов раствор отделяли от ионита и оценивали остаточное содержание Cs.

Для описания изотерм сорбции использовали стандартные уравнения Фрейндлиха (5), Ленгмюра (6), а также комбинированное уравнение Сипса (7).

$$\Gamma = K_f \cdot C^m \quad (5)$$

$$\Gamma = G_{\max} \cdot \frac{K_l \cdot C}{1 + K_l \cdot C} \quad (6)$$

$$\Gamma = G_{\max} \cdot \frac{K_{SIPS} \cdot C^m}{1 + K_{SIPS} \cdot C^m}, \quad (7)$$

где G_{\max} – теоретическое значение предельной адсорбции, ммоль/г; C – равновесная концентрация Cs, ммоль/дм³; K_f – константа Фрейндлиха, характеризующая относительную адсорбционную способность и представляющая собой величину адсорбции при равновесной концентрации равной единице, K_l , K_{SIPS} – константы адсорбционного равновесия, характеризующие энергию связи адсорбент-адсорбат, m – показатель неоднородности обменных центров, характеризующий изменение теплоты адсорбции в зависимости от степени их заполнения. Аппроксимацию экспериментальных данных указанными уравнениями проводили с использованием программы «SciDavis».

Оценку кинетических параметров сорбционного извлечения Cs⁺, K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ в статических условиях проводили методом ограниченного объема.

Кинетические характеристики оценивали с использованием стабильных изотопов в модельных растворах с рН 9 и рН 13. Для корректировки рН раствора использовали раствор NaOH с концентрацией 1 моль/дм³. Оценку кинетических параметров адсорбции проводили для каждого катиона отдельно с использованием монокомпонентных растворов.

Для определения стадии массопереноса, являющейся лимитирующей, было использовано уравнение Бойда-Адамсона (5) [170], позволяющее рассчитать эффективный коэффициент диффузии, используя значения константы скорости диффузии для следующего выражения [171] (8):

$$F = \frac{Q_t}{Q_{\max}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot e^{-Bt}, \quad (8)$$

где Q_t – удельная активность сорбента по радионуклиду в момент времени t , Бк/см³; Q_{\max} – удельная активность сорбента по радионуклиду при максимальной сорбции, Бк/см³; B – константа скорости диффузии, сек⁻¹; которая описывается уравнением (9):

$$B = \frac{\pi^2 D_i}{r^2}, \quad (9)$$

где D_i – эффективный коэффициент диффузии, см²/мин; r – радиус зерна ионита, см.

Зависимость B_t как математической функции от F описывается следующим уравнением (10):

$$Bt = 6.28318 - 3.2899F - 6.28318(1 - 1.0470)^{\frac{1}{2}}, \text{ при } F \leq 0.85, \quad (10)$$

где B_t – критерий гомохронности Фурье.

Величину B определяли как тангенс угла наклона прямой, полученной при аппроксимации начальных значений кинетической кривой (при $F < 0,5$) в координатах $B_t = f(t)$. Зная значения B , рассчитывали D_i по уравнению (9).

Стоит отметить, что для пористых смол характерно наличие процесса десорбции, обусловленного химическим разрушением с одновременным окрашиванием модельного раствора в желтый или темно-оранжевый цвет,

поэтому в каждом отдельном случае за Q_{max} принимали точку достижения максимальной сорбции Cs-137 (условное обозначение как t_{max}), после которой начинается разрушение ионита. Время полубомена ($t_{1/2}$) рассчитывали по формуле (11):

$$t_{1/2} = \frac{0.03r^2}{D_i} \quad (11)$$

Оценку термодинамических параметров сорбционного процесса проводили как в моно– так и в многокомпонентных системах, включая растворы-имитаторы реальных ЖРО. Сорбцию проводили методом ограниченного объёма в статических условиях при температурах 30, 40, 50, 60 или 70°C при непрерывном перемешивании на шейкере-термостате. Через определенные промежутки времени отбирали аликвоты раствора и определяли остаточную концентрацию элементов в растворе.

Для расчёта кинетических параметров сорбционного процесса извлечения Cs экспериментальные значения в координатах $S_{(t)} = f(t)$, где $S_{(t)}$ – значение СОЕ (ммоль/г) в момент времени t (мин), обрабатывали стандартными уравнениями псевдо-первого (12) и псевдо-второго (13) порядка.

$$S_{(t)} = \text{СОЕ} \cdot (1 - \exp^{-k_1 \cdot t}) \quad (12)$$

$$S_{(t)} = \frac{k_2 \cdot \text{СОЕ}^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot \text{СОЕ} \cdot t}, \quad (13)$$

где k_1, k_2 – значение константы псевдо-первого и псевдо-второго порядков, соответственно (мин^{-1} и $\text{мг/г} \cdot \text{мин}$).

С использованием начального участка графика зависимости константы скорости реакции от температуры рассчитывали термодинамические характеристики процесса активации с помощью следующих уравнений. Для расчета энергии активации использовано уравнение Аррениуса в линейном виде (14):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{\text{акт}}}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (14)$$

где A – константа Аррениуса, R – универсальная газовая постоянная равная 8,31, $E_{\text{акт}}$ – энергия активации, кДж/моль.

Энтальпию активации рассчитывали с использованием формулы (15):

$$E_{\text{акт}} = \Delta H + RT, \quad (15)$$

где R – универсальная газовая постоянная, которая равна 8,31 Дж/моль·К.

Энтропию активации (ΔS) определяли графическим методом с последующим расчётом энергии Гиббса (ΔG) процесса активации используя уравнение (16).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

Сорбция цезия в динамических условиях

Оценку полной динамической ёмкости (ПДОЕ) осуществляли пропуская модельный раствор через неподвижный слой сорбента. Для этого, в стеклянную хроматографическую колонку с внутренним диаметром 0,5 см вносили 1 мл предварительно набухшей ионообменной смолы зернением 0,1-0,2 мм. Для того чтобы исключить разрыв колонки, в которую помещен ионит, его предварительно выдерживали в растворе NaOH концентрацией 0,1 моль/дм³ в течение часа. Модельный раствор с pH 9 содержащий NaNO₃ – 0,1 моль/дм³ и 100 мг/дм³ стабильного изотопа Cs-133 пропускали через колонку с помощью перистальтического насоса со скоростью 7,5±0,2 к.о./ч. Фильтрат собирали по фракциям с последующим определением остаточного содержания Cs. ПДОЕ рассчитывали, интегрируя кривые зависимости адсорбции от количества пропущенного раствора (17):

$$\text{ПДОЕ} = \int_0^n f \left(\frac{(A_0 - A_i)V_i}{m} \right) dV_t, \quad (17)$$

где A_0 – исходная концентрация Cs в модельном растворе, ммоль/см³; A_i – концентрация Cs в i -той фракции элюата, ммоль/см³; V_i – объем в i -той фракции элюата, мл; m – масса сорбента, г; V_t – объем пропущенного раствора, мл.

Для установления оптимальных условий использования РФ-смола в динамических условиях установлена зависимость эффективности извлечения Cs-137 от скорости перколяции очищаемого раствора. Для этих целей через хроматографическую колонку с сорбентом разного зёрнения (0,1-0,2 мм, 0,2-0,5 мм и 0,5-1,0 мм) пропускали меченный Cs-137 (500-100 Бк/см³) модельный раствор состава: NaNO₃ – 2,25 моль/дм³ и NaOH – 0,75 моль/дм³, со скоростью 12,5 к.о./ч, 25 к.о./ч, 50 к.о./ч, 100 к.о./ч. Эффективность извлечения Cs-137 в динамических условиях оценивали по формуле (2).

Перколяцию раствора останавливали после проскока цезия в фильтрат ниже установленного предела. За проскок радионуклида принимали точку, когда эффективность извлечения Cs-137 в динамических условиях опускалась ниже 95 %.

Полноту десорбции Cs в динамических условиях в зависимости от скорости десорбирующего раствора оценивали следующим образом. Смола предварительно насыщали Cs в динамических условиях, после чего пропускали раствор HNO₃ концентрацией 1 моль/дм³ со скоростью 2 к.о./ч, 7,5 к.о./ч, 15 к.о./ч, 30 к.о./ч. Фильтрат собирали по фракциям для определения содержания Cs. Полученные результаты использовали для расчёта полноты десорбции Cs-137. Десорбцию Cs (Дес, %) в динамических условиях рассчитывали по формуле (18):

$$\text{Дес}\% = \left(\frac{\sum_1^i V \cdot A_{el}}{A_{\text{ПДОЕ}}} \right) \cdot 100, \quad (18)$$

где A_{el} – концентрация Cs в элюате, ммоль/см³; V – объем элюата, мл; $A_{\text{ПДОЕ}}$ – количество Cs, извлеченного на этапе сорбции, ммоль; i – порядковый номер фракции элюата.

Оценку стабильности ионитов в повторяющихся циклах сорбция-десорбция осуществляли следующим образом. В стеклянную хроматографическую колонку с внутренним диаметром 1 см помещали 1 мл набухшего ионита в H⁺-форме. Через колонку пропускали меченый радионуклидом Cs-137 модельный раствор следующего состава: NaNO₃ – 2,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³, скорость перколяции 12,5 к.о./ч. Перколяцию раствора осуществляли до тех пор, пока

эффективность извлечения Cs-137 превышала 95%. После того как проскок Cs-137 в фильтрат превышал 5%, эксперимент останавливали и через колонку начинали пропускать раствор HNO_3 концентрацией 1 моль/дм³. После пропускания заданного количества раствора кислоты смолу промывали дистиллированной водой и повторяли цикл сорбции.

Эффективность извлечения Cs-137 в динамических условиях оценивали по коэффициенту очистки ($K_{оч}$), который рассчитывали по формуле (19):

$$K_{оч} = C_0/C_1, \quad (19)$$

где C_0 – исходная активность раствора, Бк/см³; C_1 – активность фильтрата, Бк/см³.

В оптимально подобранных условиях для высокоэффективной сорбции в динамических условиях была проведена оценка эффективности извлечения радионуклида Cs-137 из высокоминерализованных растворов имитаторов ЖРО (таблица 8) и КО АЭС с ВВЭР (таблица 9). Концентрация переходных металлов в растворе КО АЭС оставалась постоянной в течение 14 дней, осаждение на стенках посуды не происходило.

Сорбцию проводили в условиях перколяции модельного раствора через неподвижный слой сорбента объёмом 1 мл, зернением 0,2-0,5 мм, со скоростью 12,5 к.о./ч. Полученный фильтрат собирали по фракциям, определяли остаточную гамма-активность с последующим расчётом эффективности сорбции Cs-137.

Таблица 8 – Расчетный химический состав щелочного модельного раствора, имитирующего осветленную фазу емкостей-хранилищ ВАО [4].

Элемент		Массовая концентрация в р-ре, г/дм ³	
K ⁺		0,6	
Al ³⁺		6,0	
Cr ³⁺		0,4	
Si ²⁺		0,2	
NaOH		100	
Na ⁺	от NaOH	57,5	101,2
	от прочих солей*	43,7	
NO ₃ ⁻	от NaNO ₃	68,7	110
	от прочих солей**	41,3	

Продолжение таблицы 8

NO_2^-	35,0
SO_4^{2-}	1,5
CrO_4^{2-}	0,9
$^{133}\text{Cs}^+$	0,05
pH	12-13
*от Na_2SiO_3 , NaNO_3 , NaNO_2 и Na_2SO_4 ;	
**от $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.	

Таблица 9 – Состав раствора, имитирующего состав кубового остатка АЭС (КО) с ВВЭР

Компонент	Молярная концентрация в р-ре, моль/дм ³
NaNO_3	2,25
NaOH	0,75
ЭДТА	$2,5 \cdot 10^{-3}$
НТА	$1,25 \cdot 10^{-3}$
ИДА	$1,25 \cdot 10^{-3}$
CuSO_4	$7 \cdot 10^{-5}$
NiCl_2	$2,6 \cdot 10^{-4}$
CoCl_2	$1,1 \cdot 10^{-4}$
CrCl_3	$1,2 \cdot 10^{-4}$
CsCl	$3,9 \cdot 10^{-4}$
H_3BO_4	0,63

Оценку химической устойчивости ионитов в щелочных растворах проводили путём анализа органического углерода в фильтрате. Содержание органического углерода в растворах определяли модифицированным методом Тюрина [172] следующим образом: 5 мл смеси 0,4 н $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и концентрированной H_2SO_4 (в объёмном соотношении 1:1) добавляли к аликвоте (0,2–1,0 мл) анализируемого раствора и выдерживали 20 мин при температуре 150 °С. После охлаждения объем смеси доводили до 10 мл дистиллированной водой и измеряли оптическую плотность раствора относительно холостого образца при

длине волны 590 нм с помощью сканирующего УФ-видимого спектрофотометра Shimadzu 1800 PC (Shimadzu, Япония). Градуировочная кривая для определения содержания углерода 0,015–2 г/дм³ была получена с использованием растворов резорцина, предполагая, что 1 г резорцина содержит 0,65 г органического углерода.

Массовую долю органического вещества (R) в процентах вычисляли по уравнению (20):

$$R = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100\% , \quad (20)$$

где m_0 – теоретическая расчётная масса органического углерода в исходной РФС, мг; m_1 – расчётная масса органического углерода в фильтрате модельного раствора, мг.

Исследование механической прочности оценивали с использованием вибрационной мельницы «Pulverisette 0» («Fritsch», Germany) с чашей и шаром из двуокиси циркония. Для этого навеску сухого образца с зернением 0,1-0,2 мм помещали в чашу и измельчали в течение 1800 секунд. После измельчения проводили повторное просеивание и определяли массу смолы с размером частиц менее 0,1 мм. Относительную степень измельчения РФС рассчитывали по формуле 21:

$$\text{Степень измельчения} = \left(\frac{m_a}{m_t} \right) \cdot 100 , \quad (21)$$

где m_a – масса смолы с размером частиц менее 0,1 мм, г; m_t – исходная масса образца, г.

ГЛАВА 3 ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕЗОРЦИНФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

В качестве образца сравнения (прототип) в работе использовалась смола, условия синтеза которой описаны в следующих работах [140, 144]. Данная смола в настоящий момент широко используется для извлечения радионуклидов цезия из различных жидких сред, включая щелочные ЖРО. В работе использовали образцы ионита, который самостоятельно синтезировали в лабораторных условиях, условия синтеза приведены в разделе № 2.2.1 (РФС-и-130-1/1). На рисунке 8 приведены диаграммы зависимости K_p Cs-137 от исходного значения рН раствора, полученные с использованием прототипа. Согласно полученным результатам, прототип характеризуется высокой селективностью к Cs-137, а значение K_p Cs-137 возрастает в диапазоне рН раствора с 8 до 13, что согласуется с литературными данными [140].

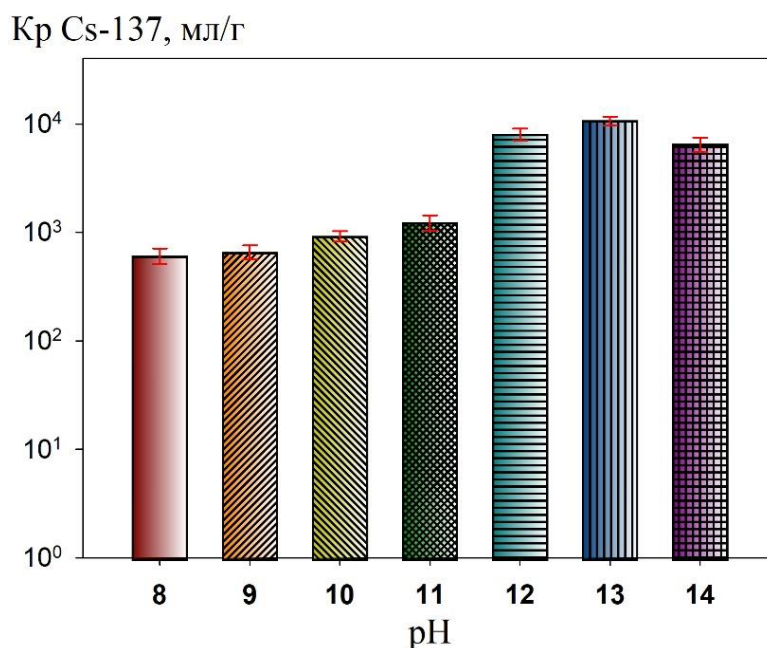


Рисунок 8 – Зависимость значения K_p Cs-137 для прототипа РФС от величины рН раствора, суммарная концентрация натрия в растворе составляет 0,1 моль/дм³ (NaCl+NaOH), длительность контакта ионита с раствором – 2 суток

Снижение K_p Cs-137 в растворах с рН 14 объясняется разрушением полимера вследствие усиления окисления с последующей десорбцией радионуклида в раствор (рисунок 8).

На основании литературных данных была предложена общая схема растворения РФ-смола, которая приведена на рисунке 9. Предполагается, что полимерная сетка ионита подвергается окислению как на этапе сорбции, так и в процессе десорбции цезия, где, главным образом, применяются растворы HNO_3 . Выбор растворов HNO_3 для десорбции цезия обусловлен тем, что применение растворов других минеральных кислот, таких как HCl в промышленных условиях не допускается, так как их использование может приводить к быстрой коррозии оборудования.

Было установлено, что промывка РФС раствором HNO_3 концентрацией 2 моль/дм³ и выше сопровождается окислением оксидиметиленовых мостиков с образованием карбоксильных функциональных групп в местах разрыва [173]. Помимо этого, происходит частичное нитрование кислородсодержащих и метильных групп, не участвующих в сшивке полимерной сетки. Данный процесс сопровождается включением азота в молекулярную структуру РФ-смола в *орто*- и *пара*-положениях, с образованием как чисто нитратных ($-\text{NO}_2$), так и нитраторганических ($\text{R}-\text{ONO}_2$) функциональных групп. При этом процесс растворения полимера интенсифицируется при увеличении концентрации HNO_3 с 2 моль/дм³ до 3 моль/дм³ и может приводить к значительному растворению полимера с обильным выделением газообразных продуктов различного состава, главным образом, NO_2 вследствие восстановления N^{+5} азотной кислоты [174].

Под действием щелочных растворов полимерная сетка РФС также подвергается изменениям вследствие окисления оксидиметиленовых и большинства метильных групп, выступающих в качестве мостиков арильных колец. Интенсификация процесса окисления, вероятно, связана с набуханием РФС в щелочных растворах, что повышает доступность кислорода в объем зерна ионита. Окисление приводит к образованию олигомерных продуктов окисления, которые на начальном этапе окисления способствуют незначительному

повышению величины COE, при этом скорость ионного обмена снижается за счёт потери ионной проницаемости и конкурирующего действия органических продуктов деструкции согласно работе [175]. С каждым последующим циклом сорбции-десорбции степень окисления РФС усугубляется, снижая ионную проницаемость полимера, что приводит к сильному снижению величины COE. В конечном итоге, процесс деструкции может сопровождаться частичной десорбцией в раствор ранее адсорбированного Cs-137, как показано в работе [176].

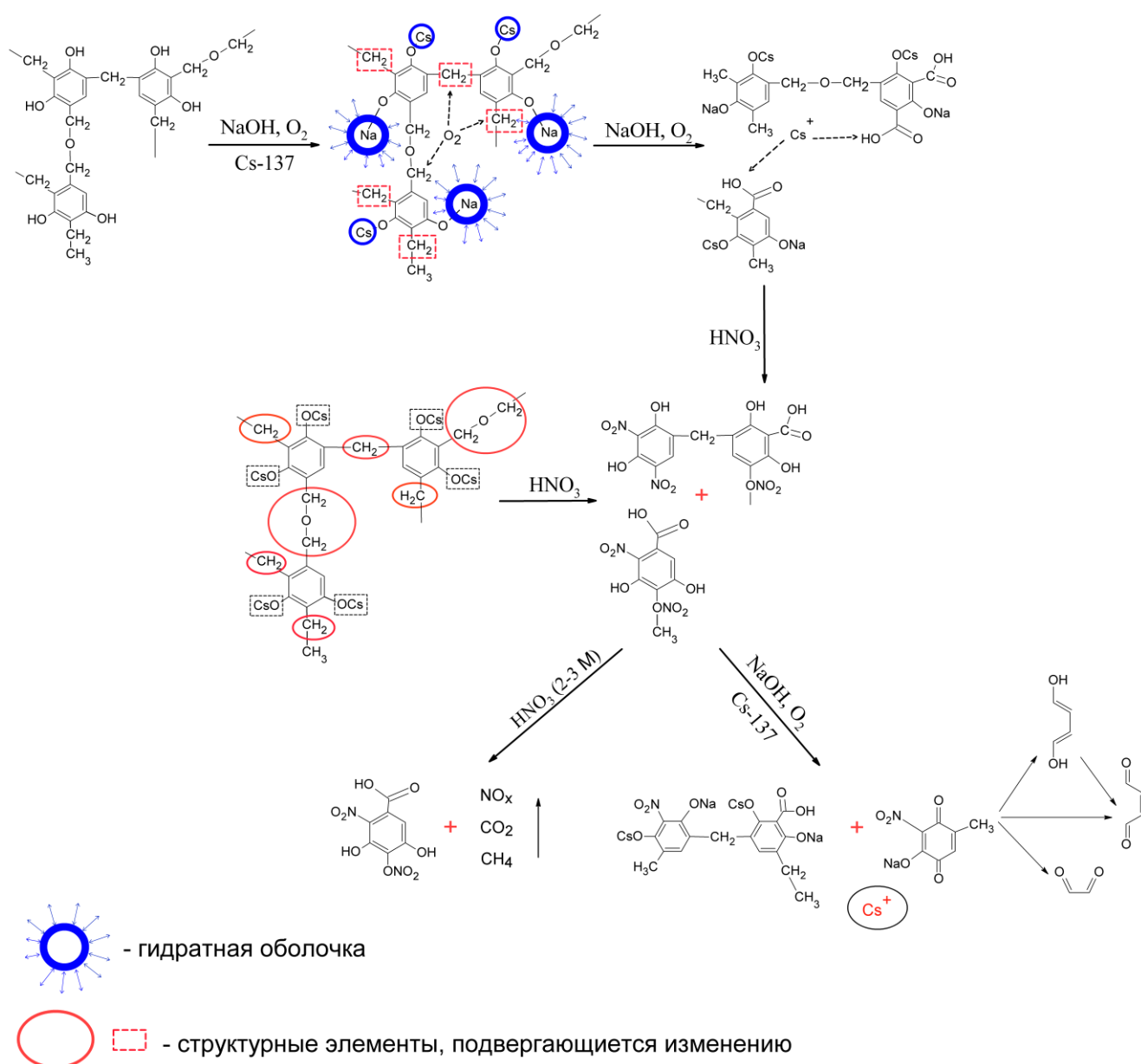


Рисунок 9 – Предполагаемая схема деструкции РФ-смол

Очевидно, что глубина процесса разрушения полимерной сетки будет определяться длительностью контакта ионита с очищаемым щелочным раствором или раствором HNO_3 . Решением проблемы повышения химической стабильности ионита наряду с повышением степени сшивки полимера и снижением содержания мостиковых кислородсодержащих групп, является повышение скорости ионообменного процесса. Увеличение удельной поверхности позволяет повысить доступность обменных центров, что позволит увеличить скорость ионообменного процесса и, тем самым, сократить время контакта ионитов с агрессивными средами.

3.1 Зависимость сорбционно-селективных свойств РФ-смол от температуры отверждения

Повышения химической стабильности РФС за счет увеличения степени сшивки и уменьшения кислородсодержащих групп полимера можно добиться, во-первых, изменяя мольное соотношение резорцина и формальдегида, вносимых на этапе синтеза, а также используя различные параметры температурного отверждения. Для определения оптимальных условий синтеза, позволяющих получить иониты с повышенной химической стабильностью, была получена серия образцов, отвержденных при различной температуре (от 100 до 250 °С) в атмосфере воздуха. Характеристики полученных образцов, а также их условные обозначения представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Характеристики синтезированных РФ-смол, отверждённых при различных температурах

Тип смол, условное обозначение	РФС-и				
	РФС-и-105-1/1	РФС-и-130-1/1 *	РФС-и-160-1/1	РФС-и-210-1/1	РФС-и-250-1/1
Мольные соотношения резорцин / формальдегид	0,6/2,2				
Объёмные соотношения резорцин / формальдегид (x/y)	1/1				
$T_{\text{отверждения}}, ^\circ\text{C}$	105 °С	130 °С	160 °С	210 °С	250 °С
Kat^+ форма	H^+				

Зернение, мм	0,1 – 0,2
* Прототип [140, 144]	

Установлено, что морфология поверхности образцов РФС-и, отверждённых при различных температурах, не имеют значительных отличий. На рисунке 10 представлены СЭМ-изображения РФС, синтезированной при соотношении резорцина к формальдегиду 1/1 и отвержденной при 210 °С. Показано, что поверхность материала не содержит пор и каверн, на месте излома зерна наблюдается монолитная гладкая поверхность. Присутствие мелких частиц на поверхности (рисунок 10б), вероятно, обусловлено предварительным механическим измельчением смол.

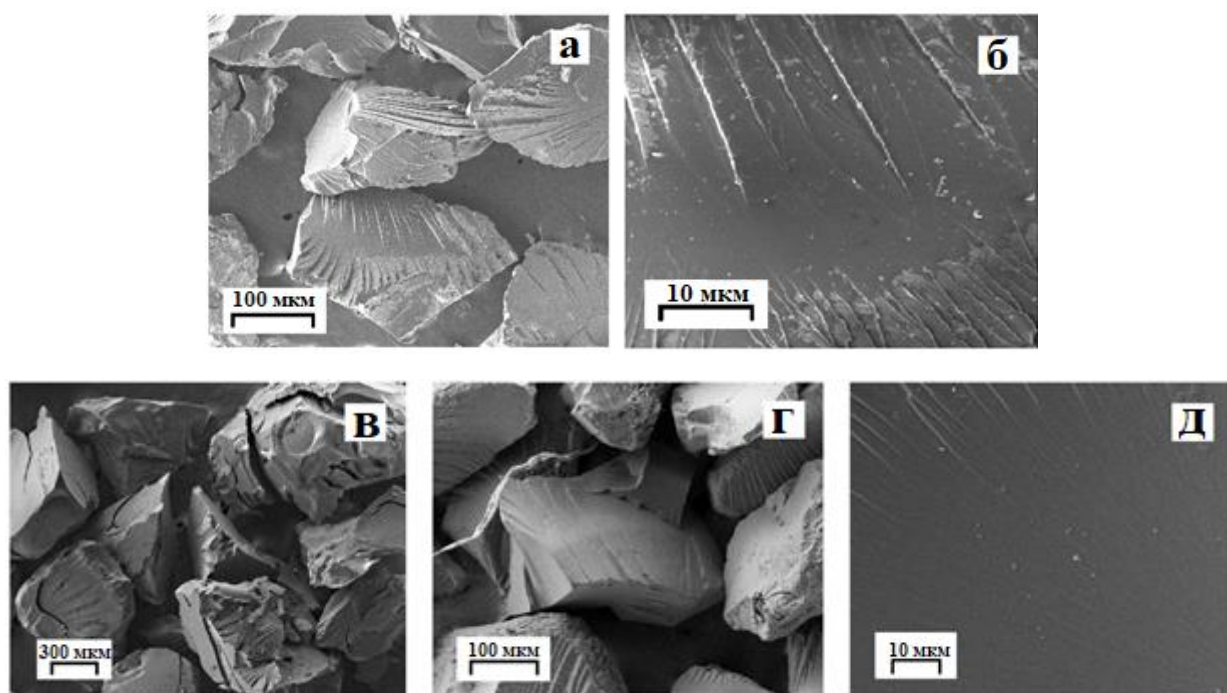


Рисунок 10 – СЭМ изображения поверхности резорцинформальдегидных смол; а, б – РФС-и-210-1/1 после отверждения; в, г, д - РФС-и-210-1/1 после промывки раствором HNO_3 концентрацией 1 моль/дм³

На рисунке 11 представлены ИК-спектры полученных ионитов, на которых имеются все характеристические полосы, отнесённые в соответствии с

литературным источником [177]. В частности, полоса в области 3500-3300 см^{-1} соответствуют внутри- и межмолекулярным Н- связям в димерах и полимерах; 3425 см^{-1} – валентным колебаниям связей -О-Н, относящихся к сорбированной воде; 1631 см^{-1} – деформационные колебаниям связей –ОН, 3259 см^{-1} – колебаниям -ОН группы при фенильном радикале; полосы 2854 и 2925 см^{-1} – слабым (средним) валентным колебаниям С-Н связям в ароматических звеньях; 1598 см^{-1} – валентным колебаниям С=C в аренах и кислоты с Н- связями (муравьиная кислота); 1465 см^{-1} – плоскостным деформационным ножничковым колебаниям $>\text{CH}_2$; 1384 и 1311 см^{-1} – деформационным колебаниям ОН- групп и валентным колебаниям С-С ; 1295-1005 см^{-1} – плоскостным и деформационным колебаниям С-Н, 1,2-, 1,4-, 1,2,4-замещенным; 1105 см^{-1} соответствует -С-О-С-; 1000-550 см^{-1} – внеплоскостным деформационным колебаниям С-Н связям в аренах, колебаниям гидроксильной группы и С-О связей в карбоновых кислотах. Особенностью является наличие у образцов ионитов, прогретых при 105 °С, 130 °С и 160 °С, очень слабой полосы в области колебания 2362 см^{-1} , которая может быть отнесена к ОН-группам и валентным колебаниям С-Н в карбоновых кислотах. С ростом температуры отверждения, на ИК-спектрах наблюдается снижение интенсивности полос поглощения, относящихся к кислородсодержащим группам, что, вероятно, связано с их окислением.

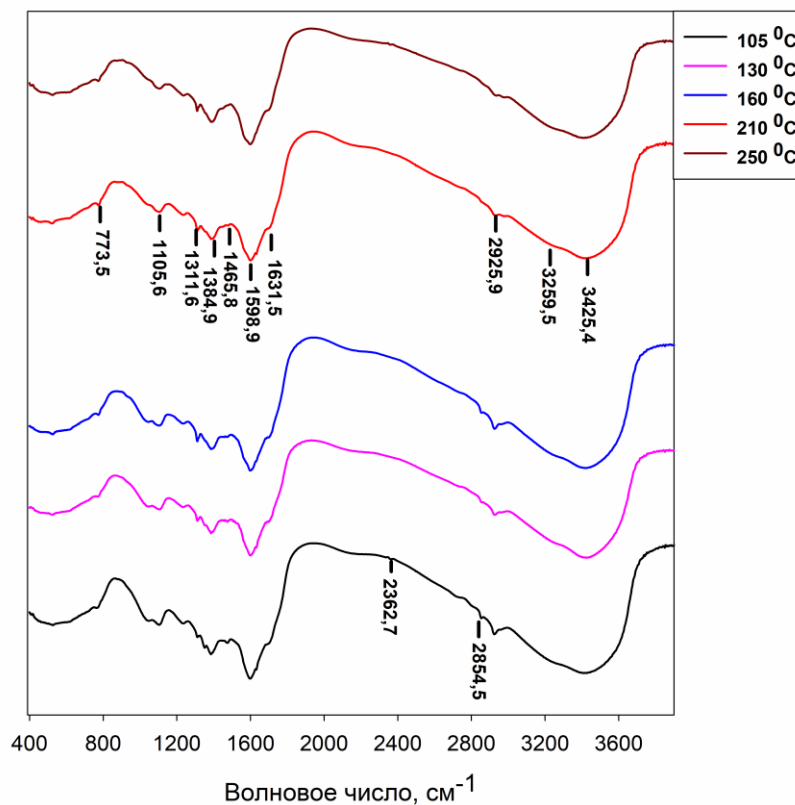


Рисунок 11 – ИК-спектры РФ-смол, отверждённых при различных температурах.

С целью детального исследования процесса термического отверждения были получены термограммы образца не отвержденной РФ-смолы. На рисунке 12 представлена термограмма, на которой присутствуют характерные эндо- и экзоэффекты. Изменения смолы в процессе увеличения температуры протекают поэтапно. На первой стадии 50–150 °С происходит удаление слабо связанной воды, захваченной полимером из реакционной смеси.

Вторая стадия отвечает за процесс отверждения, который можно разделить на два подэтапа. На первом этапе отверждения полимера происходит удаление воды (150–200 °С), образующейся в процессе интенсифицирующейся реакции поликонденсации. На втором этапе происходит удаление летучих продуктов (150–200 °С), предположительно формальдегида, образующегося при распаде оксиметиленовых мостиков.

На последней стадии 250–500 °С и выше наблюдается значительная убыль массы, что указывает на процесс термоокислительной деструкции. На основании

чего можно сделать вывод, что отверждение РФ-смол необходимо проводить до 250 °С.

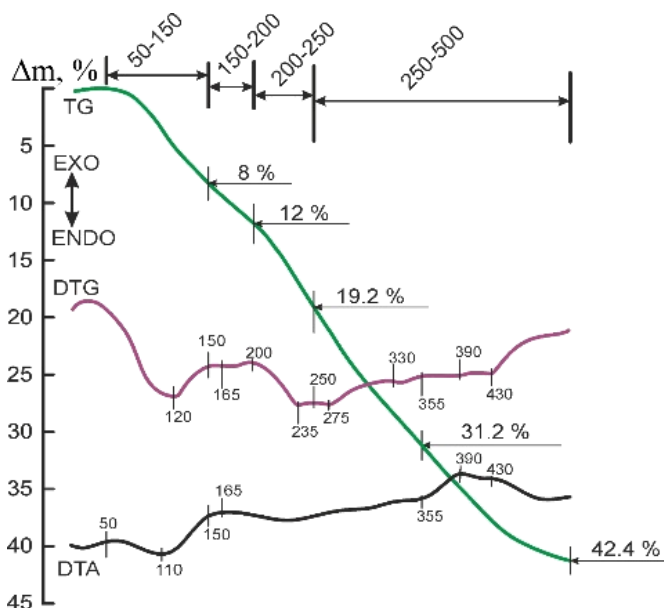


Рисунок 12 – Термограмма неотвержденной РФ-смолы

Были проведены лабораторные исследования сорбционных свойств образцов РФ-смол, отвержденных при различных температурах. Сравнение сорбционно-селективных характеристик проводили в растворах с pH – 11 и pH > 13 (рисунок 13), что обусловлено константами диссоциации резорцина как слабой двухосновной кислоты $pK - 9,2$, $pK - 11,2$.

Обнаружено, что значение коэффициентов распределения Cs-137 повышается с ростом температуры отверждения, которые достигают максимума на образце РФС-и-210-1/1 (№ 210, рисунок 13а,б). Полученные результаты согласуются с результатами термического анализа, указывающего на отсутствие кислородсодержащих групп у образцов РФС-и-210-1/1 и РФС-и-250-1/1 (№ 210 и № 250, рисунок 13а,б). Отсутствие кислородсодержащих групп, в данном случае, приводит к росту степени сшивки полимера и увеличению стабильности, что отражается на эффективности извлечения Cs.

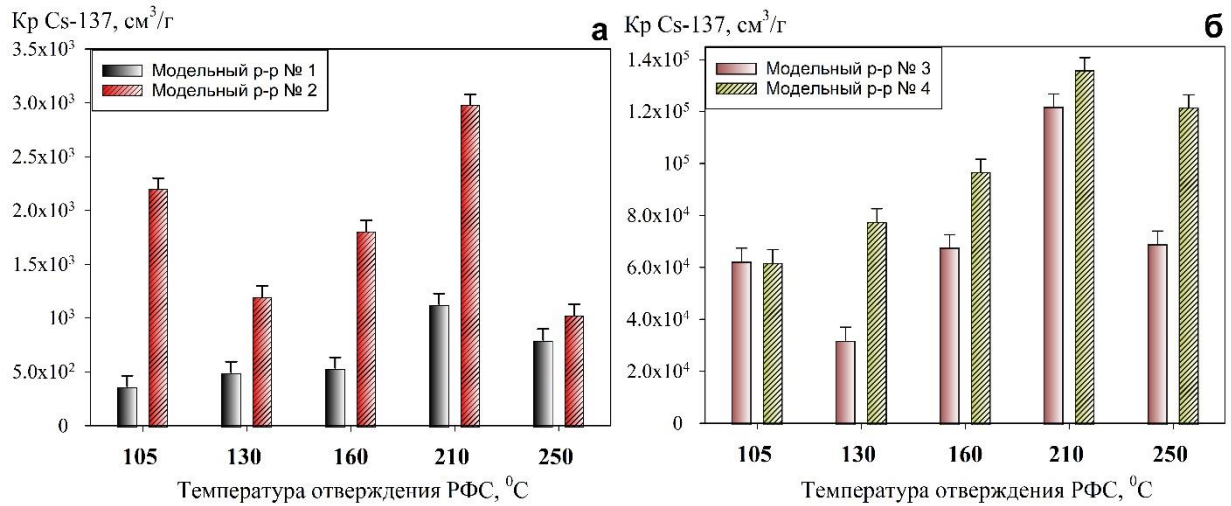


Рисунок 13 – Зависимость Кр Cs-137 от температуры отверждения РФС. В модельных растворах, **а** – содержащих калий: **№1** – KOH – 0,1 моль/дм³ и **№2** – KNO₃ – 2,25 моль/дм³, KOH – 0,75 моль/дм³; **б** – содержащих натрий: **№3** – NaOH – 0,1 моль/дм³ и **№4** – NaNO₃ – 2,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³, 1, 3 – рН -11, 3,4 – рН > 13, соотношение V/m = 1000 мл/г.

На рисунке 14 приведены кинетические кривые извлечения микроколичеств радионуклида Cs-137 из модельного раствора в статических условиях. Полученные результаты указывают, что значение эффективности адсорбции на РФС-и-210-1/1 превышает в среднем в два раза, а время достижения точки максимума на кинетической кривой значительно сдвигается во времени и составляет 1400 минут в отличие от других образцов, для которых это же значение составляет 150-400 минут. Стоит также отметить, что максимумы на кинетических кривых не являются истинными точками достижения адсорбционного равновесия и связаны с разрушением полимера, которое приводит к десорбции Cs в раствор. Данный факт подтверждается нисходящим характером кривых после достижения точки максимума.

Низкое значение эффективности адсорбции при раннем достижении точки максимума у остальных образцов может быть объяснено их пониженной химической стабильностью, когда разрушение полимера начинается раньше достижения истинного адсорбционного равновесия.

За скорость разрушения смол принимали тангенс угла наклона прямой к оси X на графике зависимости эффективности извлечения от времени контакта с щелочным раствором, которую получали аппроксимацией линейной функции участка кривой, соответствующей десорбции Cs-137 (таблица 11).

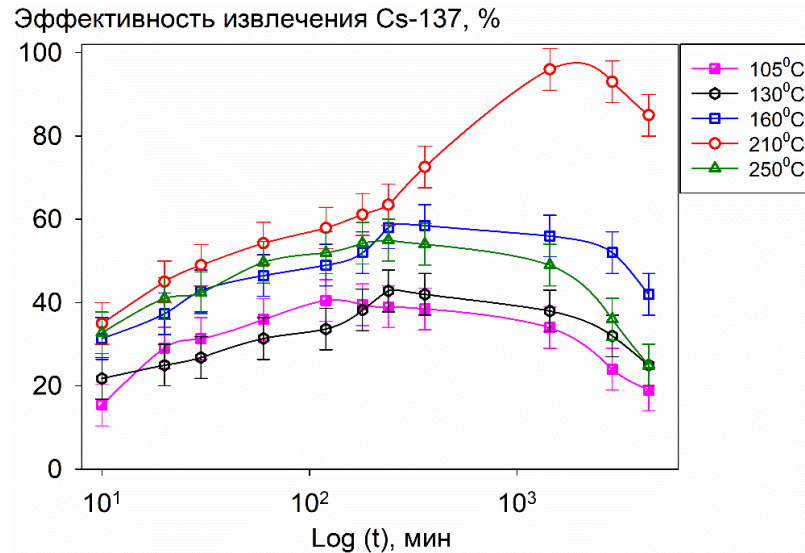


Рисунок 14 – Зависимость степени извлечения ^{137}Cs от времени сорбции при непрерывном перемешивании, в растворе NaNO_3 – 2,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³, соотношение $V/m = 1000$ мл/г, зернение 0,1-0,2 мм

В таблице 11 представлены значения коэффициента распределения Cs-137 в точке максимума, а также приведены результаты расчетов скорости разрушения некоторых образцов РФС. Согласно полученным данным, образец РФС-и-210-1/1 характеризуется наименьшей скоростью разрушения при длительном контакте с щелочным раствором. Снижение сорбционно-селективных характеристик образца РФС-и-250-1/1 подтверждает тот факт, что термоокислительная деструкция в процессе отверждения приводит к снижению сорбционно-селективных характеристик, вероятно, вследствие уменьшения общего количества сорбционных центров.

Таблица 11 – Селективность сорбции цезия и устойчивость РФС

Температура обработки РФС-и-1/1, °С	K_p ^{137}Cs , см ³ /Г	t_{max} , мин*	Скорость разрушения**
105	$6,5 \cdot 10^2 \pm 1 \cdot 10^2$	180	0,0046
130	$7,5 \cdot 10^2 \pm 1 \cdot 10^2$	240	0,0039
160	$1,4 \cdot 10^3 \pm 4 \cdot 10^2$	360	0,0043
210	$4,9 \cdot 10^4 \pm 1 \cdot 10^3$	1440	0,0022
250	$1,2 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^2$	240	0,0070

* Время достижения значения коэффициента распределения в точке максимума
** Тангенс угла наклона прямой к оси X после достижения t_{max}

Для более глубокого понимания зависимости сорбционных характеристик РФС от температуры отверждения были получены их спектры ЯМР на ядрах ^{13}C (рисунок 15). Показано, что с ростом температуры отверждения увеличивается степень сшивки полимерной сетки за счёт конденсации термически нестабильных кислородсодержащих групп вида $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ и $-(\text{CH}_2)-\text{OH}$ 75,8 м.д. и 35,8 м.д., соответственно, что способствует улучшению сорбционно-селективных характеристик. Данный факт полностью согласуется с результатами термического анализа и инфракрасной спектроскопии. Неотвержденная резольная смола представляет собой смесь линейных и разветвленных низкомолекулярных продуктов поликонденсации, содержащих метилольные группы, формирующиеся преимущественно в положении С4 резорцина. Метилольные группы могут дополнительно реагировать с молекулой формальдегида с образованием гемиформалей вида $-\text{CH}_2(\text{OCH}_2)_x\text{OH}$, где $x = 1, 2, 3, > 4$.

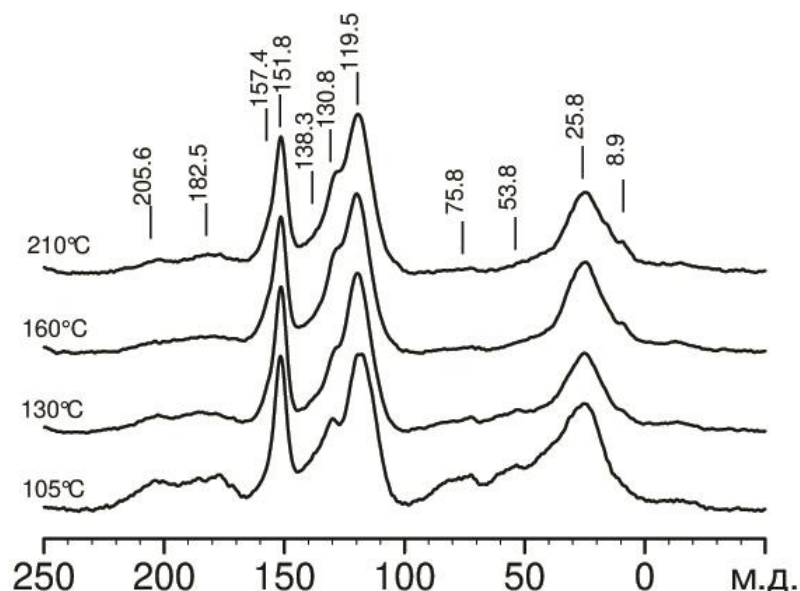


Рисунок 15 – ЯМР-спектры ^{13}C РФС-и-1/1, отверждённых при различных температурах

По мере увеличения температуры нагревания, происходит конденсация метилольных групп и распад гемиформалей, при этом интенсивность и площади пиков, отвечающие вышеперечисленным группам, снижаются в три раза, формируются метиленовые и оксидиметиленовые мостиковые структуры, образующие дополнительные поперечные связи (таблица 12).

Таблица 12 – Значения площадей пиков ЯМР ^{13}C для РФС-и-1/1, отверждённых при различных температурах

	Функциональная группа	Площади пиков ЯМР ^{13}C			
		РФС-и-210-1/1	РФС-и-160-1/1	РФС-и-130-1/1	РФС-и-105-1/1
75,8 м.д.	$-\text{CH}_2-\text{OH}$	1,02	1,26	3,29	6,99
53,8 м.д.	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$	3,15	3,23	6,03	9,16
8,9 м.д.	$-\text{CH}_3$	3,13	2,17	-	-

Увеличение площади пика компоненты 8,9 м.д. с повышением температуры отверждения РФС говорит о том, что распад оксидиметиленовых мостиков ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$) может сопровождаться как образованием новых метиленовых мостиков ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), так и разрывом с образованием метильной группы. Также с ростом

температуры наблюдается постепенное снижение интенсивности пиков 205,6 м.д. и 182,5 м.д. до полного исчезновения, относящихся к альдегидам и кетонам. Данный факт, вероятно, связан с удалением остатков непрореагированного формальдегида.

Таким образом, в результате реакции поликонденсации, протекающей при комнатной температуре, образуется слабосшитый полимерный гель, содержащий большое количество кислородсодержащих групп, главным образом, метилольных, а также непрореагировавшие остатки резорцина и формальдегида. В последствии отверждения происходит дальнейшее сшивание полимерной сетки и уменьшение числа кислородсодержащих групп (рисунок 16).

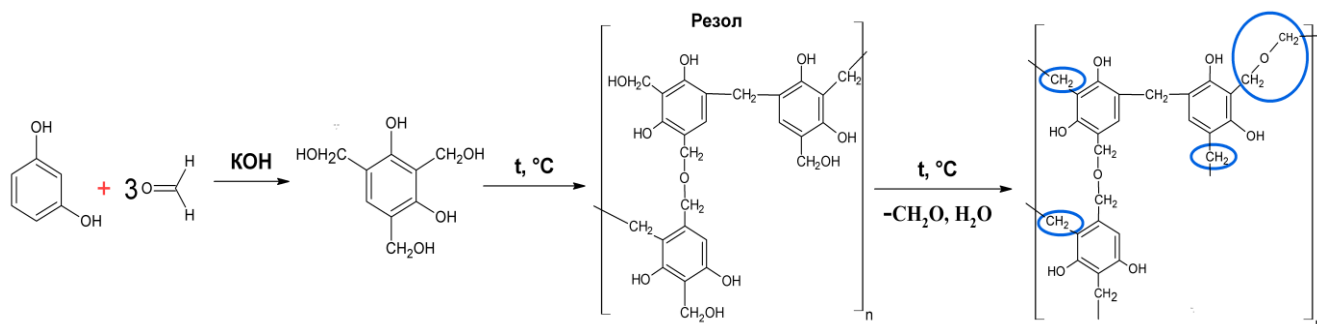


Рисунок 16 – Схема формирования РФ-смол и структурные изменения в результате температурного отверждения

Таким образом, установлено, что повышение температуры отверждения РФ-смол сопровождается улучшением их сорбционно-селективных характеристик и химической устойчивости в высокоминерализованном растворе с $\text{pH} > 13$, при этом оптимальной температурой отверждения является $210\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2 Зависимость сорбционно-селективных свойств РФ-смол от соотношения резорцин/формальдегид

Соотношение резорцина и формальдегида (Р/Ф) является важным фактором, определяющим степень сшивки полимерной сетки и, тем самым, ее химическую

стабильность. Характеристики полученных РФС и их условные обозначения представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Характеристики синтезированных РФ-смол с различным соотношением резорцин/формальдегид

Тип смол, условное обозначение	РФС-и		
	РФС-и-210-1/1	РФС-и-210-2/1	РФС-и-210-3/1
Тип поверхности материала	Непористая		
Молярные соотношения резорцин / формальдегид	0,6/2,2	1,2/2,2	1,8/2,2
Объёмные соотношения резорцин / формальдегид	1/1	2/1	3/1
Т _{отверждения} , °С	210°С		
Kat ⁺ форма	H ⁺		
Зернение, мм	0,1 – 0,2		

Степень сшивки полимерной сетки в зависимости от молярного соотношения Р/Ф оценивали с использованием анализа ЯМР спектров ¹³С (рисунок 17). В целом, спектры соответствуют описанным в литературе [177] и содержат следующие сигналы ХС 11,5, 27,5 м.д. – метил и метилен, ХС 53,8, 75,5 м.д. – кислородсодержащие группы (оксидиметиленовые мостики и т.д.), ХС 120,1 м.д. – С2, С4, С6, ХС 130,8 м.д. – С5, ХС 138,3 м.д. – винил, ХС 153,5, 155,5 м.д. – С1, С3, ХС 181,9 м.д. – хиноны, ХС 205,6 – альдегиды, кетоны (таблица 14).

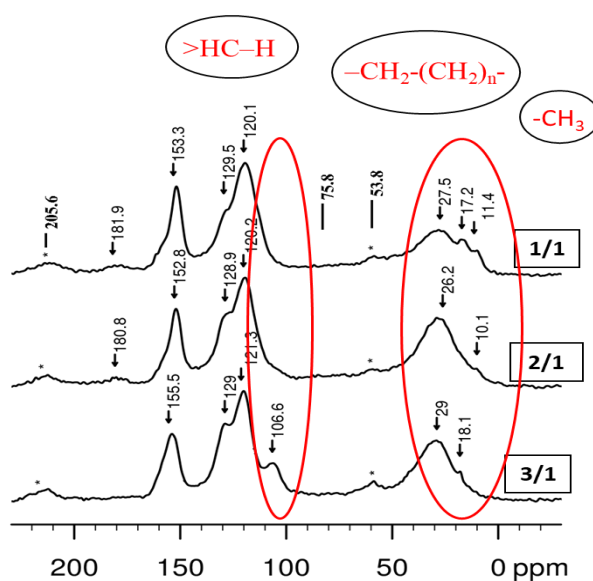


Рисунок 17 – ЯМР-спектры ¹³С, РФС-и-210-1/1, РФС-и-210-2/1, РФС-и-210-

В таблице 14 отдельно приведены значения химических сдвигов и соответствующие площади пиков. Было определено, что увеличение количества вносимого резорцина не приводит к образованию дополнительного количества кислородсодержащих мостиковых структур, соединяющих резорциновые кольца (сигналы ХС 119, 153, 160), значения площадей пиков 75,8 м.д. и 53,8 м.д, отвечающих кислородсодержащим группам изменяются в пределах ошибки.

Таблица 14 – Площади некоторых пиков спектров ЯМР ^{13}C образцов, полученных при разных соотношения Р/Ф

№ пика	Органическая группа	РФС-и-210-1/1		РФС-и-210-2/1		РФС-и-210-3/1	
		ХС, м.д.	Площадь, %	ХС, м.д.	Площадь, %	ХС, м.д.	Площадь, %
1	$-\text{CH}_3$	9,85	3,50	10,05	2,85	–	–
2	$>\text{HC}-\text{CH}_3$	15,71	2,66	–	–	18,10	1,23
3	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	27,24	27,64	26,23	38,77	28,45	39,75
4	$-\text{CH}_2(\text{OCH}_2)_x\text{OH}$,	55,25	3,32	49,79	3,23	48,48	3,15
5	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$	78,39	1,35	75,77	1,26	75,67	1,22
6	$>\text{HC}-\text{H}$	–	–	–	–	106,29	4,03
4	C2, C4, C6	119,02	36,17	119,83	28,71	120,24	25,05
8	C1, C3	152,08	15,02	153,09	12,59	154,91	14,94
9	C1, C3	160,67	3,04	160,37	3,00	161,88	2,48
10	$-\text{CH}=\text{O}$	180,08	1,05	180,99	1,02	180,92	0,98

Однако обращает на себя внимание, что для образцов РФС-и-210-1/1 и РФС-и-210-2/1 характерно наличие пика ХС 10, что свидетельствует об обрыве мостиков в процессе полимеризации. Для образца с РФС-и-210-3/1 пик ХС 10 отсутствует, а ХС 28 усилен, что свидетельствует о формировании сложных мостиковых структур вида $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-$ при термическом разрушении кислородсодержащих групп (рисунок 18). Такие мостиковые структуры, вероятно, способствуют образованию прочной полимерной сетки с большим размером ячейки, что увеличивает доступность сорбционных центров для обмена, тем самым, повышая сорбционно-селективные характеристики ионита.

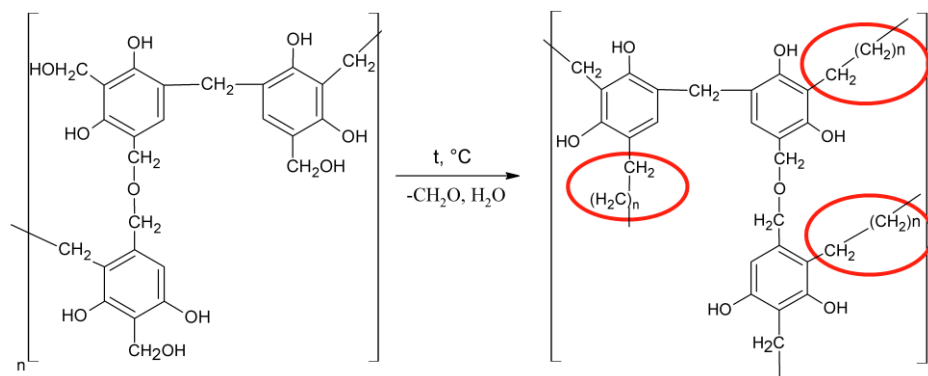


Рисунок 18 – Структурные изменения РФ-смолы с соотношением Р/Ф-3/1, отверждённой при $210\text{ }^\circ\text{C}$

На рисунке 19 приведены диаграммы зависимости величины коэффициента распределения Cs-137 от мольного соотношения Р/Ф. Наблюдается прямая зависимость между увеличением мольного соотношения Р/Ф и ростом значения коэффициента распределения Cs-137. На основании полученных результатов были сделаны выводы, что оптимальное мольное отношение резорцина к формальдегиду составляет 1,2/2,2 и 1,8/2,2 (РФС-и-210-2/1 и РФС-и-210-3/1, соответственно). Дальнейшее увеличение соотношения Р/Ф препятствует началу процесса поликонденсации, согласно [178]. Несмотря на сильное негативное действие ионов K^+ на эффективность извлечения Cs-137, коэффициент распределения, полученный на образце РФС-и-210-3/1, в 3 раза больше, чем для РФС-и-210-1/1 (рисунок 19а).

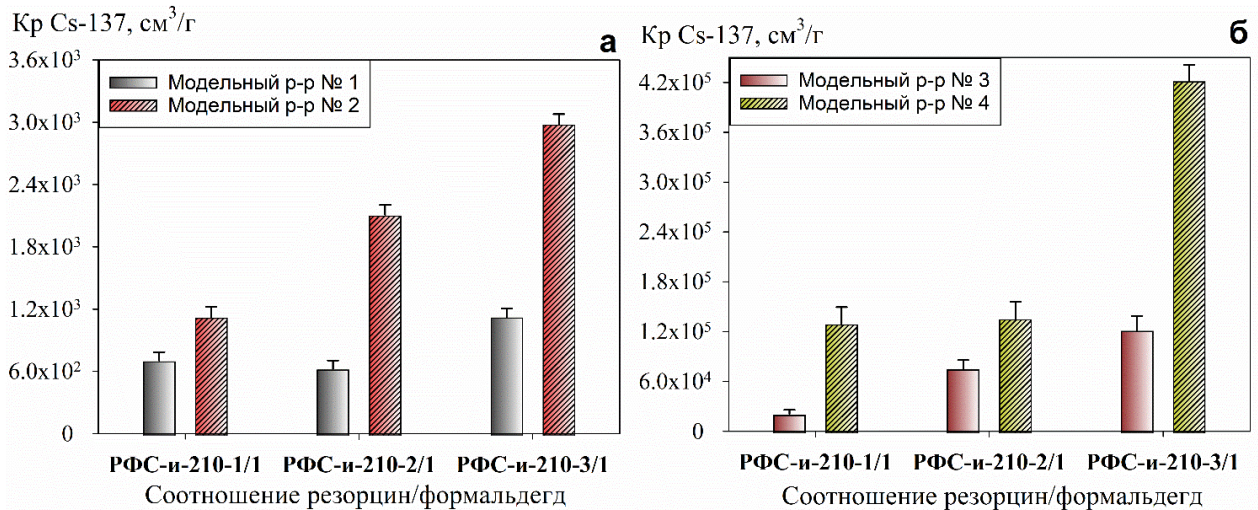


Рисунок 19 – Зависимость Кр Cs-137 от объёмного соотношения Р/Ф в растворах, **а** – содержащих калий: **№1** – КОН – 0,1 моль/дм³ и **№2** – КNO₃ – 2,25 моль/дм³, КОН 0,75 – моль/дм³; **б** – содержащих натрий: **№3** – NaOH – 0,1 моль/дм³ и **№4** - NaNO₃ – 2,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³, 1, 3 – рН -11, 2, 4 – рН > 13, соотношение V/m = 1000 мл/г, время экспозиции 2 суток.

На рисунке 20 приведены кинетические кривые извлечения стабильного изотопа Cs-133 и микроколичеств Cs-137. Увеличение рН раствора с 9 до 13 (модельный раствор № 1 и № 2, соответственно) сопровождается ростом эффективности извлечения микроколичеств цезия, а также ростом величины СОЕ. В модельном растворе № 2 (рН 13) происходит интенсификация процесса окисления, что хорошо видно по наклону кривых после достижения максимума. Стоит отметить, что растворение ионита, сопровождающееся окрашиванием раствора в желтый цвет, негативно сказывается как на селективности, так и на емкости ионообменной смолы.

Полученные результаты указывают на то, что образец ионита РФС-и-210-3/1 отличается большими значениями СОЕ, а также химической стабильностью, в особенности в сравнении с образцом РФС-и-210-1/1 как при извлечении макро-, так и микроколичеств цезия.

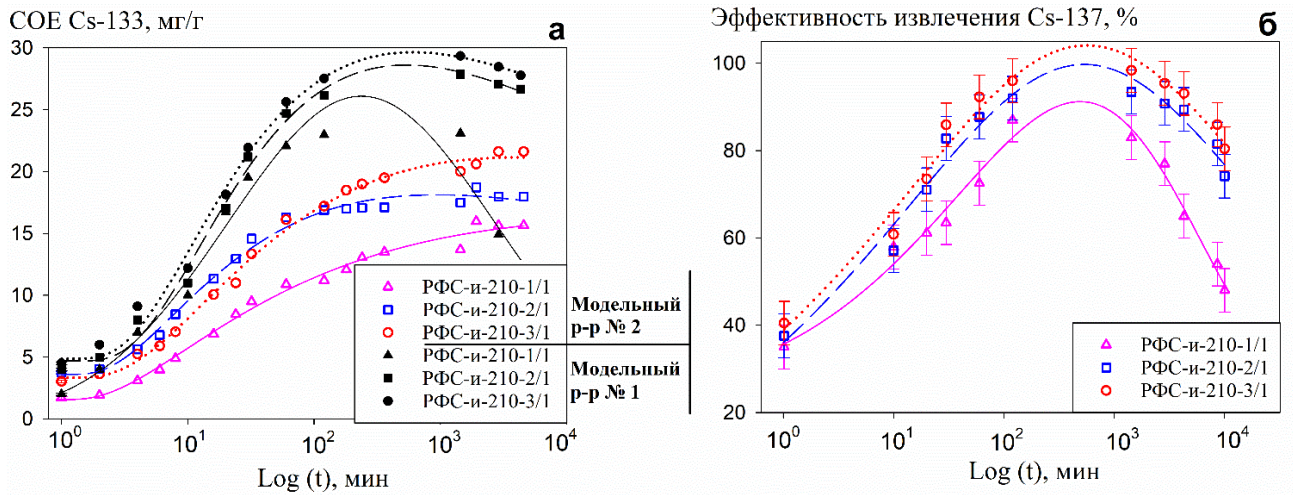


Рисунок 20 – Кинетические кривые сорбции, **а** – макроколичеств стабильного изотопа цезия из модельных растворов №1 – $\text{NaNO}_3 - 2,25 \text{ моль/дм}^3 / \text{NaOH} - 0,75 \text{ моль/дм}^3$ и №2 - $\text{NaOH} - 0,1 \text{ моль/дм}^3$; **б** – микроколичеств Cs-137 из модельного раствора $\text{NaNO}_3 - 2,25 \text{ моль/дм}^3 / \text{NaOH} - 0,75 \text{ моль/дм}^3$. соотношение $V/m = 1000$ мл/г, зернение 0,1-0,2 мм

Для определения лимитирующей стадии массопереноса использовали метод прерывания, детальное описание которого приведено в разделе 2 экспериментальной части. На рисунке 21 приведены кинетические кривые извлечения Cs-137 сорбентом РФС-и-210-3/1. Показано, что после возобновления контакта ионита с модельным раствором, эффективность извлечения в последующие 10 минут возрастает на 5 %, что свидетельствует о лимитирующей стадии адсорбционного процесса за счёт внутридиффузионного массопереноса (гелевая диффузия).

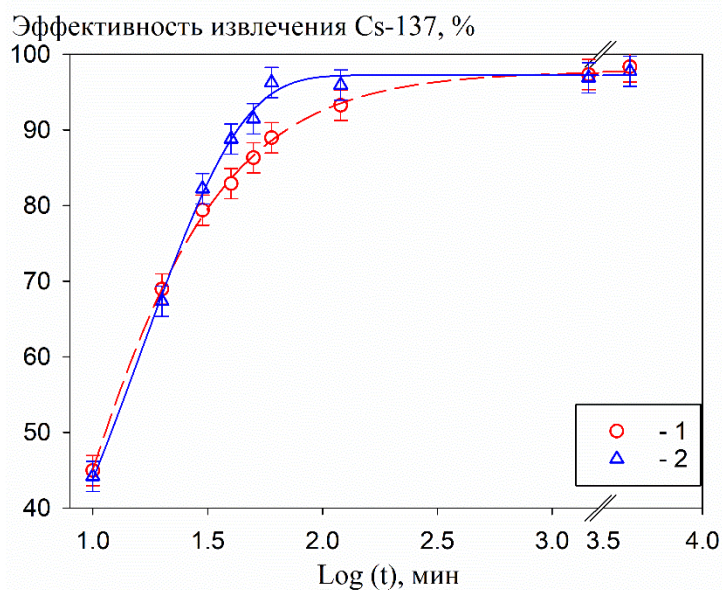


Рисунок 21 – Кинетические кривые сорбции Cs-137 на РФС-и-210-3/1, 1 – без прерывания, 2 – с прерыванием

Поскольку лимитирующей стадией адсорбционного процесса является гелевая диффузия, то для расчета скорости массопереноса внутри зерна смолы может быть использовано уравнение Бойда-Адамсона. В таблице 15 приведены значения эффективного коэффициента диффузии (D_i), времени полуобмена ($t_{1/2}$), максимальные значения СОЕ и коэффициента распределения на образцах ионитов, полученных при различном мольном соотношении Р/Ф. Стоит отметить, что максимальные значения СОЕ и K_p Cs-137 соответствуют экспериментальному максимуму на кинетической кривой извлечения (рисунок 20), а не реальному значению в условиях адсорбционного равновесия. Это связано с тем, что десорбция, обусловленная разрушением полимера, наступает раньше, чем достигается адсорбционное равновесие. Несмотря на такое условное допущение, использование кинетических кривых в неравновесных процессах позволяет проводить сравнение эффективности ионитов.

Образец РФС-и-210-3/1 характеризуется большим значением D_i и меньшими $t_{1/2}$ по сравнению с РФС-и-210-1/1, РФС-и-210-2/1, что свидетельствует о повышенной скорости массопереноса внутри объема полимера. Как было отмечено выше, данный эффект, вероятно, связан с образованием менее

упакованной, но сохраняющей высокую степень сшивки, трехмерной полимерной сетки, что облегчает массоперенос к обменным центрам ионита.

С повышением pH модельного раствора наблюдается увеличение значений D_i , что, вероятно, связано с усилением диссоциации функциональных –ОН групп.

Таблица 15 – Величины $t_{1/2}$, D_i , а также предельной адсорбции цезия из различных модельных растворов

№	Модельный раствор	Тип сорбента	R^2	D_i , см ² /мин	$t_{1/2}$, мин	СОЕ _(max) *, мг/г	K_p (max)**, см ³ /г
1	NaNO ₃ (2,25 моль/ дм ³), NaOH (0,75 моль/дм ³)	РФС-и-210-1/1	0,99	$3,93 \cdot 10^8$	211,0	22,6±4,0	$0,3 \cdot 10^4$
		РФС-и-210-2/1	0,99	$5,13 \cdot 10^8$	113,0	27,9±5,3	$0,8 \cdot 10^4$
		РФС-и-210-3/1	0,98	$9,36 \cdot 10^8$	72,0	31,9±4,0	$1,6 \cdot 10^4$
2	NaOH ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/ дм ³ , pH 9)	РФС-и-210-1/1	0,98	$1,83 \cdot 10^8$	369,7	16,0±2,7	н/о*****
		РФС-и-210-2/1	0,99	$2,05 \cdot 10^8$	328,7	18,6±2,7	н/о
		РФС-и-210-3/1	0,98	$2,05 \cdot 10^8$	328,6	21,2±1,3	н/о

* Значение СОЕ рассчитано путем определения точки максимума на кинетической кривой
 ** Значение K_p рассчитано путем определения точки максимума на кинетической кривой
 ***Раствор содержит макроколичество стабильного изотопа цезия (100 мг/дм³)
 **** Раствор содержит микроколичество Cs-137 (1000 Бк/см³)
 ***** Не определяли

Для количественной оценки разрушения материалов и скорости поступления органических веществ в модельный раствор в виде олигомеров в процессе непрерывного перемешивания ионитов с модельными щелочными растворами (NaNO₃ – 2,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³) периодически отбирали аликвоты раствора объёмом 1 мл с последующим определением органического углерода. Анализ проводили методом хроматного окисления с последующим спектрофотометрическим определением.

На рисунке 22 приведена диаграмма зависимости растворения РФ-смол от времени контакта с модельным раствором №1 (NaNO₃ – 2,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³). Согласно приведенным результатам, увеличение количества резорцина способствует повышению химическом стабильности в щелочных средах. Наблюдается двукратное снижение скорости растворения РФС-и-210-3/1 по сравнению с РФС-и-210-1/1.

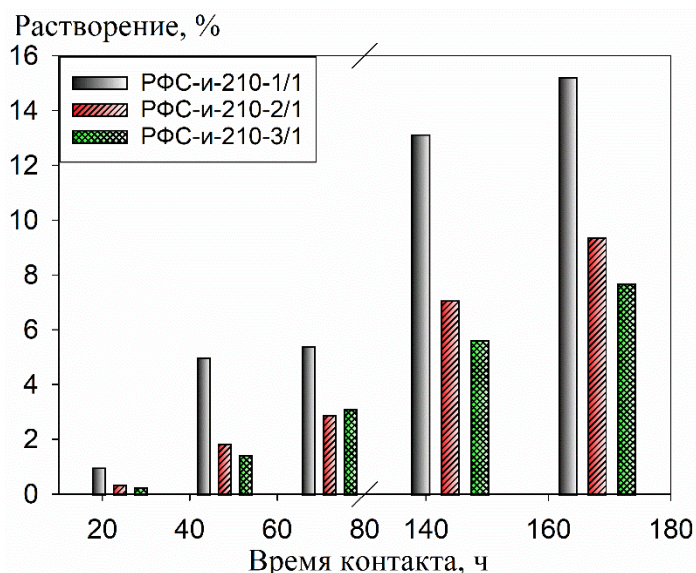


Рисунок 22 – Зависимость растворения РФ-смола от времени контакта с щелочным раствором

Таким образом, на основании полученных данных было установлено, что оптимальным соотношением резорцина и формальдегида является 3/1. Смола, полученная с данным соотношением реагентов, использовалась для дальнейших экспериментов.

На рисунке 23 показаны диаграммы изменения механической прочности РФС в зависимости от температуры отверждения и молярного отношения Р/Ф. С увеличением доли вносимого резорцина механическая прочность РФС увеличивается, на что указывает уменьшение значения степени истирания (рисунок 23а). Образец РФС-и-210-3/1 обладает наибольшей механической прочностью. Влияние температуры отверждения на механическую прочность оценивали с использованием образца РФС-и-3/1 (рисунок 23б). Как видно из рисунка, механическая прочность ионообменников увеличивается с повышением температуры отверждения до 210 °С. При температуре 250 °С уже начинается термоокислительная деструкция полимера, что отрицательно сказывается на механической прочности РФС.

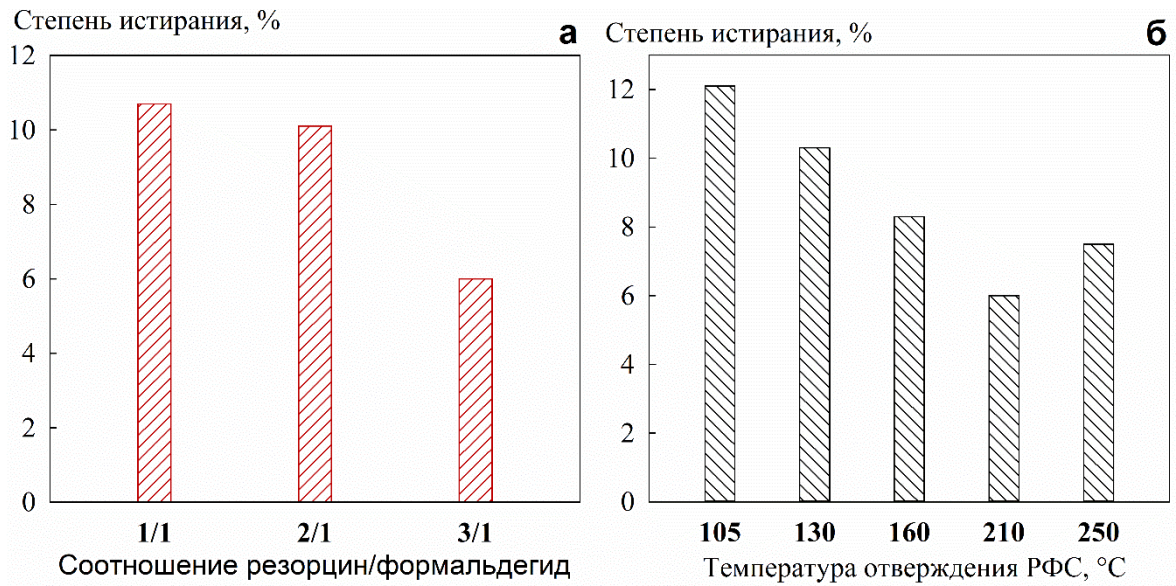


Рисунок 23 – Механическая прочность РФС в зависимости от: **а** – мольного соотношения резорцин/формальдегид, **б** – температуры отверждения (РФС-и-3/1)

3.3 Оценка селективности РФС-и-210-3/1

На рисунке 24 приведены кинетические кривые извлечения ионов Cs^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} образцом РФС-и-210-3/1 из монокомпонентных растворов, имеющих рН 9, в статических условиях. Показано, что РФС-и-210-3/1 способен извлекать как однозарядные, так и двухзарядные катионы из щелочных растворов.

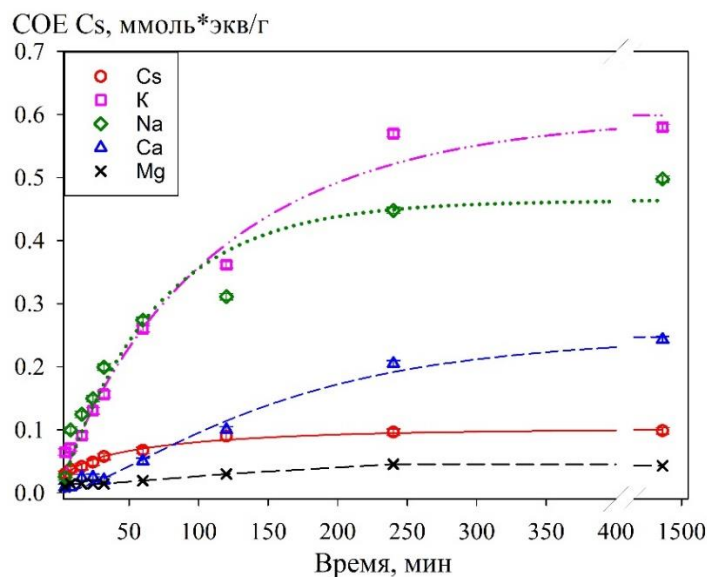


Рисунок 24 – Кинетические кривые сорбции катионов из монокомпонентных растворов при 30 °С и соотношении V/m – 1000 мл/г

Согласно рисунку 24, значения равновесной статической обменной емкости по отношению к изучаемым металлам возрастают в следующем ряду: $Mg^{2+} < Cs^+ \leq Ca^{2+} < Na^+ < K^+$. Расположение катионов щелочных металлов в данном ряду совпадает с уменьшением их ионных радиусов [179] (таблица 16), что свидетельствует об электростатической природе взаимодействия катионов с отрицательно заряженными обменными центрами. Согласно данному предположению, взаимодействие будет тем сильнее, чем выше плотность заряда, которая, в свою очередь, зависит от размера противоионов. Согласно этой же теории, значения СОЕ для двухзарядных катионов, с учетом их фактора эквивалентности, должны быть больше чем для однозарядных, однако этого не наблюдается. Причина такого расхождения заключается в повышенных значениях энергии гидратации для катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (таблица 16) в сравнении с щелочными металлами. Это может свидетельствовать о том, что в процессе перехода катиона из фазы раствора в фазу полимера происходит потеря гидратной оболочки. Адсорбция Mg^{2+} , имеющего ионный радиус, сопоставимый с Na^+ , но при этом втрое большую плотность заряда, становится энергетически невыгодной. Таким образом, способность РФ-смола поглощать катионы из монокомпонентного раствора определяется как электростатическим эффектом, так и теплотой гидратации.

Таблица 16 – Теплоты гидратации, ионные радиусы и рассчитанные значения СОЕ для извлекаемых катионов

Катион	Энергия гидратации, кДж/моль	Ионный радиус, нм	Плотность заряда, Кл/м ²	СОЕ, мэкв/г
Na ⁺	427,6	0,090	9,8	0,442
Ca ²⁺	1615,0	0,106	19,2	1,055
Mg ²⁺	1953,9	0,078	27,0	0,794
K ⁺	388,9	0,133	7,2	1,161
Cs ⁺	280,0	0,165	5,9	0,194

Приведённые в таблице 17 значения кинетических параметров ионного обмена, полученные путём обчёта кинетических кривых сорбции (рисунок 24), возрастают в ряду $Mg^{2+} < Ca^{2+} \leq Na^{+} < K^{+} < Cs^{+}$ и свидетельствуют о повышенной избирательности ионита к однозарядным катионам.

Таблица 17 – Параметры извлечения некоторых катионов из монокомпонентных растворов в статических условиях с помощью РФС-и-210-3/1

Катион	$D_i \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{мин}$	$t_{1/2}, \text{ мин}$	$t_{\text{max}}, \text{ мин}$
Cs^{+}	9,8	17,3	2880
K^{+}	6,34	29,2	2880
Na^{+}	5,02	33,6	2880
Ca^{2+}	4,7	35,6	2880
Mg^{2+}	0,8	211,0	2880

На рисунке 25 приведена диаграмма зависимости СОЕ от типа присутствующего в растворе катиона (рисунок 25а) и диаграмма значений коэффициентов селективности для различных пар ионов ($K_{Cs/M}$) (рисунок 25б). Наблюдается увеличение селективности к ионам Cs в присутствии пар ионов в ряду $Cs^{+}/K^{+} < Cs^{+}/Na^{+} < Cs^{+}/Ca^{2+} \leq Cs^{+}/Mg^{2+}$. Несмотря на данный факт, значения СОЕ Cs заметно снижаются при переходе к двухзарядным катионам Ca^{2+} и Mg^{2+} , что согласуется с результатами предыдущих экспериментов. Наибольшее негативное влияние на адсорбцию цезия оказывает калий, что связано с близостью их ионных радиусов.

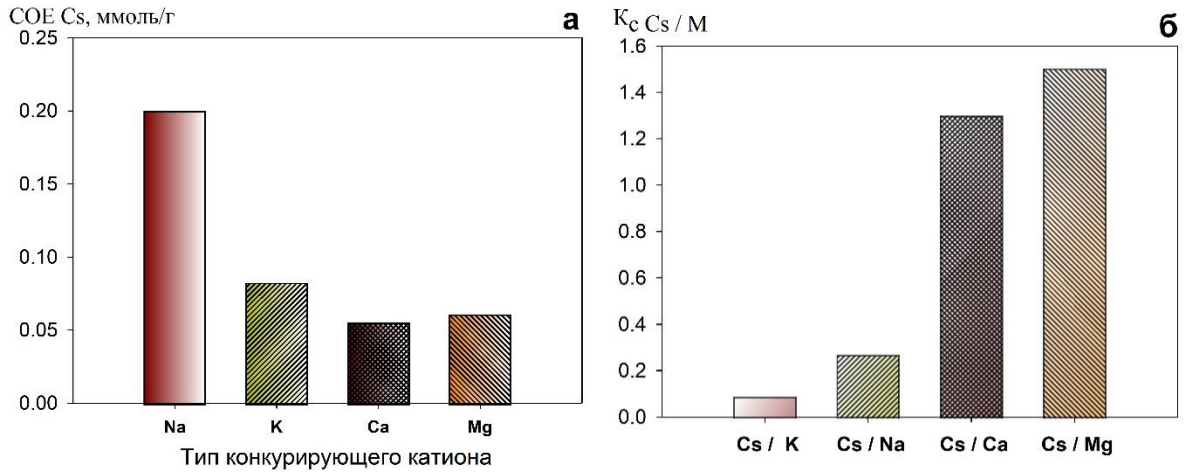


Рисунок 25 – Извлечение Cs-133 из бикомпонентных растворов: а – зависимость COE от типа катионов; б – K_c (Cs) в присутствии различных катионов, соотношении $V/m - 1000$ мл/г и зернении 0,1 - 0,2 мм

Очистка кубовых остатков выпарных аппаратов спецводоочистки АЭС представляет особую сложность ввиду того, что, помимо высокой концентрации ионов Na^+ и K^+ , имеется большое разнообразие комплексообразующих органических соединений, образующихся в результате дезактивации оборудования, что может сильно мешать извлечению Cs-137.

Оценку влияния органических комплексонов на сорбционные характеристики РФС-и-210-3/1 проводили в повторяющихся циклах сорбция-десорбция в статических условиях. Время сорбции и десорбции составило 24 часа. В качестве десорбирующего раствора использовали раствор HNO_3 концентрацией 0,5 моль/дм³. В таблице 18 приведены условные обозначения и характеристики модельных растворов, в которые предварительно вносили микроколичества радионуклида Cs-137. Модельный раствор №13 представляет собой имитат кубового остатка реактора ВВЭР с высоким содержанием боратов.

Таблица 18 – Условное обозначение и химический состав модельных растворов

Номер раствора	Концентрация, моль/дм ³				Металл (C=0,0005 моль/дм ³)	С (H_3BO_3), г/дм ³
	Na	OH ⁻	NO ₃ ⁻	Комплексон		
1н	3	0,75	2,25	-	-	-

2н	3	0,75	2,25	ЭДТА – 0,005	Ni	-
3н					Co	
4н					Cu	
5н					Cr	
6н				НТА – 0,005	Ni	
7н					Cu	
8н					Cr	
9н				ИДА – 0,005	Ni	
10н					Cu	
11н					Cr	
12н				С ₂ О ₄ ²⁻ – 0,005	Cu	
13н*				2	1	
* Имитат кубового остатка выпарных аппаратов АЭС с реакторами ВВЭР						

Всего в работе было проведено 4 повторяющихся цикла сорбции-десорбции, результаты изменения величины коэффициента распределения приведены на рисунке 26. Общей особенностью извлечения радионуклида в статических условиях является постепенное снижения величины K_p Cs-137 в четырех последовательных циклах сорбция-десорбция, связанное с постепенным разрушением РФС. Для модельного раствора №1н величина K_p Cs-137 за четыре цикла снижается на 40-45%.

В статических условиях не было выявлено заметного влияния органических комплексообразователей на адсорбционные характеристики РФС-и-210-3/1, эффективность извлечения радионуклида из растворов №1н-12н имеет сопоставимые значения (рисунок 26). Исключением является эксперимент с модельным раствором №13н, имитирующим кубовый остаток реактора ВВЭР. Средние значения K_p Cs-137 при использовании раствора №13н в среднем на 40-60% выше по сравнению с контрольным экспериментом (таблица 18 раствор №1н). Данное явление может быть объяснено повышением ионной силы раствора №13н и, как следствие, снижением растворения РФС с образованием олигомерных и мономерных продуктов. Второе объяснение заключается в

снижении величины рН модельного раствора, а также перехода части ионов Na^+ в комплексные соединения при протекании следующей реакции:



Это приводит к снижению концентрации свободных ионов Na^+ , оказывающих высокое конкурирующее действие на сорбцию Cs-137.

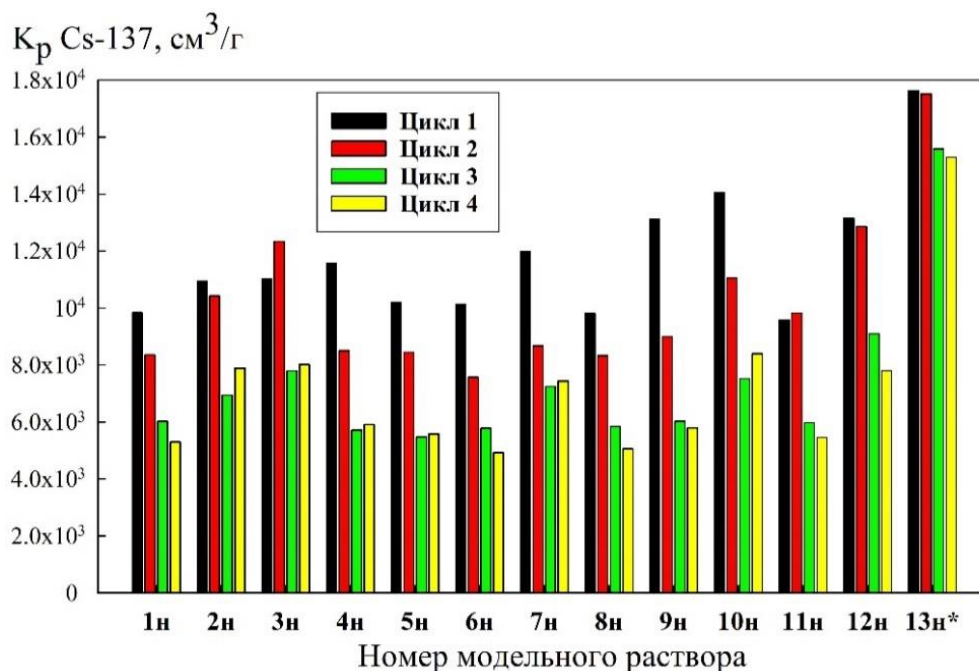


Рисунок 26 - Изменение K_p Cs-137 при использовании РФС-и-210-3/1 в циклах сорбция-десорбция в присутствии органических комплексонов, при соотношении V/m – 1000 мл/г и зернении 0,1 - 0,2 мм

На рисунке 27 приведена диаграмма зависимости величины десорбции Cs-137 от числа циклов сорбции-десорбции. Во всех случаях эффективность десорбции превышает 95 %, что говорит об отсутствии влияния органических комплексообразователей на кинетику массопереноса внутри зерна смолы.

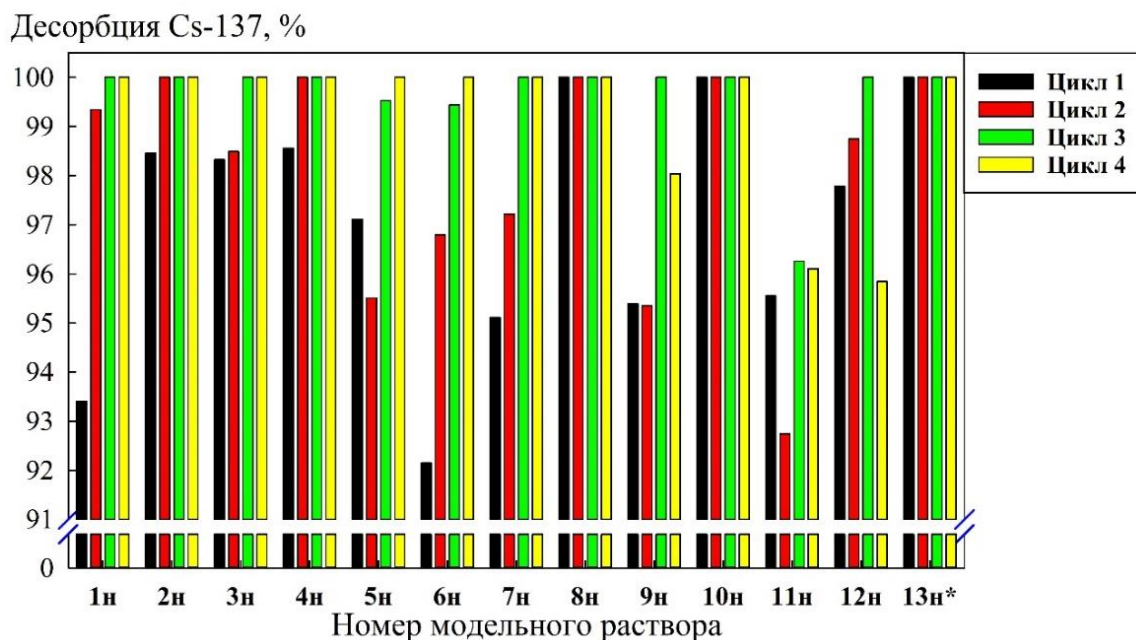


Рисунок 27 – Зависимость эффективности десорбции Cs-137 в статических условиях от числа циклов сорбция-десорбция.

На рисунке 28 приведены кривые сорбции и десорбции Cs-137 из дезактивирующего раствора состава $\text{NaNO}_3 - 2,25 \text{ моль/дм}^3$, $\text{NaOH} - 0,75 \text{ моль/дм}^3$ с использованием РФС-и-210-3/1 в динамических условиях. В качестве десорбирующего раствора использовали раствор HNO_3 концентрацией 1 моль/дм^3 . С увеличением числа сорбционных циклов эффективность извлечения Cs-137 из дезактивирующего раствора постепенно возрастает, что, вероятно, связано с постепенным выходом ионита на рабочий режим. Стоит отметить, что значительного разрушения смолы не наблюдалось ввиду того, что контакт РФС с модельным раствором в динамических условиях происходит ограниченное время и составляет 20 часов для каждого сорбционного цикла, в то время как процесс десорбции в статических условиях зафиксирован только через 48 часов (рисунок 20). Значение эффективности извлечения радионуклида из модельного раствора во всех шести сорбционных циклах превышает 98 %, что говорит о высокой эффективности ионита РФС-и-210-3/1.

Кривые десорбции, приведенные на рисунке 28б, свидетельствуют о том, что при пропускании 35 мл раствора $\text{HNO}_3 1 \text{ моль/дм}^3$ эффективность десорбции

превышает 95 % с 1 по 4 десорбционные циклы. В 5 и 6 циклах наблюдается постепенное накопление Cs-137 в матрице смолы, которое однако составляет 3,3% от всей сорбированной активности. Исходя из представленных данных, объем раствора HNO_3 1 моль/дм³ может быть снижен до 40 мл, что позволит уменьшить образование вторичных отходов. Вероятной причиной накопления Cs-137 на смоле является пониженная скорость диффузии на РФС-и-210-3/1, что также затрудняет процесс полной десорбции радионуклида из РФ-смол, согласно [148, 150].

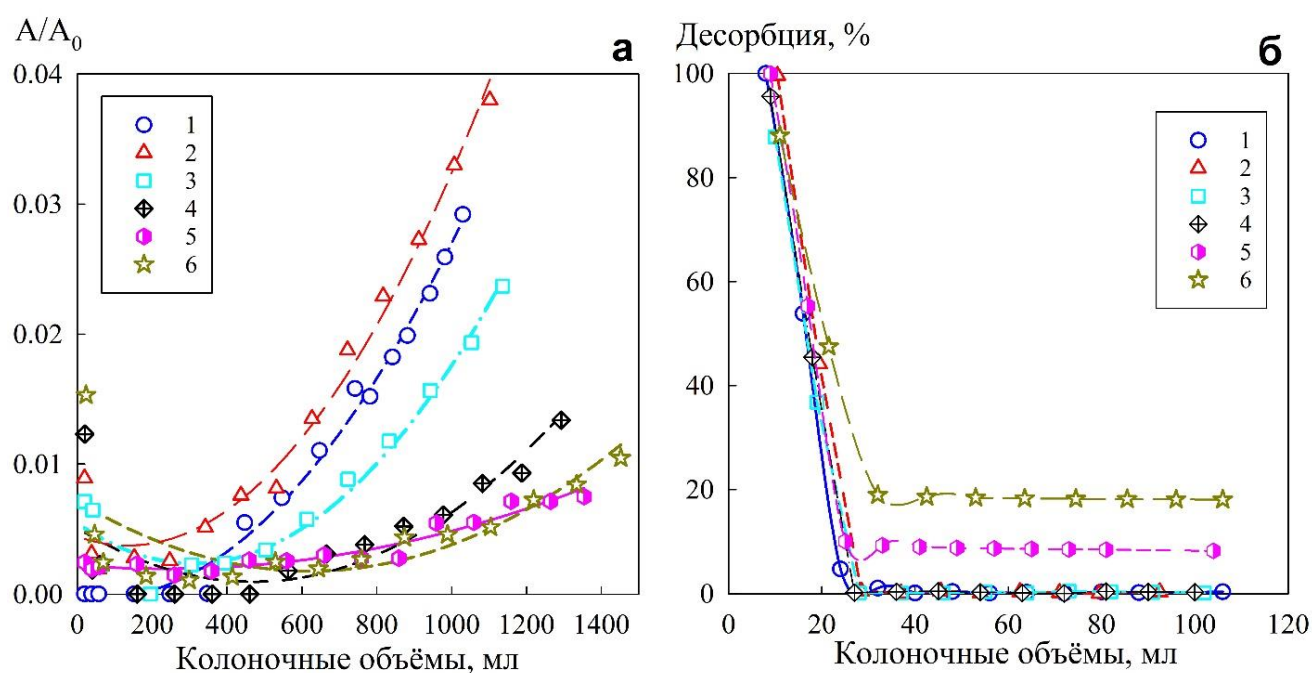


Рисунок 28 – Извлечение Cs-137 из щелочного раствора (NaNO_3 – 2,25 моль/дм³ / NaOH – 0,75 моль/дм³) в динамических условиях; а – выходные кривые сорбции, б – выходные кривые десорбции, 1-6 – номер сорбционного цикла, A_0 – исходная активность раствора (Бк/см³), A – активность фильтрата (Бк/см³)

Выводы к главе 3

В главе представлены результаты исследования зависимости сорбционно-селективных характеристик, а также химической устойчивости резорцинформальдегидных смол в щелочных средах от параметров синтеза РФ-

смола. Приведены результаты испытаний образцов РФС, показавших наилучшие характеристики в растворах, имитирующих проблемные ЖРО.

Показано, что при увеличении температуры отверждения полимерного геля РФС до 210 °С происходит увеличение степени сшивки полимерной сетки за счёт конденсации термически нестабильных кислородсодержащих групп в виде метилольных и оксидиметиленовых. Также в процессе отверждения смолы происходит удаление побочных продуктов реакции и остатков формальдегида. Установлено, что оптимальная температура отверждения РФС составляет 210 °С, последующее повышение температуры приводит к инициализации процесса термоокислительной деструкции, сопровождающегося окислением и разрушением ионита.

Установлено, что важным параметром синтеза РФС является исходное соотношение резорцина к формальдегиду. Результаты исследования сорбционных характеристик образцов, полученных с различным мольным соотношением резорцин/формальдегид, позволили определить, что увеличение количества вносимого резорцина до определенной степени способствует формированию более прочной полимерной сетки, что подтверждается результатами оценки механической прочности. Увеличение мольного соотношения резорцин/формальдегид, вероятно, способствует повышению доступности сорбционных центров за счёт образования дополнительных сложных мостиковых структур $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-$. РФ-смолы, полученные при мольном соотношении резорцин/формальдегид 1,8/2,2 (РФС-и-210-3/1) в сравнении с прототипом, имеют лучшие сорбционные характеристики и выгодно отличаются повышенной химической устойчивостью, что, вероятно, связано с отсутствием концевых метильных групп и заменой кислородсодержащих мостиковых групп на метиленовые.

РФС-смолы с мольным соотношением резорцин/формальдегид 1,8/2,2 и отверждённые при 210 °С (РФС-и-210-3/1) характеризуются повышенными кинетическими параметрами ионообменного процесса, а также селективностью, значения K_p Cs-137, полученные в щелочных средах в присутствии ионов Na^+ (3

моль/дм³), составляют $4 \cdot 10^5$ см³/г. Было показано, что органические комплексоны и ионы переходных металлов не оказывают заметного влияния на эффективность извлечения Cs. Результаты оценки эффективности извлечения Cs-137 в динамических условиях показали возможность многократного использования РФС-и-210-3/1 в повторяющихся циклах сорбция-десорбция.

Несмотря на высокие сорбционно-селективные характеристики синтезированных РФ-смола, было обнаружено, что лимитирующей стадией ионообменного процесса является массоперенос в объеме зерна полимера. По этой причине для повышения эффективности извлечения цезия в статических условиях необходимо увеличивать время экспозиции ионита с раствором или уменьшать скорость перколяции через неподвижный слой ионита в динамических условиях. Это неизбежно сопровождается усилением окисления ионитов, что негативно сказывается на стабильности смол и эффективности извлечения Cs-137 [180]. Повышение скорости ионного обмена позволит сократить время контакта ионита с очищаемым раствором и тем самым уменьшить степень деполимеризации. Одним из способов повышения кинетических характеристик ионообменного процесса является формирование пористой структуры у полимера с целью повышения доступности обменных центров за счет уменьшения эффекта гелевой диффузии.

ГЛАВА 4 ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРИСТЫХ РФС

Стадией, лимитирующей скорость ионообменного процесса при использовании РФС, является массоперенос ионов цезия в объеме полимерной сетки (см. раздел 3). Логично предположить, что формирование пористой структуры у ионитов позволит повысить скорость извлечения цезия из жидких сред (рисунок 29) и, как следствие, уменьшить длительность контакта смолы с очищаемым щелочным раствором.

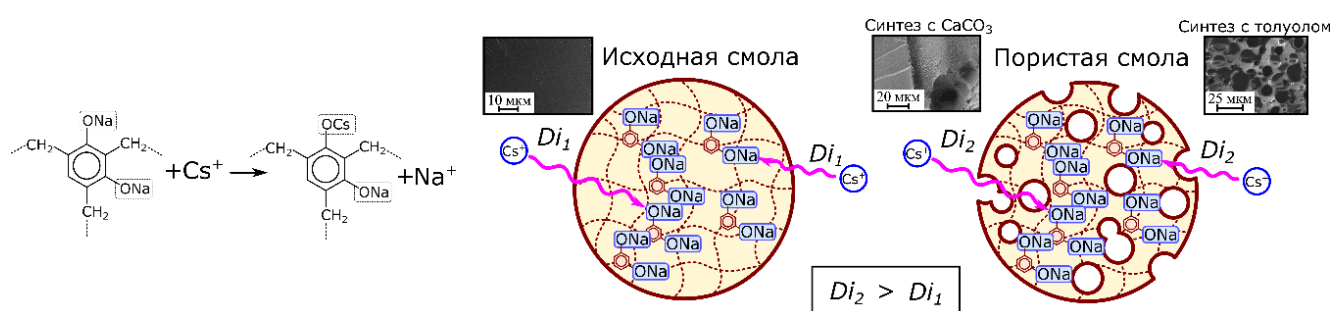


Рисунок 29 – Механизм ионного обмена на РФС и СЭМ-изображения непористой и пористых смол

4.1 Пористая РФС, полученная выщелачиванием неорганического наполнителя

Характеристики пористого ионита, полученного выщелачиванием CaCO_3 приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Характеристики пористых РФС, синтезированных с различным содержанием CaCO_3

Условное обозначение РФС	РФС-и-210-1/1 *	РФС-Са-10	РФС-Са-25
Количество вносимого* порошка CaCO_3 , мас%	0	10	25
Тип поверхности материала	Непористая	Пористая	
Мольные соотношения резорцин / формальдегид	0,6/2,2		

Объемные соотношения резорцин / формальдегид	1/1
Температура отверждения, °С	210 °С
* Относительно всей массы реакционной смеси	
**РФС-и-210-1/1 – использовался в качестве образца сравнения	

На рисунке 29 и 30 представлены СЭМ изображения ионитов, содержащих частицы CaCO_3 до промывки раствором HNO_3 .

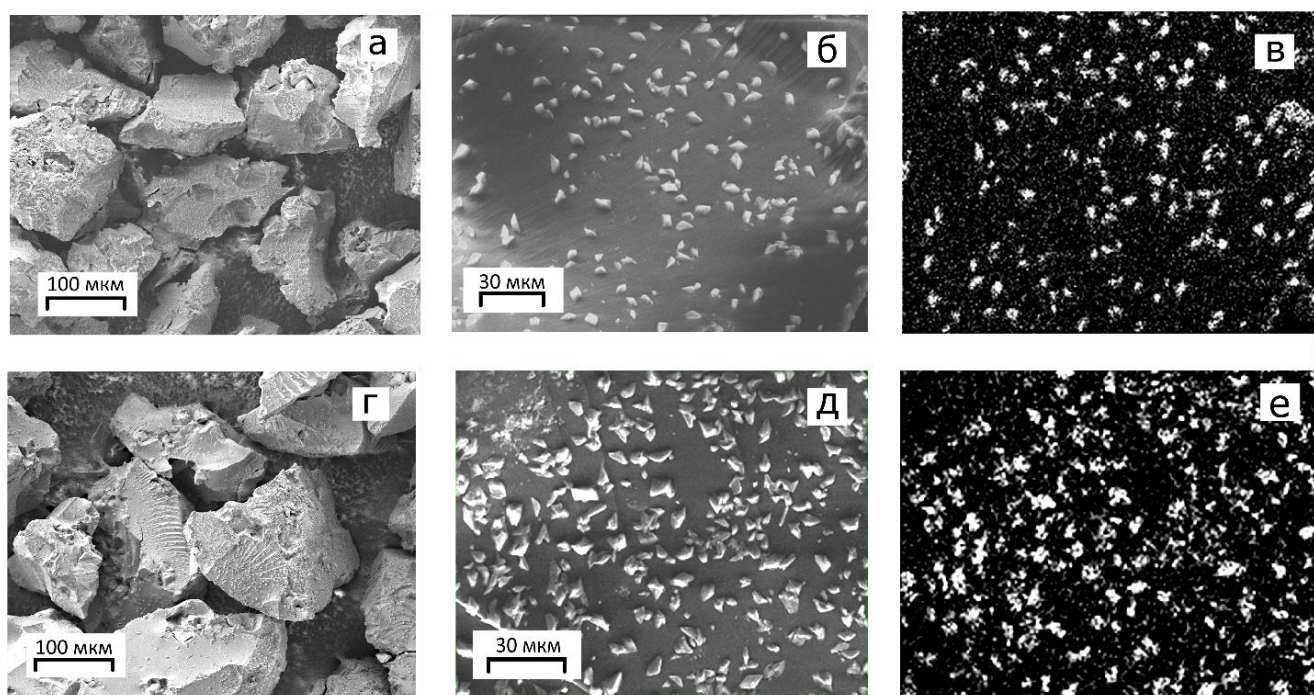


Рисунок 30 – СЭМ изображения поверхности РФС, содержащих частицы CaCO_3 : а, б - РФС-Са-10; г, д - РФС-Са-25 с различным увеличением (100 и 2000); в, е – изображения распределения кальция на поверхности РФС- Са-10 и РФС- Са-25, соответственно

Зерна образцов РФС-Са-10 и РФС-Са-25 характеризуются множественными дефектами в виде каверн, что может быть связано с нарушением структуры геля на этапе синтеза. Такие дефекты затем значительно увеличиваются при сушке и дальнейшем отверждении ионита. На изломе зерна образцов РФС-Са-10 и РФС-Са-25, не подверженных кислотной обработке раствором HNO_3 , видны частицы

CaCO_3 , что подтверждается ЭДС анализом. Плотность распределения частиц зависит от массовой доли вносимого порошка CaCO_3 .

Промывка смол раствором HNO_3 концентрацией 1 моль/дм³ сопровождается выделением газообразных продуктов в виде CO_2 при растворении CaCO_3 . Изображения поверхности смол, обработанных раствором кислоты, приведены на рисунке 31.

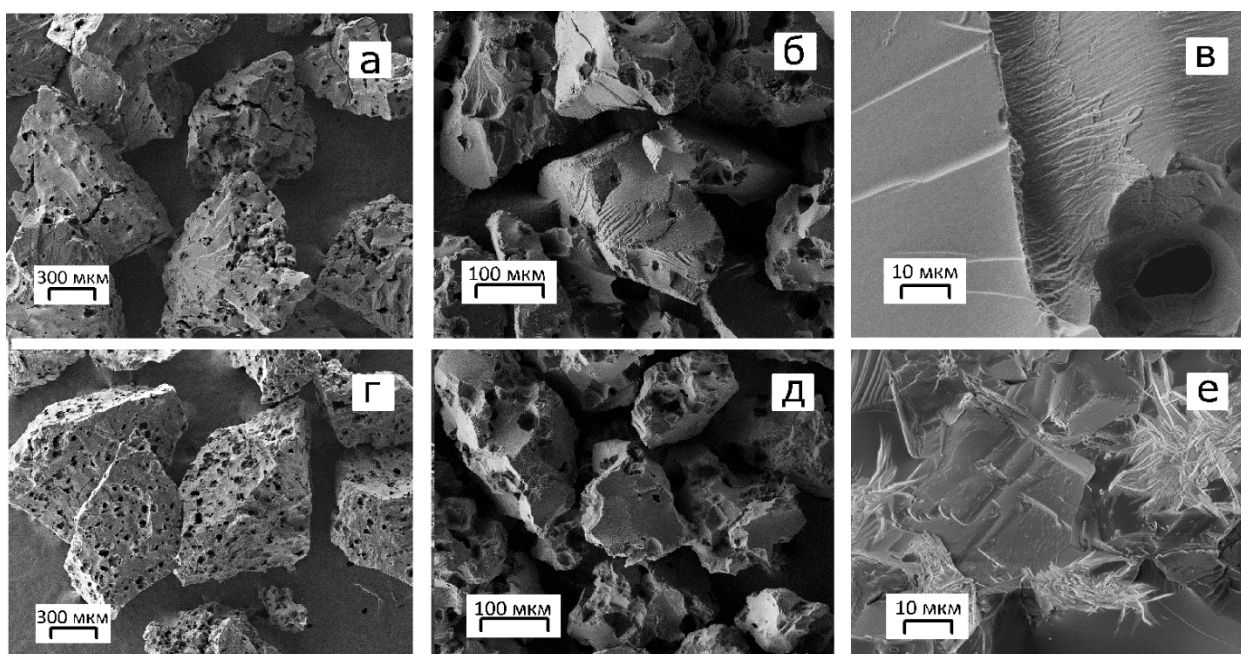


Рисунок 31 – СЭМ изображение поверхности смол после обработки 1М раствором HNO_3 : а, г – РФС-Са-10, РФС-Са-25, соответственно, зернение 0,2-0,5 мм; б, д – РФС-Са-10, РФС - Са-25 зернение 0,1-0,2 мм; в, е – РФС-Са-10, РФС-Са-25, зернение 0,1-0,2 мм

Можно отметить формирование выраженной пористой структуры с макропорами неправильной формы, которые образовались вследствие растворения CaCO_3 . Размер пор на поверхности зерен ионита варьируется в диапазоне от 10 до 30 нм. Визуально количество пор увеличивается с повышением массовой доли добавляемого порошка CaCO_3 с 10 мас% до 25 мас%. С увеличением вносимого порошка CaCO_3 средний размер пор заметно не

меняется, что может свидетельствовать о формировании пористой структуры только удалением наполнителя.

Вводимый на стадии синтеза карбонат кальция несколько изменяет структурные характеристики смол. Методом адсорбции криптона была определена удельная поверхность образцов. Результаты, приведенные в таблице 20, показывают, что с увеличением количества вносимого порошка CaCO_3 происходит заметный рост удельной поверхности, особенно в случае зернения 0,5-1,0 мм. Низкие значения удельной поверхности наряду с наблюдаемой по СЭМ изображениям пористостью свидетельствуют о преобладании макропор в материале.

Таблица 20 – Удельная поверхность образцов

Тип ионита	Удельная поверхность образцов ($\text{m}^2/\text{г}$) при различном зернении	
	0,1-0,2 мм	0,5-1,0 мм
РФС-и-210-1/1	0,056	0,011
РФС- Ca-10	0,079	0,044
РФС- Ca-25	0,100	0,046

В статических условиях была проведена оценка зависимости сорбционных характеристик образцов от способа их получения. Результаты в виде изотерм сорбции макроколичеств стабильного изотопа Cs-133 смолами РФС-Са-10 и РФС-Са-25 приведены на рисунке 32.

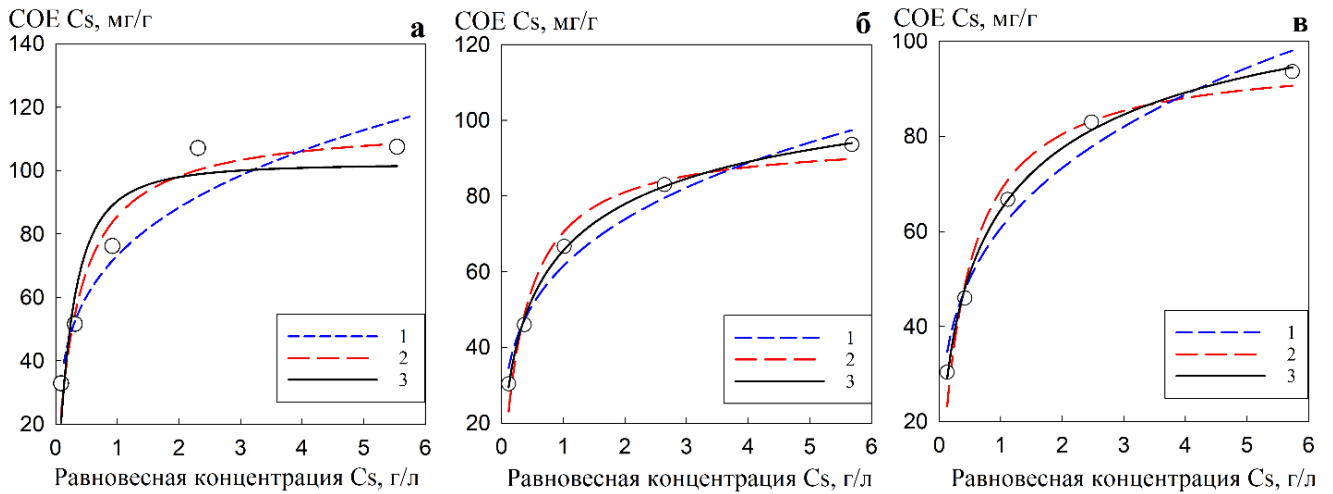


Рисунок 32 – Изотермы сорбции Cs, а – РФС-и-210-1/1, б – РФС-Са-10, в – РФС-Са-25 и аппроксимация экспериментальных значений, полученных в растворе с pH 8 и зернении ионита 0,1 - 0,2 мм, (○) 1 - уравнением Фрейндлиха, 2 - уравнением Ленгмюра, 3 – уравнением Сипса

В сравнении с пористыми смолами образец РФС-и-210-1/1 характеризуется большими величинами констант адсорбционного равновесия K_{SIPS} и K_f (таблица 21), что свидетельствует о несколько большем сродстве адсорбента к адсорбату. Рассчитанные с использованием уравнения Ленгмюра значения предельной адсорбции (G_{max}) составили 115, 95, 98 мг/г для РФС-и-210-1/1, РФС-Са-10 и РФС-Са-25 соответственно. Таким образом, синтез с $CaCO_3$ приводит к некоторому снижению сорбционной емкости ионитов в среднем на 15 %. Однако снижение сорбционной емкости смол не должно сказываться на эффективности извлечения микроколичеств Cs-137 ввиду того, что определяющей характеристикой будет являться селективность ионообменника.

Таблица 21 – Константы уравнений Сипса, Ленгмюра и Фрейндлиха, рассчитанные после аппроксимации экспериментальных данных

Уравнение	Параметр	РФС-и-210-1/1	РФС-Са-10	РФС-Са-25
Сипса	G_{max} , мг/г	102,0±8,5	124,5±11,0	124,0±14,0
	K_{SIPS}	1,25±0,35	1,12±0,24	1,09±0,30
	m	0,42±0,06	0,59±0,06	0,62±0,09
	R^2	0,95	0,96	0,96

Ленгмюра	G_{\max}	105,0±8,0	95,5±5,5	97,5±5,5
	K_l	2,9±0,9	2,8±0,6	2,4±0,5
	R^2	0,98	0,98	0,98
Фрейндлиха	K_f	0,75±0,01	0,62±0,01	0,60±0,01
	m	0,26±0,05	0,28±0,03	0,28±0,03
	R^2	0,92	0,91	0,91

Ввиду того, что изотермы сорбции характеризуют сорбционные свойства ионитов при равновесных условиях, оценку сорбционно-селективных характеристик смол, их химическую стабильность в модельном растворе, а также параметры кинетики поглощения радионуклида исследовали в статических условиях. На рисунке 33 приведены кинетические кривые адсорбции Cs-137, полученные для трёх сорбционных циклов с использованием смол РФС-и-210-1/1, РФС-Са-10 и РФС-Са-25. Десорбцию Cs-137 после каждого цикла адсорбции осуществляли раствором HNO_3 концентрацией 1 моль/дм³ объемом 100 мл.

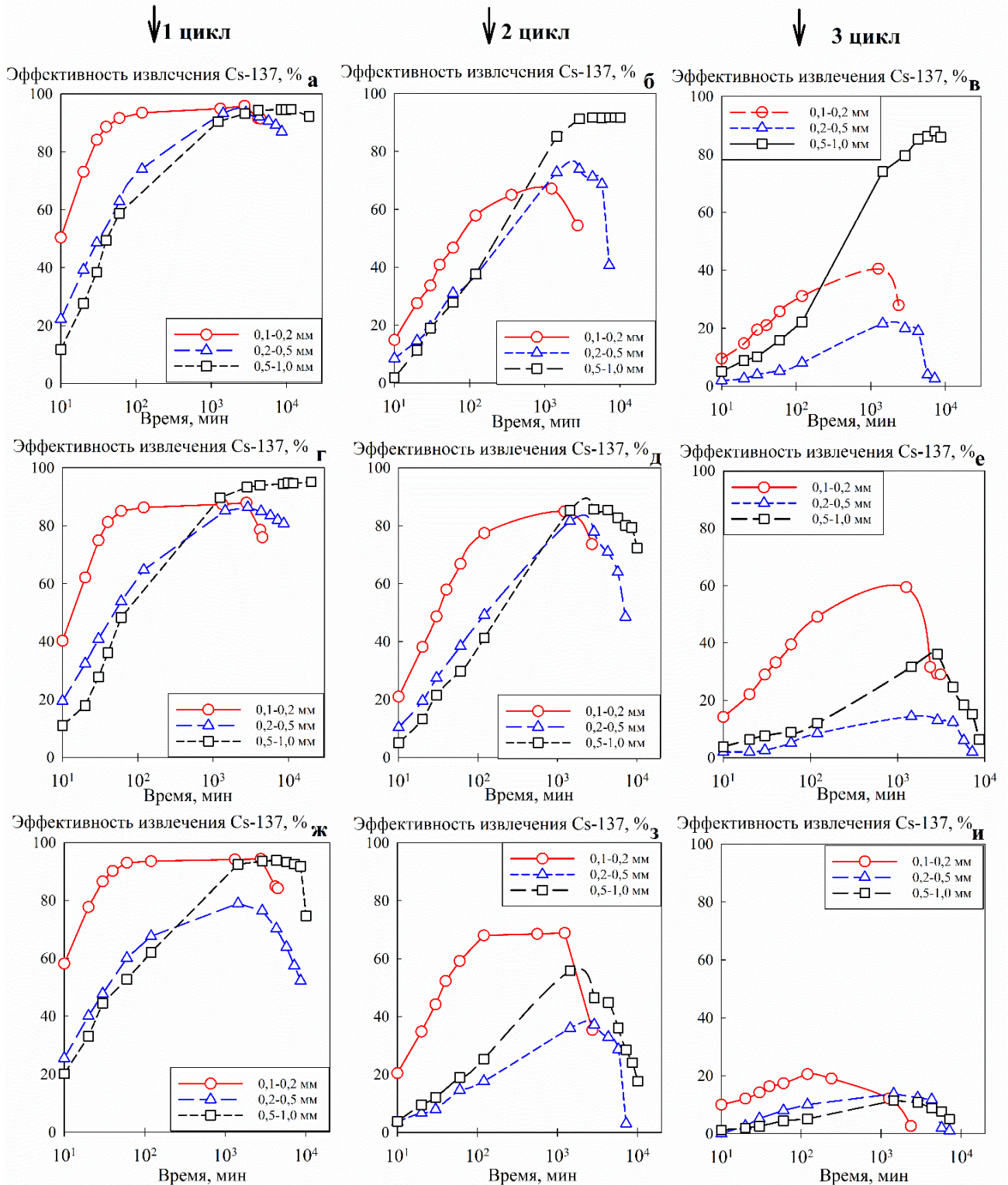


Рисунок 33 – Кинетические кривые сорбции Cs-137 в первом цикле, пористыми ионитами с различным зернением: а, б, в – РФС-и-210-1/1, 1-й, 2-й, 3-й сорбционные циклы, соответственно, в, г, д – то же для РФС-Са-10, ж, з, и – то же для РФС-Са-25, из модельного раствора $\text{NaNO}_3 - 2,25 \text{ моль/дм}^3$, $\text{NaOH} - 0,75 \text{ моль/дм}^3$, $V/m - 1000 \text{ мл/г}$

Наблюдается общая тенденция к повышению устойчивости смол с увеличением зернения, обусловленная снижением скорости растворения полимеров, о чем свидетельствуют значения t_{max} (таблица 22). Несмотря на это, в первом цикле РФС-Са-10 и РФС-Са-25 зернением 0,1-0,2 и 0,2-0,5 мм характеризуются повышенными величинами K_p Cs-137 по сравнению с исходной смолой, вопреки близким значениям D_i . Данное явление может быть объяснено большей доступностью сорбционных центров, расположенных в объеме зерна ионита, которыми, вероятно, являются участки полимерной сетки с высокой степенью сшивки. При этом вне зависимости от размера зерна во втором и третьем сорбционных циклах происходит постепенное разрушение ионитов, что негативно отражается на их сорбционных характеристиках и делает практически невозможным их дальнейшее применение.

Выявленные различия в характеристиках пористых образцов исследуемых смол хорошо соотносятся с характером изменения их устойчивости. Повышение площади поверхности зерна у РФС-Са-10 и РФС-Са-25 приводит к снижению их химической устойчивости в щелочных средах. Наименьшей стабильностью обладает смола РФС-Са-25, которая характеризуется низкими значениями времени достижения предельной сорбции (t_{max}), а также K_p Cs-137 во втором и третьем циклах.

С увеличением числа сорбционных циклов происходит снижение кинетических параметров ионообменного процесса – падение величины коэффициента гелевой диффузии, а также увеличение времени полуобмена, что свидетельствует о потере способности смол селективно связывать Cs.

На основании результатов извлечения Cs-137 в статических условиях можно заключить, что смолы с зернением 0,1-0,2 мм могут быть непригодны для использования в сильнощелочных средах ввиду низкой химической стабильности, даже несмотря на высокие значения K_p Cs-137, полученные в первом цикле.

Общим недостатком пористых РФ-смол является резкое снижение значений K_p Cs-137 во втором и третьем сорбционном цикле, что делает практически невозможным их дальнейшее применение. Кроме того, в процессе деструкции

смола происходит снижение коэффициентов внутренней диффузии и повышение времени полубмена, что, вероятно, обусловлено разрушением сорбционных центров смолы, способных селективно связывать Cs-137. Кроме того, на основании результатов извлечения Cs-137 в статических условиях можно заключить, что смолы с зернением 0,1-0,2 мм могут оказаться непригодными для использования в сильнощелочных средах из-за низкой химической стабильности даже несмотря на высокие значения K_p Cs-137, полученные в первом цикле.

Таблица 22 – Сорбционно-селективные характеристики пористых РФ-смола в статических условиях

Цикл*	Параметры	РФС-и-210-1/1			РФС-Са-10			РФС-Са-25		
		Размер зерна, мм			Размер зерна, мм			Размер зерна, мм		
		0,1-0,2	0,2-0,5	0,5-1,0	0,1-0,2	0,2-0,5	0,5-1,0	0,1-0,2	0,2-0,5	0,5-1,0
1	$t_{\max} \cdot 10^3$, мин	2,8	2,9	20,0	2,8	2,9	11,5	2,8	1,4	4,2
	$K_p \cdot 10^{-3}$, см ³ /Г	7,3	6,3	19,6	23,0	14,0	18,0	16,5	3,7	15,2
	$D \cdot 10^7$, см ² /мин	3,1	2,4	8,8	2,6	2,8	15,2	3,4	3,7	16,8
	$\tau_{0,5}$, мин	5	37	47	6	23	27	5	25	28
	R^{2**}	0,99	0,99	0,98	0,97	0,99	0,99	0,98	0,98	0,99
2	$t_{\max} \cdot 10^3$, мин	1,2	2,9	8,6	1,2	1,4	2,9	1,2	1,4	1,4
	$K_p \cdot 10^{-3}$, см ³ /Г	2,0	2,8	11,0	5,7	4,4	6,0	2,2	0,6	1,3
	$D \cdot 10^7$, см ² /мин	0,76	0,84	2,4	1,15	0,53	2,3	1,6	0,7	3,0
	$\tau_{0,5}$, мин	22	110	799	17	174	185	9	123	141
	R^{2**}	0,99	0,98	0,99	0,99	0,91	0,99	0,99	0,98	0,99
3	$t_{\max} \cdot 10^3$, мин	1,2	1,4	7,2	1,2	1,4	2,9	0,1	1,4	1,4
	$K_p \cdot 10^{-3}$, см ³ /Г	0,7	0,3	7,3	0,2	0,2	0,6	0,3	0,2	0,1
	$D \cdot 10^7$, см ² /мин	0,5	0,2	0,7	0,6	0,2	1,3	1,3	0,2	2,9
	$\tau_{0,5}$, мин	36	492	492	27	591	328	12	591	492
	R^{2**}	0,99	0,95	0,99	0,99	0,94	0,98	0,98	0,97	0,96

* Номер сорбционного цикла
** Значение коэффициента корреляции линейной зависимости $Vt=f(\tau)$

Изучены сорбционные свойства пористых смол в динамических условиях, результаты экспериментов приведены на рисунке 34, в виде кривых зависимости коэффициента очистки (K_{oc}) от скорости пропускания раствора-имитатора ЖРО (модельный раствор $\text{NaNO}_3 - 2,25$ моль/дм³, $\text{NaOH} - 0,75$ моль/дм³).

Как видно из рисунка 34 смолы РФС-и-210-1/1 и РФС-Са-10 стабильны в динамических условиях в отличие от РФС-Са-25, на которой получены наименьшие значения $K_{оч}$ Cs-137. При снижении скорости перколяции модельного раствора происходит логичный рост $K_{оч}$ Cs-137 в несколько раз. Хорошо видно, что со снижением скорости перколяции модельного раствора значение $K_{оч}$ Cs-137 на РФС-Са-10 возрастает быстрее в сравнении с РФС-и-210-1/1. Это позволяет сделать вывод, что пористые иониты более предпочтительны для очистки ЖРО в динамических условиях.

Наблюдаемое различие свойств ионитов, в частности, заметное разрушение РФС-Са-10 в статических условиях, при больших значениях коэффициента очистки в сравнении с РФС-и-210-1/1, объясняется различным временем контакта смолы с модельным раствором. В динамических условиях время длительности взаимодействия ионита с очищаемым раствором не превышает несколько часов, что ограничивает окисление полимера.

В целом, пористый ионит РФС-Са-10 более предпочтителен для быстрого извлечения Cs-137 из щелочных сред в динамических условиях при высоких линейных скоростях пропускания раствора в сравнении с непористыми ионитами.

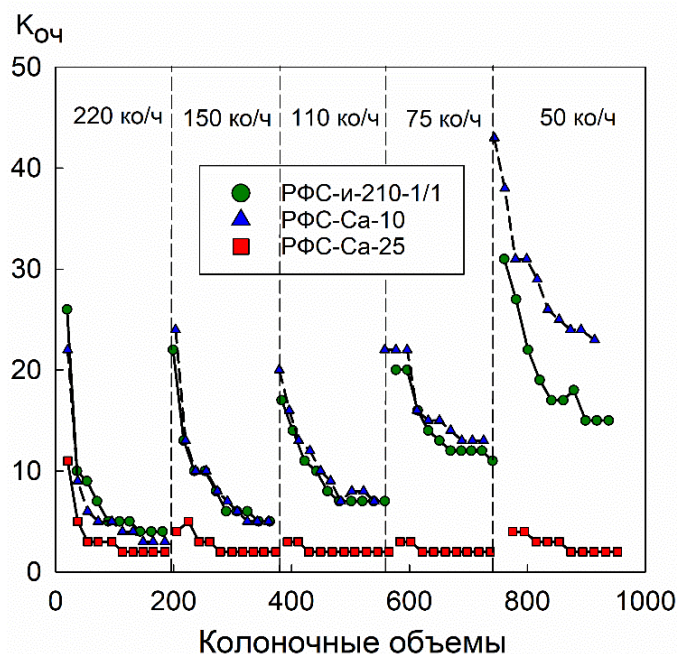


Рисунок 34 – Зависимость $K_{оч}$ от скорости пропускания модельного раствора состава: NaNO_3 – 2,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³

На рисунке 35 приведены результаты извлечения микроколичеств Cs-137 в динамических условиях на протяжении трёх циклов сорбции-десорбции. Главной особенностью извлечения Cs-137 в динамических условиях является постепенное увеличение значений коэффициента очистки при увеличении числа циклов, что связано с выходом ионитов на рабочий режим. Дело в том, что в отличие от сорбции в статических условиях (рисунок 33), где длительность контакта смолы с раствором превышает 1000 мин, в динамических условиях это время составляет 350 минут для каждого сорбционного цикла. Во всех трех циклах на образце РФС-Са-10 получены наибольшие значения $K_{оч}$ Cs-137, что связано с большей скоростью ионообменного процесса. На образцах РФС-Са-25 и РФС-и-210-3/1 во втором и третьем сорбционных циклах были получены сопоставимые значения $K_{оч}$ Cs-137. Данный факт можно объяснить повышенной скоростью растворения смолы РФС-Са-25 за счёт высокой площади поверхности зерна, что ограничивает ее использование для очистки высокощелочных жидких сред.

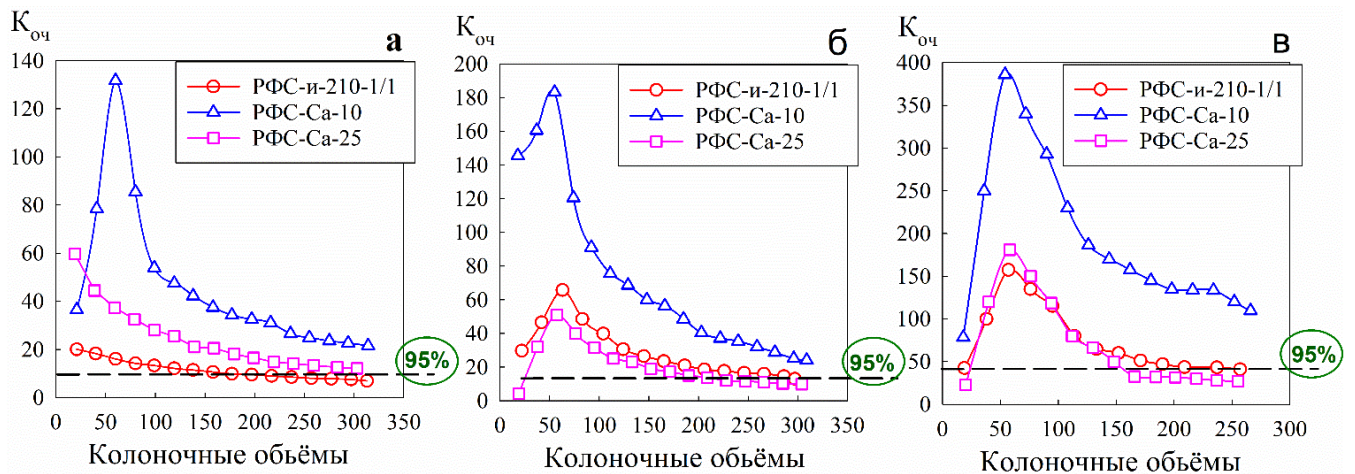


Рисунок 35 – Извлечение Cs-137 из модельного раствора ($\text{NaNO}_3 - 2,25 \text{ моль/дм}^3$, $\text{NaOH} - 0,75 \text{ моль/дм}^3$) в динамических условиях; а, б, в – первый, второй и третий сорбционные циклы, соответственно, зернение – 0,2-0,5 мм, скорость перколяции раствора – 50 к.о./ч.

На рисунке 36 приведены выходные кривые десорбции Cs-137, которая не зависит от типа РФС. В трех циклах эффективность десорбции Cs-137 раствором HNO₃ концентрацией 1 моль/дм³ для всех образцов оказалась сопоставимой и превысила 95 %. Стоит отметить, что после первого сорбционного цикла, когда сохраняется высокое сродство ионитов к Cs-137, на смолах остается 1,5–3,0 % радионуклида, несмываемого даже после пропускания 160 колоночных объемов раствора HNO₃. Во втором и третьем циклах, когда вследствие частичного растворения смолы снижается сродство к Cs-137, происходит более полная десорбция радионуклида (более 99 %). Количество несмываемой активности на смолах не превысило 1 % от всей суммарной активности, поглощенной в трех сорбционных циклах.

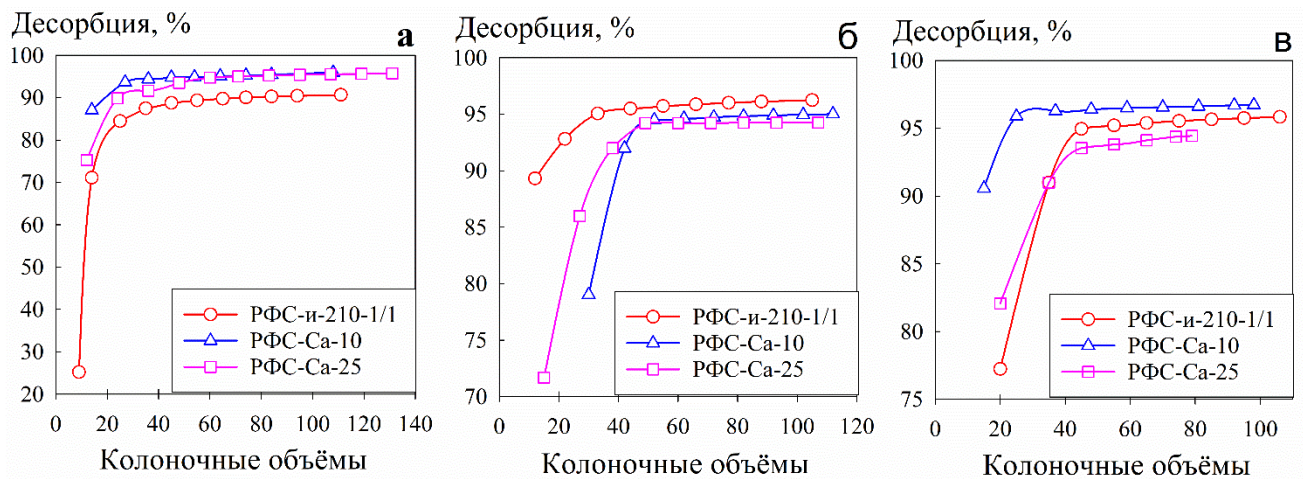


Рисунок 36 – Выходные кривые десорбции Cs-137; а, б, в – первый, второй, третий сорбционные циклы, соответственно

Таким образом, показано, что внесение CaCO₃ с последующим его удалением для формирования пористой структуры, обеспечивает высокую скорость ионного обмена по сравнению с образцом, синтезированным без наполнителя. Оптимальное количество вносимого CaCO₃ составляет 10 % (РФС-Са-10), при превышении которого интенсифицируются процессы растворения, вследствие увеличения поверхности зерна ионита.

4.2 Пористая РФС, полученная методом полимеризации реакционной дисперсионной среды

Альтернативным методом получения пористых образцов РФ-смола является метод полимеризации реакционной дисперсионной среды, в качестве эмульсии был использован толуол. В таблице 23 указаны условные обозначения, а также характеристики полученных смол.

Таблица 23 – Характеристики РФС синтезированных с различным содержанием толуола

Условное обозначение РФС	РФС-и-210-1/1 *	РФС-Т-25	РФС-Т-50	РФС-Т-65
Количество вносимого толуола*, мас%	0	25	50	65
Тип поверхности материала	Непористая	Пористая		
Мольные соотношения резорцин / формальдегид	0,6/2,2			
Объёмные соотношения резорцин / формальдегид	1/1			
Температура отверждения, °С	210°С			
* Относительно всей массы реакционной смеси				
**РФС-и-210-1/1 – использовался в качестве образца сравнения				

На рисунке 37 приведены СЭМ-изображения поверхности пористых смол в Н⁺-форме, характерной особенностью которых является изменение морфологии поверхности при увеличении количества толуола, вносимого в процессе синтеза. Образец РФС-Т-25 представляет собой плотную матрицу полимера с наличием пор правильной овальной формы со средним диаметром 12-18 мкм. Образцы РФС-Т-50 и РФС-Т-65 имеют выраженную «пенноподобную» структуру с овальной или неправильной формой пор, однако высокая механическая прочность смол при этом сохраняется. Диаметр пор составляет 12-35 мкм и 35-42 мкм для РФС-Т-50 и РФС-Т-65, соответственно.

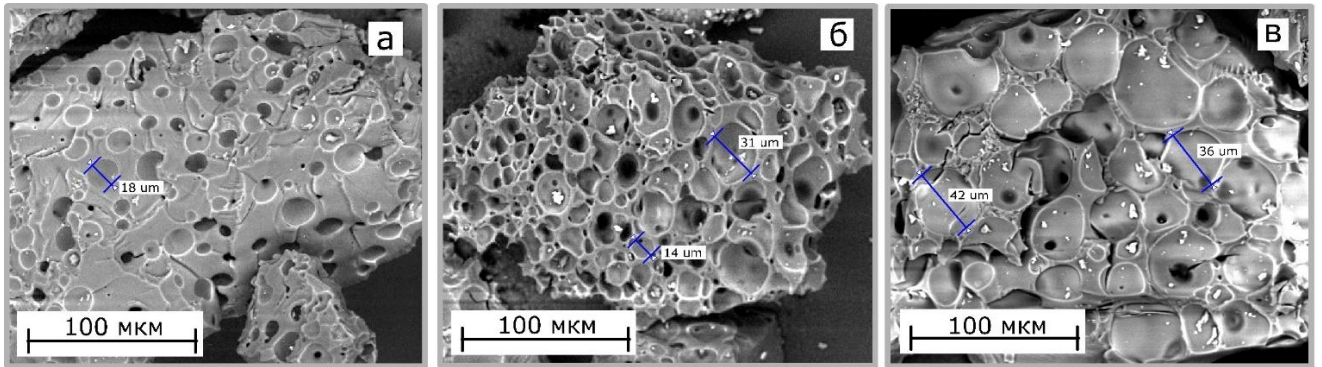


Рисунок 37 – СЭМ-изображения пористых РФС, а – РФС-Т-25, б – РФС-Т-50, в – РФС-Т-65, с увеличением в 200, 1000 и 2500 раз, соответственно

На рисунке 38 приведены изотермы сорбции, которые заметно различаются. Согласно работе [181], изотерма сорбции, полученная для РФС-и-210-1/1, может быть отнесена к L-типу, РФС-Т-35, РФС-Т-50 – Н-типу, РФС-Т-65 – Н- или S-типу. Данные формы изотерм свидетельствует о высоком сродстве всех ионитов к ионам Cs^+ в щелочной среде, а также наличии высокой предельной емкости у пористых ионитов.

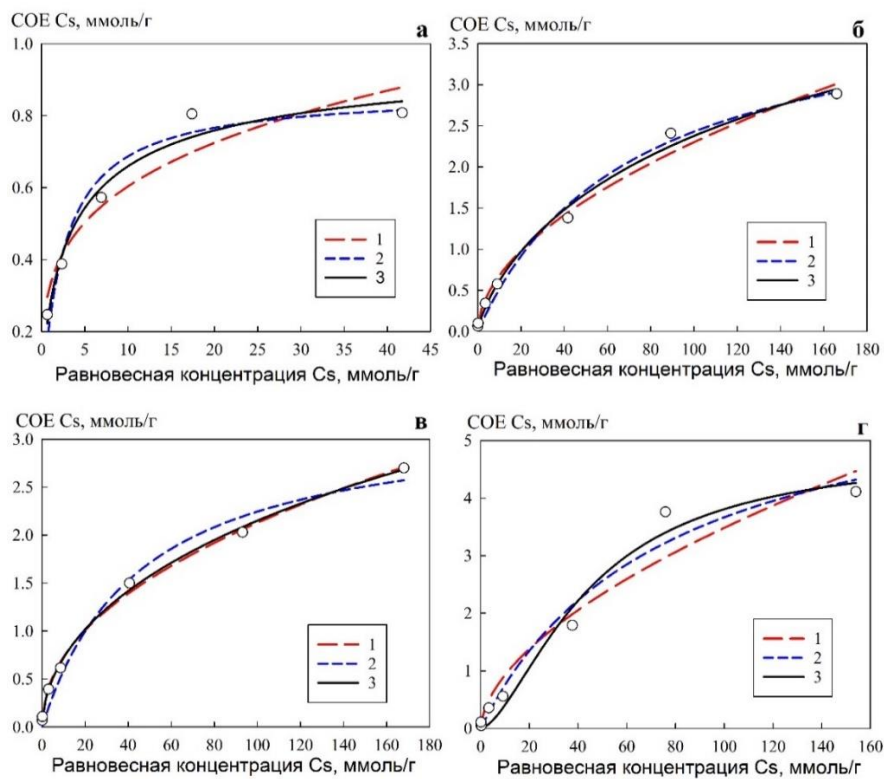


Рисунок 38 – изотермы сорбции, а – РФС-и-210-1/1, б – РФС-Т-25, в – РФС-Т-50, г – РФС-Т-65 и аппроксимация экспериментальных значений, полученных в растворе с рН-8 и зернении ионита 0,1 - 0,2 мм, (○) 1 - уравнением Фрейндлиха, 2 - уравнением Ленгмюра, 3 – уравнением Сипса.

В сравнении с пористыми смолами образец РФС-и-210-1/1 характеризуется повышенными величинами констант адсорбционного равновесия K_l и K_f , что свидетельствует о большем сродстве адсорбента и адсорбата (таблица 24). Рассчитанные величины предельной адсорбции G_{max} для пористых смол в среднем в 3-5 превосходят значение, полученное для РФС-и-210-1/1, что свидетельствует о повышенной сорбционной емкости, вследствие большей доступности сорбционных центров. Для оценки G_{max} в данной работе использованы результаты, полученные с применением уравнения Ленгмюра, по причине того, что аналогичные величины, рассчитанные по уравнению Сипса, имеют высокие значения абсолютной погрешности. Показатель неоднородности m для смол РФС-и-210-1/1, РФС-Т-25, РФС-Т-50, рассчитанный по уравнениям Фрейндлиха и Сипса имеет сопоставимые значения, за исключением РФС-Т-65. Образец РФС-Т-65 характеризуется значением $m > 1$, что свидетельствует о снижении интенсивности сорбционного процесса вследствие растворения полимера, причиной которого является высокая удельная поверхность зерна ионита.

Таблица 24 – Константы уравнений Сипса, Ленгмюра и Фрейндлиха, рассчитанные аппроксимацией экспериментальных данных

Уравнение	Параметры	РФС-и-210-1/1	РФС-Т-25	РФС-Т-50	РФС-Т-65
Сипса	G_{max} , ммоль/г	0,99±0,22	6,03±2,78	12,2±10,2	4,84±0,95
	K_{SIPS}	0,25±0,02	0,005±0,0006	0,005±0,0001	0,002±0,0004
	m	0,70±0,26	0,75±0,15	0,53±0,06	1,06±0,14
	R^2	0,97	0,99	0,99	0,99
Ленгмюра	G_{max}	0,86±0,06	4,15±0,41	3,26±0,31	6,45±1,29
	K_l	0,38±0,10	0,011±0,003	0,021±0,006	0,013±0,005
	R^2	0,95	0,99	0,98	0,96
Фрейндлиха	K_f	0,32±0,05	0,19±0,04	0,25±0,02	0,24±0,13
	m	0,26±0,05	0,53±0,04	0,45±0,01	1,73±0,36
	R^2	0,91	0,98	0,99	0,94

На рисунке 39 приведены кинетические кривые извлечения Cs-137 из модельного раствора ($NaNO_3$ – 2,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³) в полулогарифмических координатах. Кинетические кривые указывают на то, что на начальных участках кинетических кривых (10-120 мин) ионообменный процесс

на пористых ионитах протекает с большей скоростью по сравнению с РФС-и-210-1/1. Однако на РФС-Т-65, после 48 часов непрерывного контакта с модельным раствором, следует отметить заметное снижение величины эффективности извлечения, связанное с окислением, что подтверждается усиливающимся со временем окрашиванием раствора в желто-коричневый цвет.

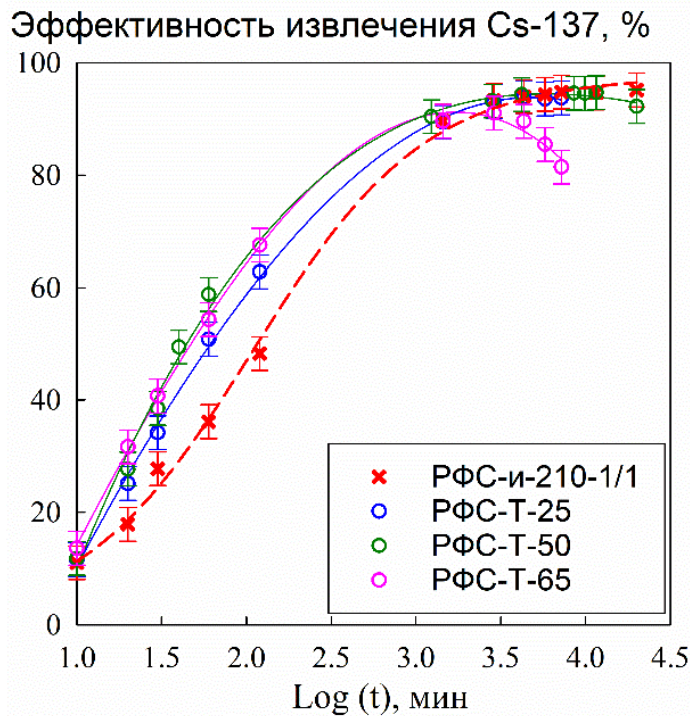


Рисунок 39 - Кинетические кривые сорбции Cs-137 из модельного раствора ($\text{NaNO}_3 - 2,25$ моль/дм³, $\text{NaOH} - 0,75$ моль/дм³) в статических условиях, в полулогарифмических координатах, $V/m - 1000$ мл/г, зернение 0,1-0,2 мм

В таблице 25 приведены значения некоторых величин, определяющих эффективность протекания ионообменного процесса. Можно заметить, что пористые иониты характеризуются большими значениями D_i и меньшими $t_{1/2}$ по сравнению с РФС-и-210-1/1, что свидетельствует о повышенной скорости массопереноса внутри матрицы полимера. Однако повышение удельной поверхности зерна ионита сопровождается ростом окисления и деполимеризации, на что указывают величины K_p Cs-137 и t_{max} , согласно которым среди пористых образцов наибольшей химической стабильностью обладает смола РФС-Т-25. Это согласуется с результатами, полученными для пористых ионитов,

синтезированных путем выщелачивания CaCO_3 , и указывает на факт повышения скорости растворения с увеличением удельной поверхности. При этом положительный эффект от повышенной скорости ионного обмена может быть нивелирован высокой скоростью окисления, что хорошо видно при использовании РФС-Т-65.

Таблица 25 – Величины $t_{1/2}$, t_{max} , K_p Cs-137, а также значения D_i

Смола	$D_i \cdot 10^7$, см ² /мин	$t_{1/2}$, мин	K_p^* , см ³ /г	t_{max}^{**} , мин
РФС-и-210-1/1	8,8	47	19600	20000
РФС-Т-25	10,2	41	16000	7200
РФС-Т-50	10,8	39	15000	4300
РФС-Т-65	12,8	32	10000	2900
* Значение K_p Cs-137 в точке максимума на кинетической кривой				
** Время достижения точки максимума на кинетической кривой				

На рисунке 40 приведены выходные кривые сорбции Cs-137 из модельного раствора (NaNO_3 – 2,25 моль/дм³ / NaOH – 0,75 моль/дм³) в динамических условиях сорбции. Особенностью извлечения радионуклида в динамических условиях, как и в случае с РФС-Са, является постепенное увеличение коэффициента очистки при увеличении числа циклов, что связано с выходом ионитов на рабочий режим. Данное явление может быть объяснено удалением остаточных ионов K^+ , оказывающих высокое конкурирующее действие на сорбцию из объема полимера, согласно [182].

В трех последовательных циклах образец РФС-Т-25 наиболее полно извлекает Cs-137 в динамических условиях, при этом иониты РФС-Т-50 и РФС-и-210-1/1 во втором и третьем сорбционных циклах показали сопоставимые значения коэффициентов очистки. Это объясняется повышенной скоростью окисления и растворения РФС-Т-50. Ввиду наибольшей удельной поверхности и скорости растворения образец РФС-Т-65 уже после первого цикла практически не извлекает Cs-137, что делает неэффективным его дальнейшее использование в качестве ионообменника.

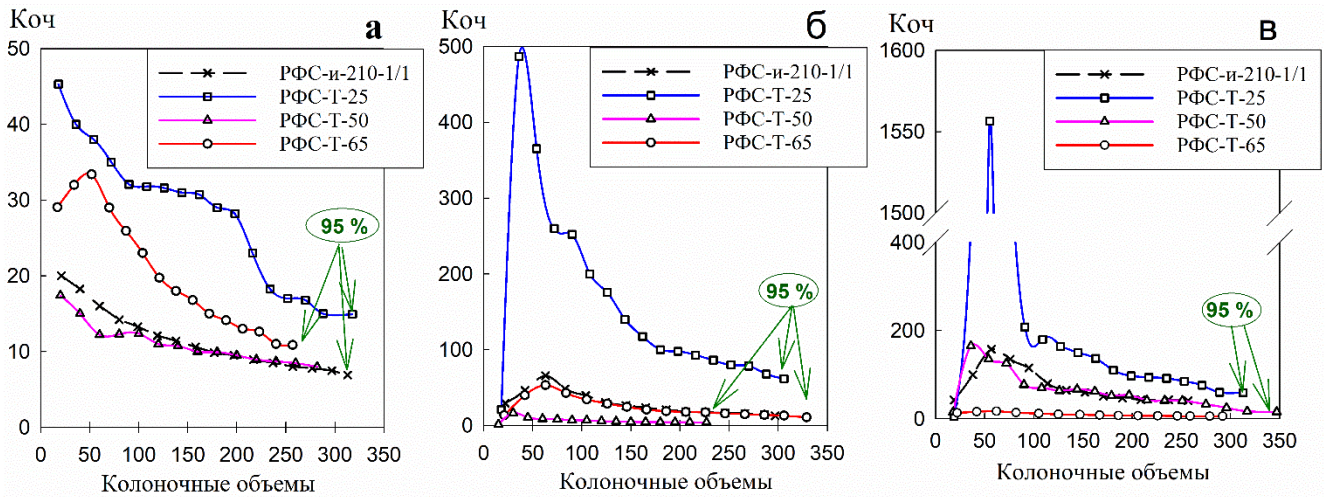


Рисунок 40 - Извлечение Cs-137 из модельного раствора ($\text{NaNO}_3 - 2,25$ моль/дм³, $\text{NaOH} - 0,75$ моль/дм³) в динамических условиях, а – первый сорбционный цикл, б - второй сорбционный цикл, в – третий сорбционный цикл, скорость перколяции 50 к.о./ч, зернение 0,2-0,5 мм

На рисунке 41 приведены выходные кривые десорбции Cs-137, эффективность которой не зависит от типа РФ-смолы. Во всех трех сорбционных циклах эффективность десорбции не достигает 100 %. Остаточная суммарная активность на сорбентах составила 1 % от всей сорбируемой активности за три цикла сорбции.

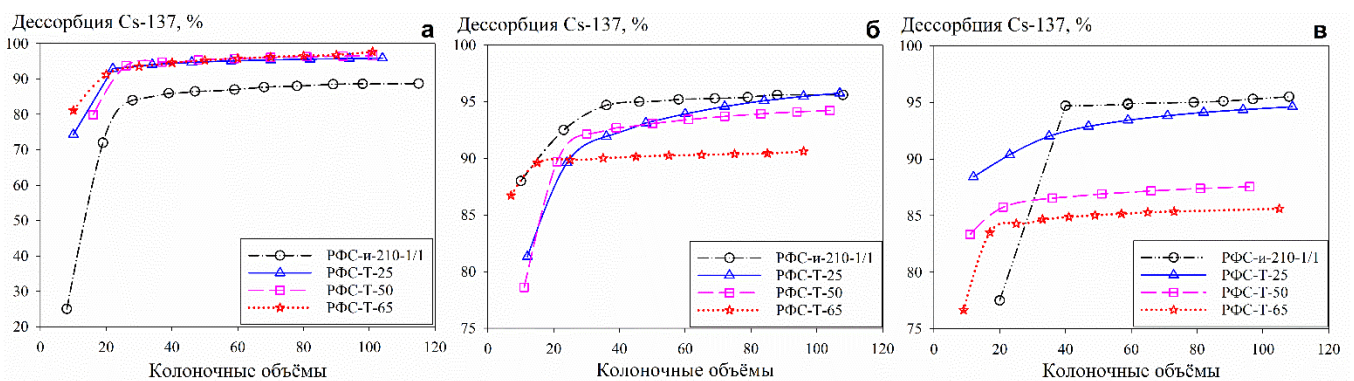


Рисунок 41 – Выходные кривые десорбции Cs-137; а, б, в – первый, второй, третий сорбционные циклы, соответственно

На рисунке 42 приведены максимальные значения коэффициентов очистки при извлечении Cs-137 в трех последовательных циклах сорбция-десорбция из модельного раствора состава: NaNO_3 – 2,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³. Согласно диаграмме, образец РФС-Т-25 характеризуется наибольшей полнотой извлечения Cs-137 в сравнении с РФС-Са-10 и РФС-и-210-1/1, что объясняется особенностью формирования порового пространства при полимеризации реакционной дисперсионной среды.

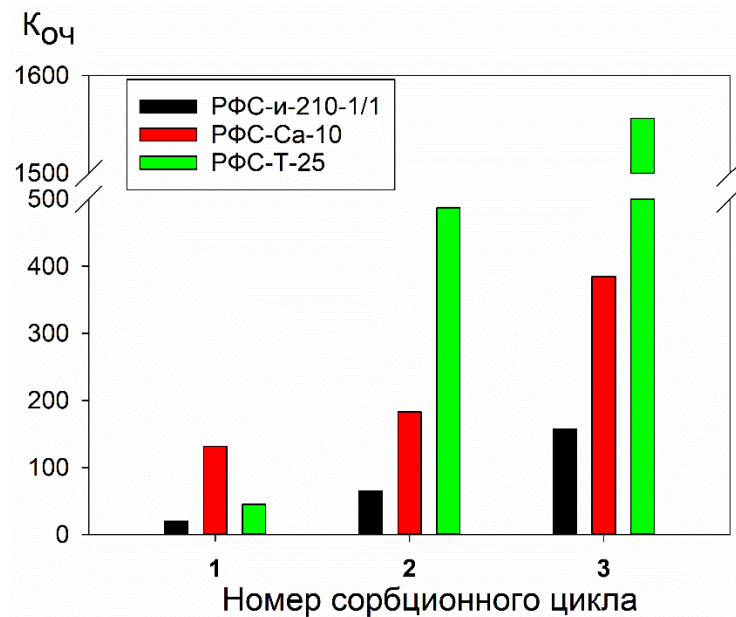


Рисунок 42 – Диаграмма изменения величины коэффициента очистки при извлечении Cs-137 из модельного раствора в повторяющихся циклах сорбция-десорбция, скорость перколяции 50 ко/ч, зернение 0,2-0,5 мм.

4.3 Оценка термодинамических параметров сорбции

На основании проведенных исследований было установлено, что для получения РФС с повышенной химической и механической стабильностью мольное соотношение резорцина к формальдегиду должно составлять 1,8/2,2, температура отверждения 210 °С (РФС-и-210-3/1). Пористые смолы могут быть получены путем добавления CaCO_3 в количестве 10 мас% (РФС-Са-10-м) или толуола 25 мас% (РФС-Т-25-м). С учётом перечисленных требований были получены образцы РФС с улучшенными характеристиками (таблица 26).

Таблица 26 – Характеристики синтезированных пористых РФ-смол

Тип смол, условное обозначение	РФС-и-210-3/1**	РФС-Са-10-м	РФС-Т-25-м
Количество вносимого порообразователя*, мас% (тип)	0	10 (CaCO₃)	25 (Толуол)
Температура отверждения, °С	210		
Мольные соотношения резорцин / формальдегид	1,8/2,2		
Объёмные соотношения резорцин / формальдегид	3 / 1		
Насыпная плотность, г/см ³	0,703	0,651	0,620
* По отношению к массе олигомерной смеси. ** Непористая смола с улучшенными характеристиками, используемая в качестве образца сравнения.			

Исследование термодинамических параметров процесса извлечения цезия из растворов-имитаторов проводили при температурах раствора 30, 50 и 70 °С в статических условиях с непрерывным перемешиванием (рисунок 43). Стоит отметить, что прохождение кинетической кривой через максимум, особенно явно проявляющееся при повышенных температурах, может быть связано с экзотермическим характером ионного обмена.

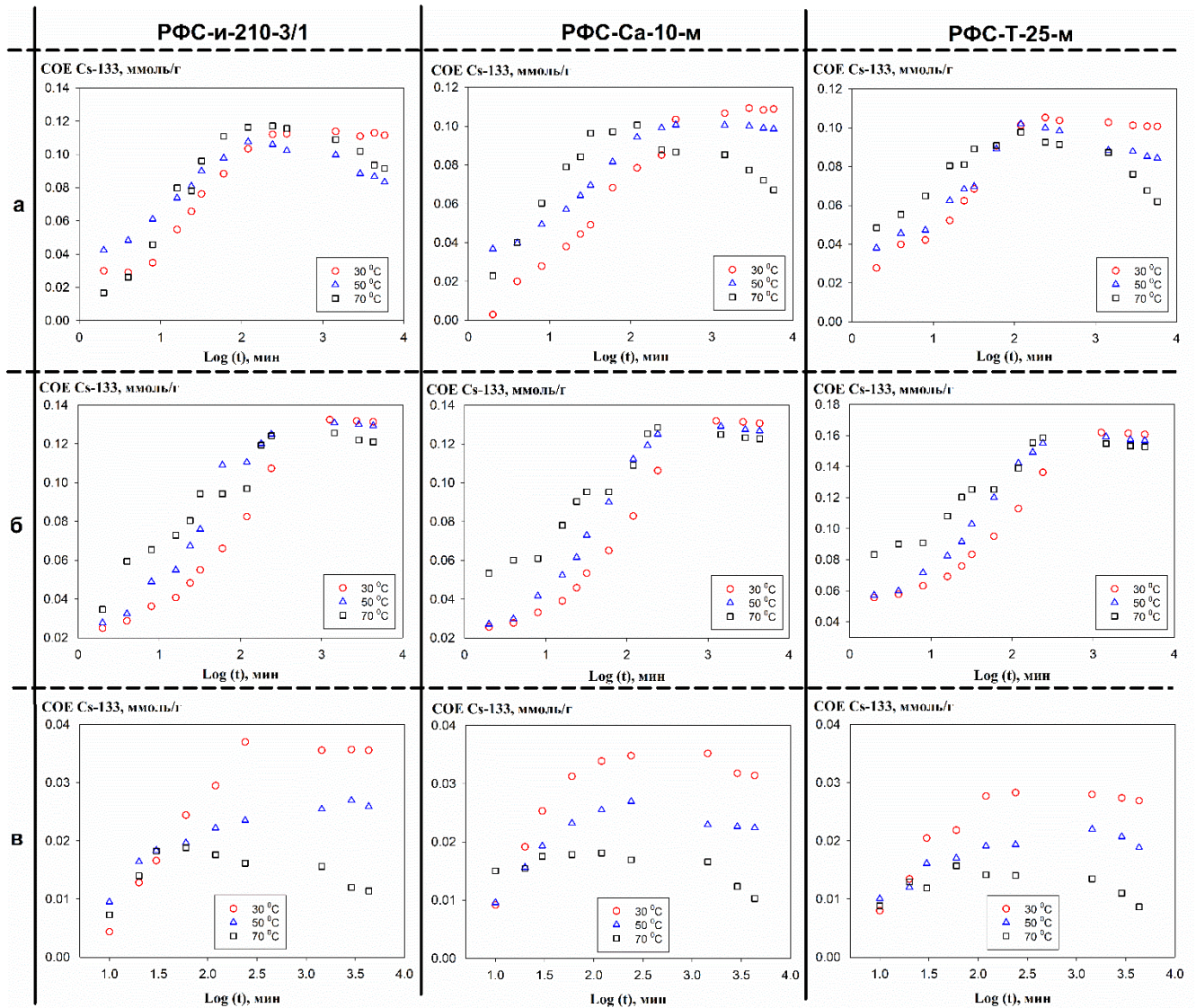


Рисунок 43 – Кинетические кривые извлечения стабильного изотопа Cs-133 из модельных растворов: а – pH 9 (NaNO_3 – 1 моль/дм³), б – pH 11 (NaNO_3 – 1 моль/дм³), в – pH > 13 (NaNO_3 – 2,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³), V/m – 500 мл/г, исходная концентрация Cs-133 – 0,4 моль/дм³

В таблице 27 представлены кинетические параметры адсорбции Cs-133. Значения зависимости COE от времени контакта РФС с раствором описывали уравнением псевдо-первого или псевдо-второго порядка. Согласно полученным результатам, экспериментальные значения лучше всего описываются уравнением псевдо-второго с коэффициентом детерминации более 0,98. На рисунке 44 приведены графики линейной зависимости константы псевдо-второго порядка (K_2) от температуры модельного раствора. В сравнении с РФС-и-210-3/1, образцы

РФС-Са-10-м и РФС-Т-25-м характеризуются большими значениями K_2 , что связано с повышенной доступностью сорбционно-активных центров.

Таблица 27 – Величины COE Cs-133 и значения зависимости константы псевдо-второго порядка (K_2), рассчитанные для модельных растворов различного состава

Т, °С	Характеристики	pH 9			pH 11			pH >13		
		РФС-и-210-3/1	РФС-Са-10-м	РФС-Т-25-м	РФС-и-210-3/1	РФС-Са-10-м	РФС-Т-25-м	РФС-и-210-3/1	РФС-Са-10-м	РФС-Т-25-м
30	COE, ммоль/г	0,114	0,108	0,104	0,132	0,132	0,143	0,037	0,035	0,028
	K_2 , дм ³ /моль·с	-0,764	-0,430	-0,166	-2,720	-1,768	-1,700	-0,269	0,528	0,766
	R^2	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99	0,98	0,96	0,96
50	COE, ммоль/г	0,104	0,099	0,098	0,131	0,129	0,145	0,027	0,027	0,019
	K_2 , дм ³ /моль·с	-0,522	0,017	0,559	-1,855	-1,021	-0,835	1,035	1,961	2,542
	R^2	0,95	0,98	0,97	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99	0,98
70	COE, ммоль/г	0,044	0,099	0,094	0,126	0,129	0,135	0,019	0,018	0,016
	K_2 , дм ³ /моль·с	-0,245	0,715	1,436	-0,790	0,353	0,230	1,866	3,483	3,660
	R^2	0,95	0,94	0,95	0,99	0,99	0,98	0,89	0,99	0,97

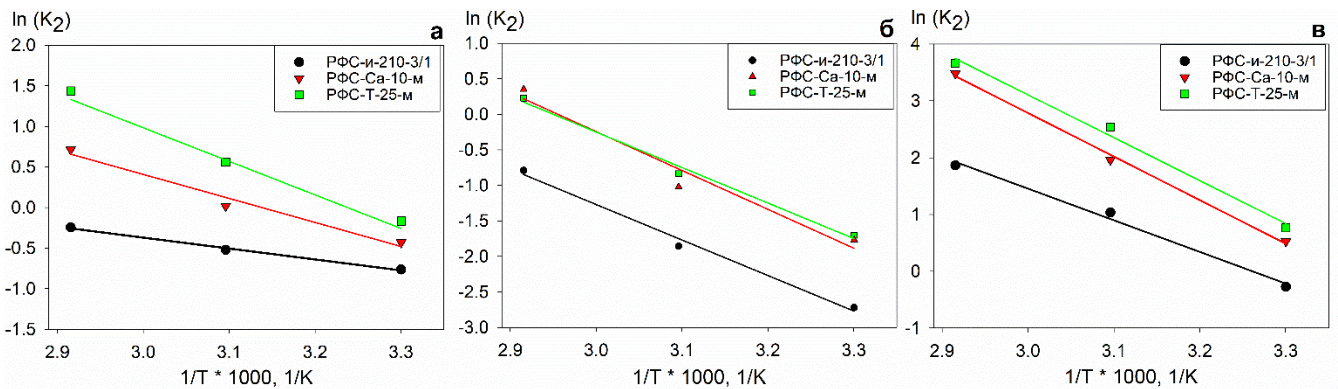


Рисунок 44 – Зависимость $\ln(K_2) - 1/T$ и соответствующие графики линейной регрессии экспериментальных данных, полученных в растворах: а – модельный раствор pH 9 ($NaNO_3 - 1$ моль/дм³), б – модельный раствор pH 11 ($NaNO_3 - 1$ моль/дм³), в – модельный раствор pH > 13 ($NaNO_3 - 2,25$ моль/дм³, $NaOH - 0,75$ моль/дм³)

В таблице 28 приведены рассчитанные значения термодинамических параметров ионного обмена. Высокие значения $E_{акт}$, рассчитанные по тангенсу

угла наклона прямых (рисунок 44), свидетельствуют о том, что часть энергии может затрачиваться на частичную или полную дегидратации катиона при переходе катиона из фазы раствора в фазу смолы. Было обнаружено, что с увеличением рН раствора возрастают и значения $E_{акт}$, что, вероятно, связано с ростом ионной силы модельного раствора.

В работе были рассчитаны термодинамические параметры ионообменного процесса, включающие ΔG , ΔH и ΔS . Положительные значения ΔS могут свидетельствовать о снижении упорядоченности полимерной сетки в процессе замены катиона натрия на катион цезия, согласно [183]. Увеличение положительных по модулю значений энтальпии реакции сорбции (ΔH) с ростом рН, вероятно, связано со снижением энергии электростатического взаимодействия катиона Cs^+ с отрицательно заряженными обменными центрами в присутствии избытка ионов Na^+ . Кроме того, вклад в энтальпию процесса могут вносить затраты системы, связанные с ростом потенциального барьера, преодолеваемого ионом Cs при переходе из фазы раствора в фазу полимера с перестройкой гидратной оболочки. Отрицательные же значения свободной энергии Гиббса (ΔG) свидетельствуют о самопроизвольном протекании процесса ионного обмена. Стоит отметить, что с ростом рН происходит увеличение энергии Гиббса по модулю, что свидетельствует о большей эффективности ионного обмена на РФС в щелочных средах.

Увеличение значений $E_{акт}$, ΔS и ΔH (по модулю) в ряду РФС-Са-10-м \geq РФС-Т-25-м $>$ РФС-и-210-3/1 свидетельствует о более высокой скорости ионного обмена на РФС с развитой морфологией поверхности, что связано с высокой пористостью материала.

Таблица 28 – Рассчитанные значение энергии активации, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса, полученные в модельных растворах с различным рН

Тип сорбента	Раствор	$E_{акт}$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	ΔS , кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль
РФС-и-210-3/1	рН 9	31	39	125	82

	pH 11	44	42	132	90
	pH > 13	46	44	151	107
РФС-Са-10-м	pH 9	44	41	134	77
	pH 11	48	49	143	95
	pH > 13	64	51	159	103
РФС-Т-25-м	pH 9	34	32	111	79
	pH 11	46	45	139	94
	pH > 13	62	50	163	143

4.4 Исследование сорбции цезия в динамических условиях

На рисунке 45 приведены интегральные кривые накопления цезия ионитом в динамических условиях с использованием образцов РФС-и-210-3/1, РФС-Са-10-м и РФС-Т-25-м. На образцах РФС полная динамическая обменная емкость составляет для РФС-и-210-3/1 – 0,178 ммоль/г, РФС-Са-10-м – 0,274 ммоль/г, РФС-Т-25-м – 1,035 ммоль/г. Данный факт свидетельствует о перспективности использования пористых ионитов при очистке жидких сред с высоким содержанием цезия, когда важна не только селективность, но и высокая обменная емкость.

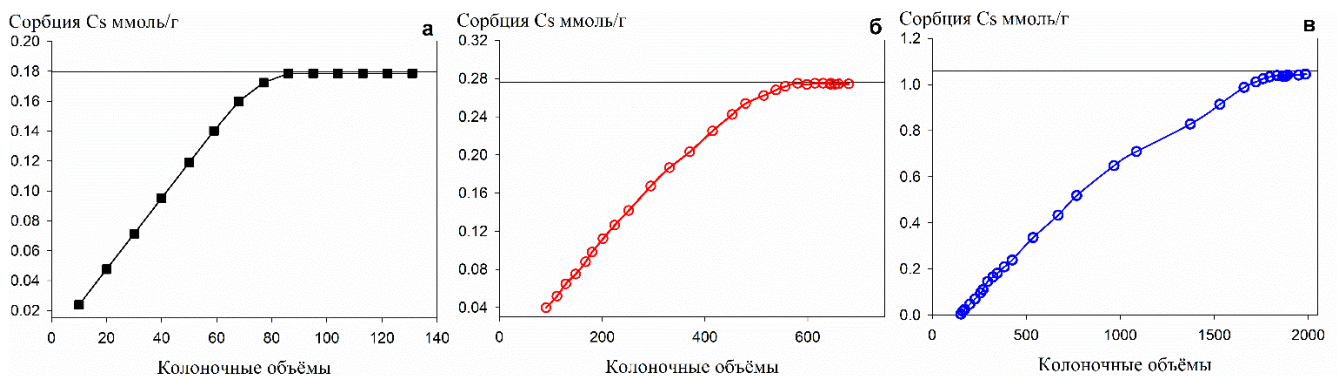


Рисунок 45 – Извлечение стабильного изотопа цезия (100 мг/л) из раствора NaNO_3 (0,1 моль/дм³) с pH 9 в динамических условиях с использованием: а – РФС-и-210-3/1, б – РФС-Са-10-м и в – РФС-Т-25-м, зернение ионитов 0,1-0,2 мм, скорость перколяции раствора 7,5 к.о./ч.

На рисунке 46 приведены кривые зависимости эффективности извлечения Cs-137 в динамических условиях в присутствии конкурирующих ионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , в количестве $0,1 \text{ моль} \times \text{экв}/\text{дм}^3$, соответственно. Установлено, что в зависимости от типа конкурирующего катиона негативный эффект на фильтроцикл РФС (до 5% проскока) возрастает в следующем ряду $K^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Na^+$. Данная зависимость характерна для всех типов РФС и сопоставима с результатами, приведенными в предыдущих разделах. Однако негативное влияние катиона K^+ на извлечение Cs-137 в динамических условиях сильнее всего проявляется при использовании смолы РФС-и-210-3/1, что свидетельствует о ее низкой селективности в сравнении с пористыми ионитами. Эффективный фильтроцикл катионитов при извлечении Cs-137 в динамических условиях увеличивается в ряду РФС-и-210-3/1 < РФС-Т-25-м < РФС-Са-10-м.

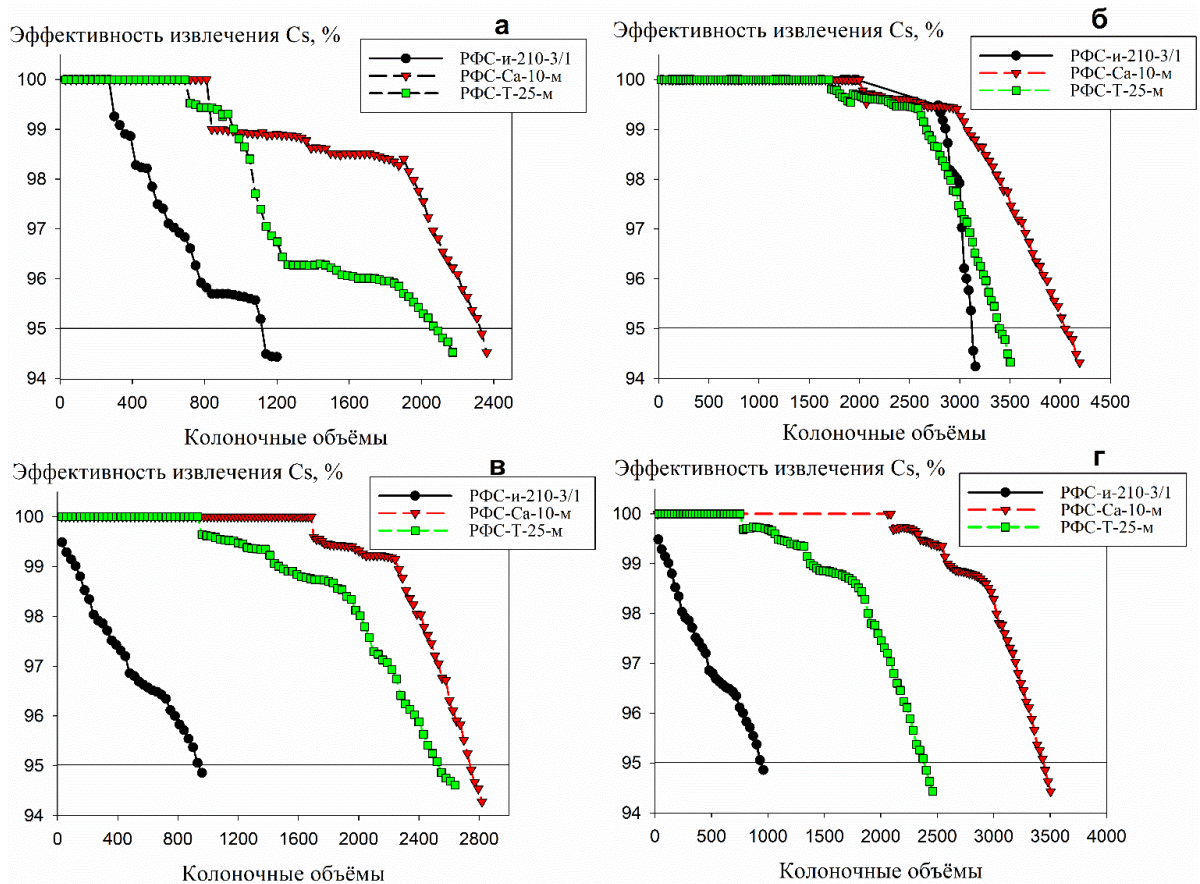


Рисунок 46 – Извлечение Cs-137 из модельного раствора с pH 9 в динамических условиях в присутствии конкурирующих ионов: а – K^+ , б – Na^+ , в – Ca^{2+} , г – Mg^{2+} , объём сорбента 1мл, зернение ионитов 0,1-0,2 мм, скорость пропускания раствора

Результаты оценки эффективности ионитов в динамических условиях с использованием раствора имитатора (NaNO_3 – 2,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³) демонстрируют превосходство пористых ионитов над непористым (рисунок 47). Значение эффективного фильтроцикла для образца РФС-Са-10-м в 1,5 раза больше чем значение, полученное для непористого ионита, и превышает 2000 колоночных объёмов с эффективностью извлечения Cs-137 более 95 %.

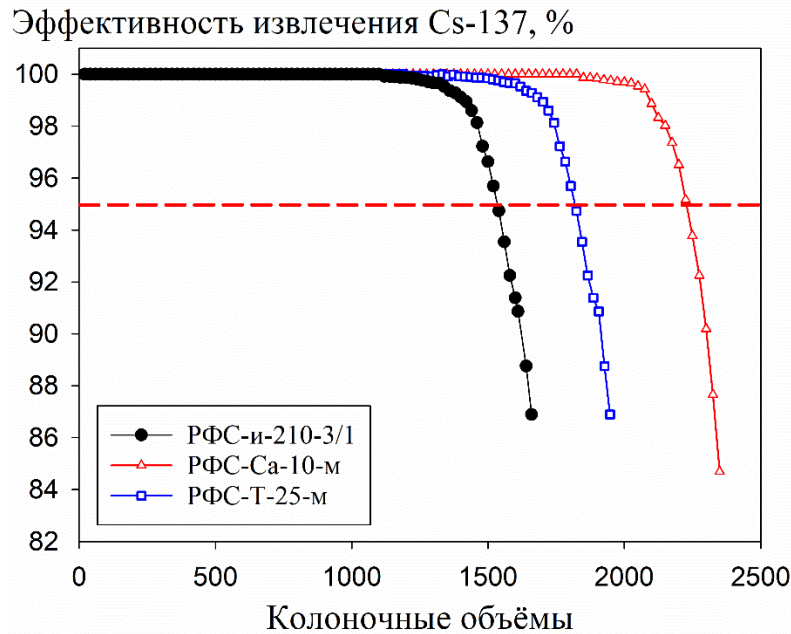


Рисунок 47 – Извлечение Cs-137 из модельного раствора (NaNO_3 – 2,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³), pH > 13, скорость пропускания раствора 25 к.о./ч

Повышенными сорбционными свойствами пористые смолы характеризуются также при очистке раствора имитатора осветлённой фракции ВАО, состав которых приведён в таблице 8. Для оценки селективности образцов РФС использовали модельные растворы, не содержащие стабильный изотоп Cs-133 (рисунок 48а).

При добавлении в раствор-имитатор осветленной части ВАО макроколичеств стабильного изотопа Cs-133 происходит снижение эффективного фильтроцикла в среднем в два раза (рисунок 48б). По этой причине при очистке ЖРО, содержащих высокую концентрацию цезия, определяющей характеристикой, наряду с селективностью, будет динамическая обменная

емкость. Наибольшее значение ДОЕ при извлечении цезия из растворов имитаторов ВАО было получено на образце РФС-Т-25-м (рисунок 45). Величина эффективного фильтроцикла снижается в следующем ряду: РФС-Т-25-м > РФС-Са-10-м > РФС-и-210-3/1. Стоит отметить, что значения эффективного фильтроцикла, полученные для исследуемых материалов, в 2-4 раза превышают значения, приведённые в литературе для аналогичных материалов (таблица 29).

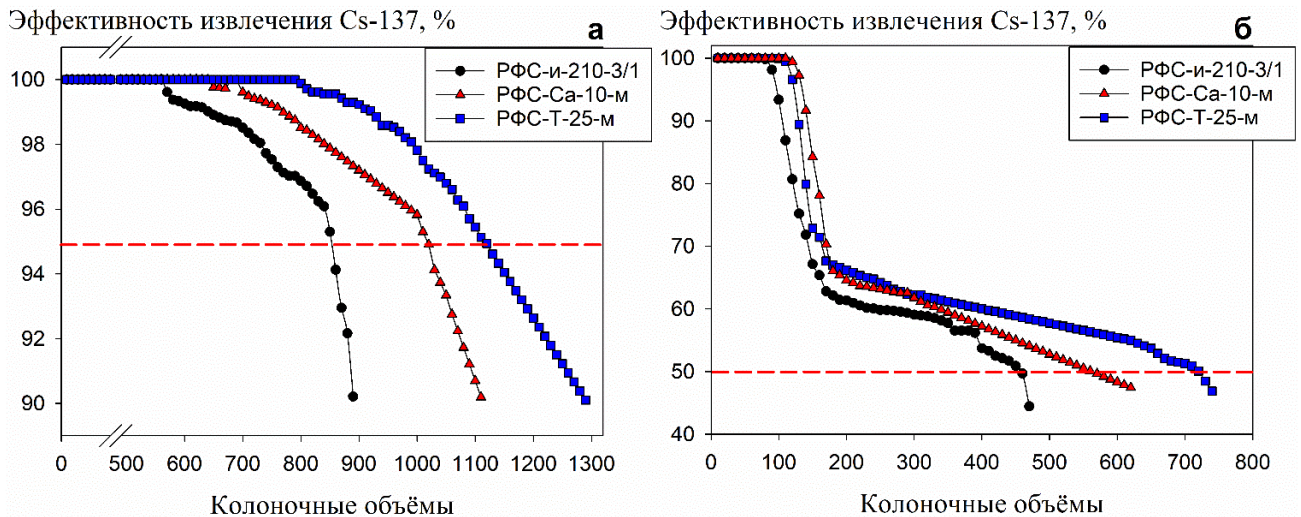


Рисунок 48 – Извлечение цезия из раствора имитатора ВАО (состав - таблица 8) содержащего: а – Cs-137, б – Cs-133 (0,05 г/дм³) и Cs-137, скорость пропускания раствора 25 к.о./ч

Таблица 29 – Сравнительная характеристика сорбционных материалов для извлечения Cs из ВАО ЖРО в динамических условиях

Марка сорбционного материала	Эффективный фильтроцикл к.о.**	Ссылка
AXIONIT RCs (Россия)	185	[161]
Microbeads AS (Норвегия)	180	[148]
SuperLig-644	225	[160]
РФС-и-210-3/1	480	
РФС-Са-10-м	630	
РФС-Т-25-м	750	
Эффективный фильтроцикл к.о.**-количество очищенных колоночных объёмов до проскока Cs в фильтрат, более 50 %		

Важной задачей является исследование процесса извлечения Cs из ЖРО, содержащих продукты коррозии конструкционных материалов (Co, Cu, Ni, Cr) в виде комплексов Me-ЭДТА. В работе была оценена эффективность извлечения Cs-137 в динамических условиях из раствора-имитатора кубовых остатков реактора ВВЭР, состав модельного раствора приведён в таблице 9. Помимо Cs была обнаружена тенденция к накоплению Co, Cu, Ni, Cr на РФС по мере пропускания раствора имитатора (рисунок 49).

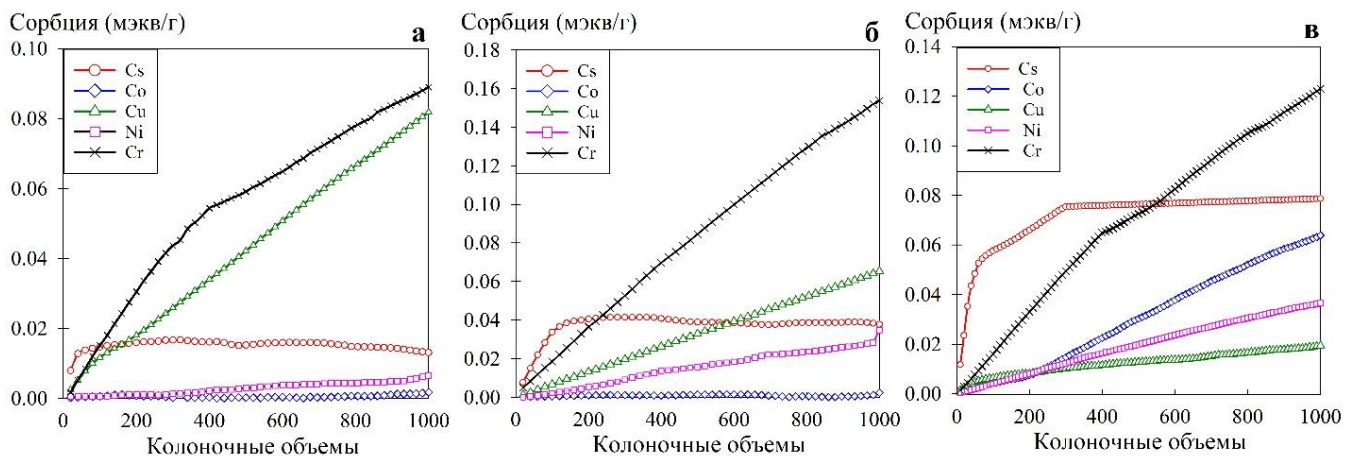


Рисунок 49 – Интегральные кривые сорбции Cs и переходных металлов в динамических условиях, а – РФС-и-210-3/1, б – РФС-Са-10-м, в – РФС-Т-25-м, скорость пропускания раствора 12,5 к.о./ч

Степень накопления металлов на РФС снижается в следующем порядке: $\text{Cr}^{3+} \geq \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \geq \text{Co}^{2+}$, что хорошо коррелирует с неравенством $-\lg PP > \lg K_{уст}$: при сравнении доступных из литературы величин и, пренебрегая образованием смешаннолигандных комплексов, получаем ряд $\text{Cr}^{3+} \geq \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+}$ (таблица 30) [184]. Можно предположить, что извлечение Co, Cu, Ni, Cr из раствора-имитатора связан с переходом комплексов Me-ЭДТА в гидроксиды переходных металлов (MeOH) в слое зерна ионита. Механизм образования гидроксидов переходных металлов не до конца ясен и, вероятно, связан с возникновением градиента pH в слое ионообменной смолы.

Таблица 30 – Логарифмы констант устойчивости монолигандных комплексов [185] и отрицательные логарифмы произведения растворимости гидроксидов [186].

Катион	Co ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Cr ³⁺
lg K _{уст} (ЭДТА)	16	19	18	23
lg K _{уст} (НТА)	10	13	11	12
lg K _{уст} (ИДА)	7	10	8	11
-lgΠP M ⁿ⁺ (OH) _n	15	20	15	30

Накопление переходных металлов в слое ионита происходит постепенно по мере формирования осадков гидроксидов, в то время как насыщение ионита цезием происходит почти сразу при пропускании 200 колоночных объемов раствора ввиду повышенной избирательности ионообменного процесса. Однако выход интегральной кривой сорбции цезия на постоянный максимум не происходит, наблюдаются колебания величины поглощения и даже ее снижение по мере пропускания раствора, что можно объяснить локальным снижением величины рН в слое ионита в процессе образования осадков гидроксидов переходных металлов. Для РФС-и-210-3/1 и РФС-Т-25-м усредненные значения суммарной сорбции переходных металлов сопоставимы, при этом пористый образец выгодно отличается величиной суммарного поглощения цезия, которая в два раза выше аналогичной для непористого ионита.

В эксперименте по элюированию металлов раствором HNO₃ концентрацией 1 моль/дм³ установлено, что степень десорбции ионов переходных металлов со смолы возрастает в ряду Cr³⁺ < Cu²⁺ < Ni²⁺ < Co²⁺, при этом для цезия она составляет 33 % и 58 % для РФС-и-210-3/1 и РФС-Т-25-м, соответственно, после пропускания 200 мл раствора кислоты (рисунок 50). Это может быть связано с расходом кислоты на растворение гидроксидов переходных металлов, образованных в слое РФС в процессе сорбции. Следует отметить, что увеличение концентрации раствора HNO₃ нецелесообразно ввиду окисления РФС. Особенность формы некоторых кривых десорбции с РФС-Т-25-м и РФС-Са-10-м, которые в отличие от РФС-и-210-3/1 имеют восходящий характер, связано с более

медленным растворением гидроксидов переходных металлов, сформированных во внутреннем поровом пространстве ионита.

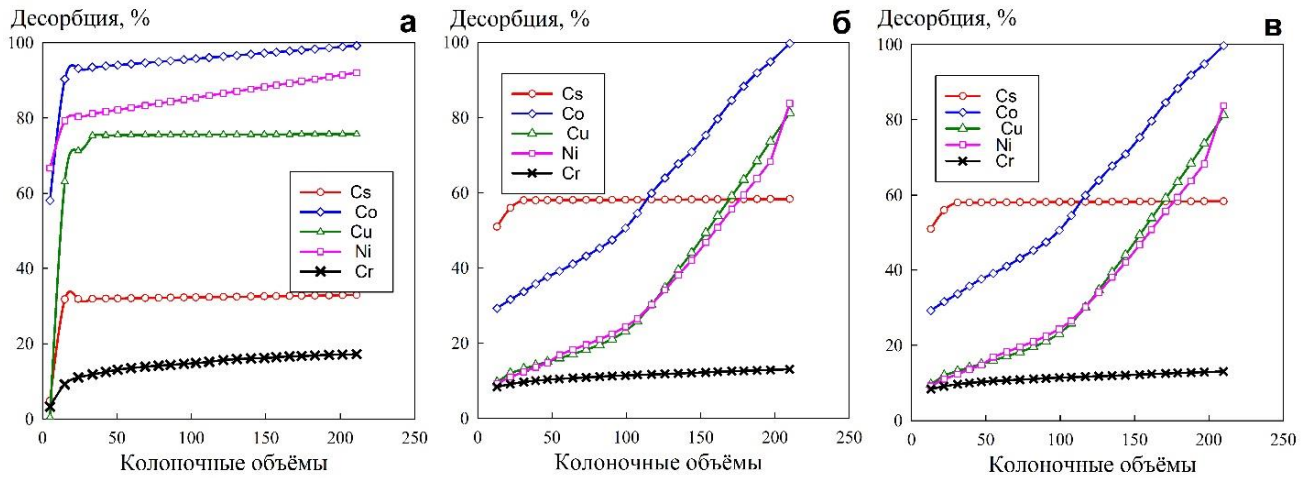


Рисунок 50 – Десорбция цезия и переходных металлов в динамических условиях раствором HNO_3 (1 моль/дм³) после сорбции из имитата КО, содержащего стабильный изотоп Cs-133 (а – РФС-и-210-3/1, б – РФС-Са-10-м, в РФС-Т-25-м)

С целью подтвердить образование осадков переходных металлов в процессе очистки раствора-имитатора, была изучена морфология поверхности образцов РФС непосредственно этапа адсорбции (верхний слой ионита в колонке толщиной 1-2 мм (рисунок 51а), а также после этапа элюирования (верхний слой ионита в колонке толщиной 1-2 мм (рисунок 51б,в)). На рисунке 51а обращает на себя внимание наличие монолитных отложений гидроксидов переходных металлов, вызвавших слипание и цементирование частиц смолы. Карта распределения элементов на поверхности ионита указывает на высокое содержание Cr, что подтверждает предположение об осаждении $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в процессе пропускания модельного раствора. После промывки раствором HNO_3 (рисунок 51б,в) поверхность зерен ионитов визуально чистая, отсутствуют отложения $\text{Cr}(\text{OH})_3$, что указывает на их растворение. Распределение элементов на поверхности смол указывает на незначительное, по сравнению с неотмытой смолой, присутствие хрома. Отсутствует Na, что свидетельствует о переходе ионита из Na^+ -формы в H^+ -форму.

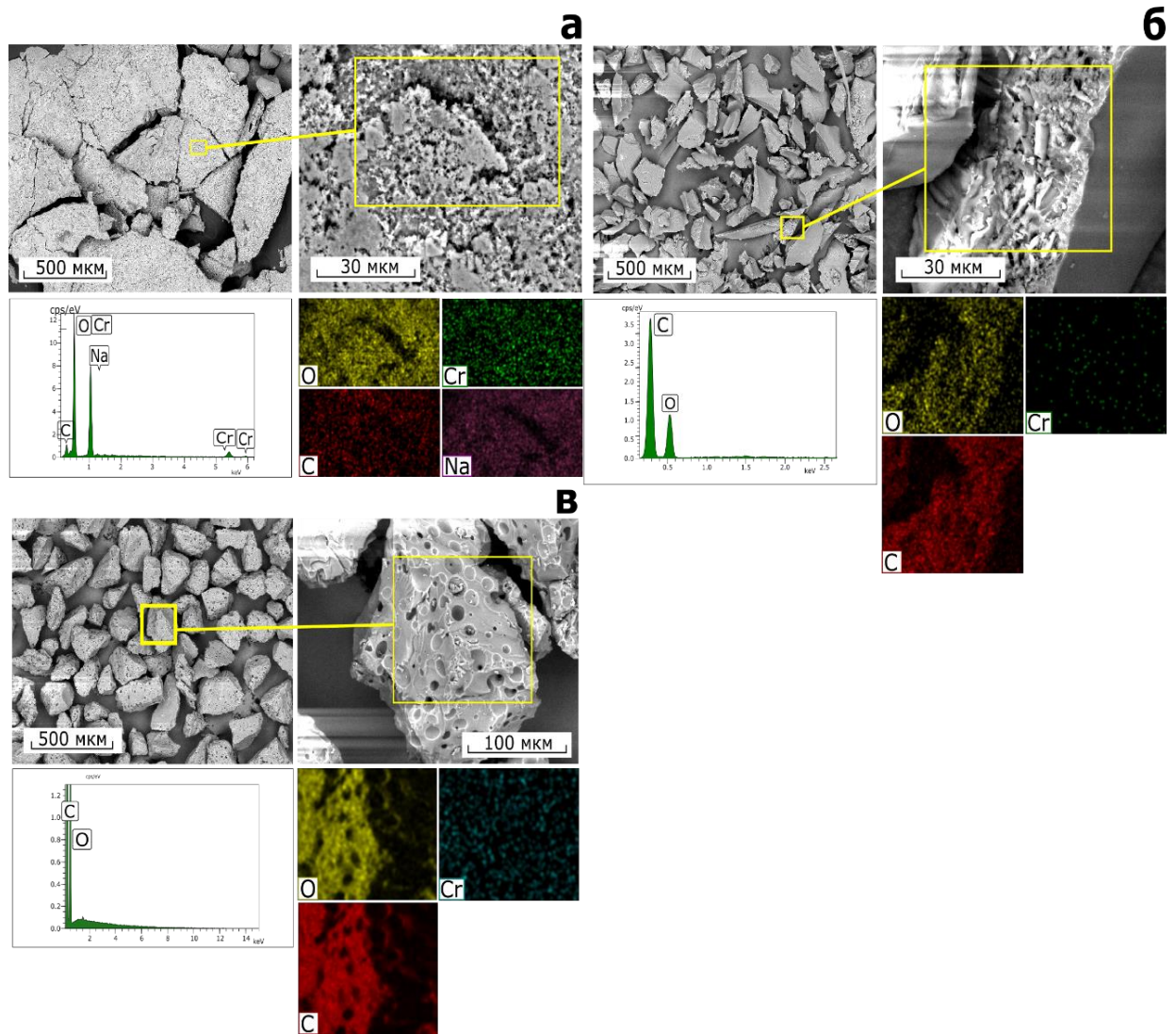


Рисунок 51 - СЭМ/ЭДС-изображения РФС после пропускания 1000 колоночных объемов раствора-имитатора КО, а – РФС-и-210-3/1, б – РФС-и-210-3/1 дополнительно промытая раствором HNO_3 концентрацией 1 моль/дм³, в – РФС-Т-25-м, дополнительно промытая раствором HNO_3 концентрацией 1 моль/дм³

Таким образом, синтезированный образец смолы РФС-Т-25-м. как и РФС-Са-10-м, может быть рекомендован для извлечения радионуклидов Cs-137 из щелочных сред с высоким содержанием Na^+ (более 1 моль/дм³) в динамических условиях при высоких скоростях перколяции раствора.

Выводы к главе 4

Предложены способы получения пористых РФС путем предварительного внесения в жидкую олигомерную смесь порообразователя в виде порошка CaCO_3 , а также толуола с последующим эмульгированием в присутствии ПАВ. Последующее удаление CaCO_3 или толуола из полимерной матрицы приводит к формированию пористой структуры у ионитов, что способствует повышению скорости ионообменного процесса. Увеличение скорости ионообменного процесса достигается за счет повышения доступности ионообменных центров, что позволяет сократить время контакта ионита с очищаемым щелочным раствором. Избыточное внесение порообразователей (CaCO_3 – 25 мас%, толуол – 35, 65 мас%) сопровождается увеличением скорости окисления РФС, нивелирующей положительный эффект от повышения скорости ионного обмена. Установлено влияние размера зерна ионита на сорбционно-селективные характеристики пористых ионитов, определено, что использование фракции с размером частиц менее 0,2-0,5 мм нецелесообразно из-за быстрого разрушения смолы уже после первого цикла сорбции.

В термодинамических условиях сорбции было установлено, что с ростом pH раствора значения энергии Гиббса по модулю увеличиваются, что указывает на улучшение способности процесса ионного обмена проходить самопроизвольно. Увеличение значений $E_{\text{акт}}$, ΔS и ΔH (по модулю) в ряду РФС-Са-10-м > РФС-Т-25-м > РФС-и-210-3/1 свидетельствует о более высокой скорости ионного обмена на РФС-с развитой морфологией поверхности, что связано с высокой пористостью материала.

Главной особенностью извлечения Cs-137 в динамических условиях является постепенное повышение коэффициента очистки при увеличении числа циклов сорбция-десорбция, что связано с выходом ионитов на рабочий режим вследствие удаления остаточного содержания ионов калия. Пористые образцы РФС-Т-25-м и РФС-Са-10-м характеризуются повышенным сорбционным

ресурсом и наибольшей полнотой извлечения Cs-137 за счёт большей скорости ионного обмена, компенсирующей постепенное окисление. Эффективность извлечения радионуклида Cs-137 на РФС-Са-10-м и РФС-Т-25-м в среднем в два раза выше по сравнению с непористым ионитом.

В щелочном растворе-имитаторе ЖРО ($\text{pH} > 13$) наилучшие значения эффективности извлечения достигаются на РФС-Са-10-м, в отличие от РФС-Т-25-м. Однако в растворах-имитаторах ВАО с pH 12-13 большие значения эффективного фильтроцикла достигаются на РФС-Т-25-м за счёт наибольшего значения ДОЕ, определяющей эффективность очистки высокосолевых растворов, содержащих высокие концентрации цезия, в том числе – стабильный изотоп Cs-133.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны новые подходы к получению резорцинформальдегидных смол для повышения эффективности извлечения радионуклидов Cs-137 из жидких высокоминерализованных щелочных сред. Установлена зависимость сорбционно-селективных характеристик и химической устойчивости ионитов от условий получения. Впервые установлено, что при увеличении температуры отверждения полимерного геля РФС до 210 °С происходит увеличение степени сшивки полимерной сетки за счёт конденсации термически нестабильных кислородсодержащих групп. Установлено, что оптимальная температура отверждения РФС составляет 210 °С, последующее повышение приводит к инициализации процесса термоокислительной деструкции сопровождающееся окислением и разрушением ионита.

2. Установлено оптимальное мольное соотношение резорцин/формальдегид (1,8/2,2), при котором происходит формирование наиболее химически стабильного и механически прочного полимера за счёт образования дополнительных мостиковых структур вида $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-$. Впервые показано, что увеличение мольного соотношения резорцин/формальдегид с 0,6/2,2 до 1,8/2,2 приводит к росту скорости ионообменного процесса в 4-6 раз и коэффициента распределения Cs-137 в 4 раза. Значение коэффициента распределения Cs-137, полученное для РФС с мольным соотношением резорцин/формальдегид 1,8/2,2, отверждённой при 210 °С в модельных щелочных растворах ($\text{NaNO}_3 - 2,25$ моль/дм³, $\text{NaOH} - 0,75$ моль/дм³, $\text{pH} \geq 13$), составляет $4 \cdot 10^5$ см³/г.

3. Предложены способы получения пористых РФС путем предварительного внесения в жидкую олигомерную смесь порообразователя в виде порошка CaCO_3 или толуола с последующим эмульгированием в присутствии ПАВ. Впервые установлено оптимальное содержание порообразователя ($\text{CaCO}_3 - 10$ мас%, толуол – 25 мас%). Избыточное внесение CaCO_3 или толуола сопровождается повышенной скоростью окисления РФС,

нивелирующей положительный эффект от повышения скорости ионного обмена. Показано, что скорость ионообменного процесса на пористых РФС в 1,5-2 раза выше в сравнении с непористым ионитом, за счет повышения доступности ионообменных центров, что позволяет сократить время контакта ионита с очищаемым щелочным раствором и снизить скорость его разрушения.

4. Установлено, что пористые образцы РФС-Т-25 и РФС-Са-10 характеризуются повышенным значением эффективного фильтроцикла (до 95 % проскока), а также коэффициентом очистки Cs-137 (до 1600) в динамических условиях в сравнении с непористой РФС, синтезированной в аналогичных условиях. Установлено, что для очистки сильнощелочных ЖРО ($\text{pH} \geq 13$) наиболее предпочтительным является применение РФС-Са-10. Для очистки высокоминерализованных ЖРО с pH 11-13, содержащих продукты коррозии, а также комплексообразователи, предпочтительным является использование РФС-Т-25.

5. Показано, что при очистке растворов-имитаторов кубового остатка значения эффективного фильтроцикла (до 50% проскока), полученные на РФС-Т-25 и РФС-Са-10, в 2-4 раза превышают значения, приведённые в литературе для промышленно выпускаемых ионитов или синтезированных по известным методикам. Смолы РФС-Т-25 и РФС-Са-10 могут быть рекомендованы для очистки реальных жидких радиоактивных отходов сложного химического состава от радионуклида Cs-137. Использование полученных материалов позволит усовершенствовать технологии переработки жидких радиоактивных отходов, а также снизить потенциальные риски радиоэкологического загрязнения при обращении с отходами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- АЭС – атомная электростанция;
- ВАО – высокоактивные отходы;
- ВВЭР – водо-водяной энергетический реактор;
- ДОО – динамическая обменная ёмкость;
- ЖРО – жидкие радиоактивные отходы;
- ИДА – иминодиуксусная кислота;
- ИК – инфракрасная спектроскопия;
- КО – кубовые остатки;
- КСТ – кристаллические силикотитанаты;
- КЭ – краун-эфир;
- МВ – морская вода;
- НАО – низкоактивные отходы;
- НТА – нитрилотриуксусная кислота;
- ОЯТ – отработавшее ядерное топливо;
- ПАВ – поверхностно активные вещества;
- ПАН – полиакрилонитрил;
- ПММА – полиметилметакрилат;
- РБМК – реактор большой мощности канальный;
- РАО – радиоактивные отходы;
- РФА – рентгенофазовый анализ;
- РФС – резорцинформальдегидная смола;
- РЭМ – растровая электронная микроскопия;
- СОО – статическая обменная ёмкость;
- СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
- ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент;
- ТГА – термогравиметрический анализ;
- ФМА – фосфомолибдат аммония;
- ФОЦ – ферроцианид;

ФФС – фенолформальдегидная смола;

ХФС – хитозанферроцианидный сорбент;

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота;

ЯМР – ядерный магнитный резонанс;

K_p – коэффициент распределения;

$K_{оч}$ – коэффициент очистки;

$S_{уд}$ – удельная площадь поверхности (удельная поверхность).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Buessler K., Aoyama M., Fukasawa M. Impacts of the Fukushima Nuclear Power Plants on Marine Radioactivity // *Environ. Sci. Technol.* 2011. Vol. 45, № 23. P. 9931–9935.
2. Логунов М.В., Карпов В.И., Тананаев И.Г. Стабилизация теплофизического состояния и обследование некоторых ёмкостей-хранилищ высокоактивных пульп на ФГУП "ПО «Маяк» // *Вопросы радиационной безопасности.* 2011. № 4. С. 64–68.
3. Логунов М.В., Карпов В.И., Дружинина Н.Е., Тананаев И.Г. Подходы к переработке высокоактивных пульп, накопленных на ФГУП «ПО «Маяк» // *Вопросы радиационной безопасности.* 2011. № 1. С. 15–28.
4. Prout W.E., Russell E.R., Groh H.J. Ion exchange absorption of cesium by potassium hexacyanocobalt (II) ferrate (II) // *Inorganic and Nuclear Chemistry.* 1965. Vol. 27, № 2. P. 473–479.
5. Milyutin V.V., Mikheev S.V., Gelis V.M., Kozlitin E.A. Sorption of cesium on ferrocyanide sorbents from highly saline solutions // *Radiochemistry.* 2009. Vol. 51, № 3. P. 298–300.
6. IAEA. Improvements of Radioactive Waste Management at WWER Nuclear Power Plants. IAEA Vienna, 2006. – 78 p.
7. Михеев С.В. Сорбционные и осадительные процессы извлечения радионуклидов цезия из высокосолевых растворов: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.14 / Михеев Станислав Валерьевич. – М., 2010.– 120 с.
8. Bé M.M., Chisté V., Dulieu C., Browne E., Chechev V. Table of Radionuclides : Monographie BIPM-5 // Bureau International Des Poids Et Mesures Pavellion De Breteuil, F-92310 Severs, Severs, France. 2008. Vol. 3. P. 91–98.
9. Шандала Н.К. Глобальные и аварийные выпадения ^{137}Cs и ^{90}Sr ; под ред. Л.А. Ильина. – М.: Медицина, 2009. – 206 с.
10. Василенко И.Я. Канцерогенная опасность радиоактивного цезия // *Вопросы онкологии.* 1991. Т. 37. № 3. С. 394–400.

11. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек – Москва: Мир, 1976.– 781 с.
12. Roddy J.W. A survey: utilization of zeolites for the removal of radioactivity from liquid waste streams. Oakridge national laboratory. Oakridge, Tennessee, 1981. – 38 p.
13. Тарковская И.А., Антонова Л.С., Тарковская И.А. Сорбционное извлечение смесей радионуклидов из природных вод и технических растворов // Журнал прикладной химии. 1995. Т. 68. № 4. С. 624–629.
14. Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А., Кононенко О.А., Везенцев А.И. Сорбция радионуклидов Cs, Sr, U и Pu на природных и модифицированных глинах // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 1. С. 71–74.
15. Рябчиков Б. Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. – 516 с.
16. Кутергин А.С., Бетенеков Н.Д., Недобух Т.А., Воронина А.В. Неорганические сорбенты на основе природных алюмосиликатов для очистки природных вод и низкоактивных ЖРО от радионуклидов стронция и цезия // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 6. С. 1198–1202.
17. Богданович Н.Г., Грушичева Е.А., Мишевец Т.О., Скоморохова С.Н., Трифанова Е.М, Емельянова В.П., Петрухина Г.Н., Старкова О.В. Исследование сорбционных свойств природных неорганических материалов: извлечение ^{137}Cs и ^{90}Sr мелкодисперсными сорбентами в статических условиях // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 4. С. 345–350.
18. Грушичева Е.А., Богданович Н.Г., Емельянов В.П, Петрухина Г.Н., Старкова О.В. Неорганические сорбенты: сорбционные свойства природных силикатов // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 6. С. 922–927.
19. Бетенеков Н.Д., Воронин А.В., Кутергин А.С., Кутергина И.Н., Тр. 2-ой Уральской конференции: Екатеринбург. 2004 г. 148 с. Тезисы докладов, г. Екатеринбург, 2004. С. 60-64.

20. Панасюгин А.С., Ратько А.И., Трофименко Н.Е., Машерова Н.П. Сорбция Cs композиционными ферроцианидно-алюмосиликатными сорбентами // Радиохимия. 1995. Т. 37. № 6. С. 537–541.
21. Ратько А.И., Панасюгин А.С. Сорбция ^{137}Cs и ^{90}Sr модифицированными сорбентами на основе клиноптилолита // Радиохимия. 1996. Т. 38. № 1. С. 66–68.
22. Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. – М.: Атомиздат, 1974. – 366 с.
23. Shilina A.S. Sorption of cations of heavy metals and radionuclides from the aqueous media by new synthetic zeolite-like sorbent // Nuclear Energy and Technology. 2017. Т. 3. № 4. С. 249–254.
24. Амфлетт Ч. Неорганические иониты. – М.: Мир, 1966. – 188 с.
25. S. Schneider Molybdophosphate d'ammonium immobilisé sur silice mésoporeuse pour l'adsorption sélective du radiocésium, Laval University, 2012. – 97 p.
26. Tranter T.J., Herbst R.S., Todd T.A., Olson A.L., Eldredge H.B. Evaluation of ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile (AMP-PAN) as a cesium selective sorbent for the removal of ^{137}Cs from acidic nuclear waste solutions // Advances in Environmental Research. 2002. Vol. 6, № 2. P. 107–121.
27. Smit J.V.R. Ammonium Salts of the Heteropolyacids as Cation Exchangers // Nature. 1958. Vol. 181, № 4622. P. 1530–1531.
28. Marcus Y. A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes // Biophysical Chemistry. 1994. Vol. 51, № 2. P. 111–127.
29. Buchwald H., Thistlethwaite W.P. Some cation exchange properties of ammonium 12-molybdophosphate // Inorganic and Nuclear Chemistry. Pergamon, 1958. Vol. 5, № 4. P. 341–343.
30. Alby D., Charnay C., Heran M., Prelot B., Zajac J. Recent developments in nanostructured inorganic materials for sorption of cesium and strontium: Synthesis and shaping, sorption capacity, mechanisms, and selectivity—A review // Hazardous Materials. 2018. Vol. 344. P. 511–530.

31. Yang H.J., Yu H.W., Sun J.K., Liu J.T., Xia J.B., Fang J.D., Li Y., Qu F.Z., Sun A.Y., Wu T. Facile synthesis of mesoporous magnetic AMP polyhedric composites for rapid and highly efficient separation of Cs⁺ from water // *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 317. P. 533–543.

32. Banerjee D., Rao M.A., Gabriel J. Samanta S.K. Recovery of purified radiocesium from acidic solution using ammonium molybdophosphate and resorcinol formaldehyde polycondensate resin // *Desalination*. 2008. Vol. 232, № 1. P. 172–180.

33. Park Y., Lee Y.C., Shin W.S., Choi S.J. Removal of cobalt, strontium and cesium from radioactive laundry wastewater by ammonium molybdophosphate–polyacrylonitrile (AMP–PAN) // *Chemical Engineering*. 2010. Vol. 162, № 2. P. 685–695.

34. Ingale S.V., Ram R., Sastry P.U., Wagh P.B., Kumar R., Niranjana R., Phapale S.B., Tewari R., Dash A. Synthesis and characterization of ammonium molybdophosphate–silica nano-composite (AMP–SiO₂) as a prospective sorbent for the separation of ¹³⁷Cs from nuclear waste: 2 // *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2014. Vol. 301, № 2. P. 409–415.

35. Chakravarty R., Ram R., Pillai K.T., Pamale Y., Kamat R.V., Dash A. Ammonium molybdophosphate impregnated alumina microspheres as a new generation sorbent for chromatographic ¹³⁷Cs/^{137m}Ba generator // *Journal of Chromatography A*. 2012. Vol. 1220. P. 82–91.

36. Todd T.A., Mann N.R., Tranter T.J., Šebesta F., John J., Motl A. Cesium sorption from concentrated acidic tank wastes using ammonium molybdophosphate–polyacrylonitrile composite sorbents // *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2002. Vol. 254, № 1. P. 47–52.

37. Levy I., Povinec P.P., Aoyama M., Hirose K., Sanchez-Cabeza J. A., Comanducci J.-F., Gastaud J., Eriksson M., Hamajima Y., Kim C. S., Komura K., Osvath I., Roos P., Yim S.A. Marine anthropogenic radiotracers in the Southern Hemisphere: New sampling and analytical strategies // *Progress in Oceanography*. 2011. Vol. 89, № 1. P. 120–133.

38. La Rosa J.J., Burnett W., Lee S.H., Levy I., Gastaud J., Povinec P.P. Separation of actinides, cesium and strontium from marine samples using extraction chromatography and sorbents // *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2001. Vol. 248, № 3. P. 765–770.

39. Luca V., Griffith C.S., Drabarek E., Chronis H., McLeod T. Tungsten bronze-based nuclear waste form ceramics. Part 3: The system $\text{Cs}_{0.3}\text{M}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_3$ for the immobilization of radio cesium // *Nuclear Materials*. 2006. Vol. 358, № 2. P. 164–175.

40. Egorin A.M., Dran'kov A.N., Didenko N.A., Tokar' E.A., Sokol'nitskaya T.A., Papynov E.K., Tananaev I.G. Synthesis and sorption characteristics of tungsten oxides-based materials for Sr-90 removal from water media: 22 // *Mater Sci*. 2020. Vol. 55, № 22. P. 9374–9384.

41. Zaki E.E., Gasser M.S., Aly H.F. Separation of Cesium from Intermediate Level Waste Solutions Using Zirconyl Tungstate Ceramic-Supported Membranes // *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2004. Vol. 246, № 2. P. 361–367.

42. Drabarek E., McLeod T.I., Hanna J.V., Griffith C.S., Luca V. Tungstate-based glass–ceramics for the immobilization of radio cesium: 2 // *Nuclear Materials*. 2009. Vol. 384, № 2. P. 119–129.

43. Yavari R., Khanchi A.R., Maragheh M.G., Waqif-Husain S. Sorption of radionuclides on thorium tungstophosphate: A new inorganic ion-exchanger // *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2006. Vol. 267, № 3. P. 685–690.

44. Li X., Mu W., Liu B., Zhong W., Wei H. Adsorption kinetic, isotherm and thermodynamic studies of Sr^{2+} onto hexagonal tungsten oxide // *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2013. Vol. 298, № 1. P. 47–53.

45. Griffith C.S., Luca V., Hanna J.V., Pike K.J., Smith M.E., Smith G.S. Microcrystalline hexagonal tungsten bronze. Basis of ion exchange selectivity for cesium and strontium // *Inorganic chemistry*. 2009. Vol. 48, № 13. P. 5648–5662.

46. Mu W., Yu Q., Hu R., Li X., Wei H., Jian Y. Porous three-dimensional reduced graphene oxide merged with WO_3 for efficient removal of radioactive strontium // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 423, P. 1203–1211.

47. Li X., Mu W., Xie X., Liu B., Tang H. Strontium adsorption on tantalum-doped hexagonal tungsten oxide // *Hazardous Materials*. 2014. Vol. 264, P. 386–394.
48. Liu B., Mu W., Xie X., Li X., Wei H. Enhancing the adsorption capacity of Sr²⁺ and Cs⁺ onto hexagonal tungsten oxide by doped niobium // *RSC Adv*. 2015. Vol. 5, № 20. P. 15603–15611.
49. Chang H.Y., Sivakumar T., Ok K.M., Halasyamani P.S. Polar hexagonal tungsten bronze-type oxides: KNbW₂O₉, RbNbW₂O₉, and KTaW₂O₉ // *Inorganic chemistry*. 2008. Vol. 47. P. 8511–8517.
50. Mu W., Yu Q., Li X., Wei H., Jian Y. Efficient removal of Cs⁺ and Sr²⁺ from aqueous solution using hierarchically structured hexagonal tungsten trioxide coated Fe₃O₄ // *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 319. P. 170–178.
51. Knapp F.F., Dash A. Radionuclide generator systems represent convenient production systems to provide therapeutic radionuclides // *Radiopharmaceuticals for Therapy*. 2016. P. 131–157. doi.org/10.1007/978-81-322-2607-9_7.
52. Khajepour A., Rahmani F. An approach to design a ⁹⁰Sr radioisotope thermoelectric generator using analytical and Monte Carlo methods with ANSYS, COMSOL, and MCNP // *Applied Radiation and Isotopes*. 2017. Vol. 119. P. 51–59.
53. Yang D., Sarina S., Zhu H., Liu H., Zheng Z., Xie M., Smith S. V., Komarneni S., Capture of Radioactive Cesium and Iodide Ions from Water by Using Titanate Nanofibers and Nanotubes // *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. Vol. 50, № 45. P. 10594–10598.
54. Yang D., Liu H., Zheng Z., Sarina S., Zhu H. Titanate-based adsorbents for radioactive ions entrapment from water // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5, № 6. P. 2232–2242.
55. Bavykin D.V., Walsh F.C. Titanate and Titania Nanotubes: Synthesis. Royal Society of Chemistry, 2009. – 177 p.
56. Dyer A., Chow J., Umar I. The uptake of radioisotopes onto clays and other natural materials: I. Cesium, strontium and ruthenium onto clays // *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2006. Vol. 242, № 2. P. 313–320.
57. Pavel C.C., Popa K. Investigations on the ion exchange process of Cs⁺ and Sr²⁺ cations by ETS materials // *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 245, P. 288–294.

58. Filipowicz B., Pruszyński M., Krajewski S., Bilewicz A. Adsorption of ^{137}Cs on titanate nanostructures // *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2014. Vol. 301, № 3. – P. 889–895.

59. Kiatkittipong K., Ye C., Scott J., Amal R. Understanding Hydrothermal Titanate Nanoribbon Formation // *Crystal Growth & Design*. 2010. Vol. 10, № 8. P. 3618–3625.

60. Myung S.-T., Takahashi N., Komaba S., Yoon C.S., Sun Y.-K., Amine K., Yashiro H. Nanostructured TiO_2 and Its Application in Lithium-Ion Storage // *Advanced Functional Materials*. 2011. Vol. 21, № 17. P. 3231–3241.

61. Sarina S., Bo A., Liu D., Liu H., Yang D., Zhou C., Maes N., Komarneni S., Zhu H. Separate or simultaneous removal of radioactive cations and anions from water by layered sodium vanadate-based sorbents // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26, № 16. P. 4788–4795.

62. Moller T. Selective crystalline inorganic materials as ion exchangers in the treatment of nuclear waste solutions. Helsinki: University of Helsinki, 2002. 56 p.

63. Clearfield A., Tripathi A., Medvedev D., Celestian A.J., Parise J.B. In situ type study of hydrothermally prepared titanates and silicotitanates // *Mater Sci.* 2006. Vol. 41, № 5. P. 1325–1333.

64. Park J.H., Chang B.U., Kim Y.J., Seo J.S., Choi S.W., Yun J.Y. Determination of low ^{137}Cs concentration in seawater using ammonium 12-molybdophosphate adsorption and chemical separation method // *Environmental Radioactivity*. 2008. Vol. 99, № 12. P. 1815–1818.

65. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. Химия ферроцианидов. – Москва: Наука, 1971. – 320 с.

66. Egorin A., Tokar E., Zemskova L. Chitosan-ferrocyanide sorbent for Cs-137 removal from mineralized alkaline media // *Radiochimica Acta*. 2016. Vol. 104, № 9. P. 657–661.

67. Вольхин В.В., Зильберман М.В., Колесова С.А., Шульга Е.А. Общая характеристика сорбционных свойств ферроцианидов двухвалентных переходных металлов // *Журнал прикладной химии*. 1975. Т. 48. С. 54-59

68. Милютин В.В., Гелис В.М., Леонов Н.Б. Исследование кинетики сорбции радионуклидов цезия и стронция сорбентами различных классов // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 5. С. 418–420.
69. Вольхин В.В. Сорбционные свойства ферроцианидов двухвалентных переходных металлов // Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 6. С. 1086–1091.
70. Зильберман М.В., Вольхин В.В. Структура смешанного ферроцианида меди и соответствующих ему продуктов молекулярной сорбции // Журнал структурной химии. 1971. Т. 12. № 4. С. 649–652.
71. Вольхин В.В., Шульга Е.А., Зильберман М.В. Ионообменные свойства смешанных ферроцианидов ряда переходных металлов // Неорганические материалы. 1971. Т. 7. № 1. С. 77–81.
72. Вольхин В.В., Кошечева Е.А. Ионообменные свойства ферроцианида никеля // Неорганические материалы. 1968. Т. 4. № 6. С. 914–920
73. Егорин А.М., Токарь Э.А., Тананаев И.Г., Земскова Л.А. Извлечение цезия-137 из высокоминерализованных растворов композитными ферроцианидными сорбентами: материалы V международной конференции-школы по химической технологии «ХТ 16» (Волгоград, 20 мая 2016 года). – Волгоград – Волгоградский государственный технический университет, 2016. С. 385–387.
74. Valsala T.P., Joseph A., Shah J.G., Raj K., Venugopal V. Synthesis and characterization of cobalt ferrocyanides loaded on organic anion exchanger // Nuclear Materials. 2009. Vol. 384, № 2. P. 146–152.
75. Loos-Neskovic C., Ayrault S., Badillo V., Jimenez B., Garnier E., Fedoroff M., Jones D.J., Merinov B. Structure of copper-potassium hexacyanoferrate (II) and sorption mechanisms of cesium // Solid state chemistry. 2004. Vol. 177, № 6 P. 1817–1828.
76. Егорова Н.В., Крылов В.Н., Питалев В.Г., Степанов А.В. Неорганические сорбенты в радиохимическом анализе морской воды. IV. Влияние условий синтеза ферроцианида циркония на сорбцию цезия-137 // Радиохимия. 1978. Т. 20. № 5. С. 737–741.

77. Šebesta F. Composite sorbents of inorganic ion-exchangers and polyacrylonitrile binding matrix I. Methods of modification of properties of inorganic ion-exchangers for application in column packed beds // *Radioanalytical and nuclear chemistry*. 1997. Vol. 220, № 1. P. 77–88.

78. Han F., Zhang G.-H., Gu P. Adsorption kinetics and equilibrium modeling of cesium on copper ferrocyanide // *Radioanalytical and nuclear chemistry*. 2013. Vol. 295, № 1. P. 369–377.

79. Li B., Liao J., Wu J., Zhang D., Zhao J. Removal of radioactive cesium from solutions by zinc ferrocyanide // *Nuclear Science and Techniques*. 2008. Vol. 19, № 2. P. 88–92.

80. Железнов В.В. Применение углеродных волокнистых ферроцианидных сорбентов для выделения цезия из больших объемов морской воды // *Атомная энергия*. 2002. Т. 92. № 6. С. 460–466.

81. Авраменко В.А., Железнов В.В., Сокольницкая Т.А., Чередниченко А.И., Курявый В.Г., Майоров В.Ю., Кайдалова Т.А. Строение и свойства ферроцианидных сорбентов на основе металлсодержащих углеродных волокон // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2006. Т. 6. № 6. С. 899–904.

82. Тертышник Э.Г., Уваров А.Д., Епифанов А.О. Использование композитных сорбентов на основе гексацианоферратов переходных металлов, внедрённых в лужку подсолнечника, для извлечения радиоцезия из природных вод // *АНРИ*. 2014. № 4. С. 79.

83. Remez V.P., Sapozhnikov Yu.A. The rapid determination of cesium radionuclides in water systems using composite sorbents // *Applied Radiation and Isotopes*. 1996. Vol. 47, № 9. P. 885–886.

84. Козлова Г.А., Вольхин В.В., Зильберман М.В. Получение и свойства композиционных сорбентов, включающих ферроцианиды переходного металла и силикагель // *Химия и технология неорганических сорбентов. Межвуз. сб. науч. статей.* – Пермь, 1979. С. 95–97.

85. Kazemian H., Zakeri H., Rabbani M.S. Cs and Sr removal from solution using potassium nickel hexacyanoferrate impregnated zeolites // *Radioanalytical and nuclear chemistry*. 2006. V. 268, № 2. P. 231–236.

86. Корчагин Ю.П. Исследование и применение селективных неорганических сорбентов для совершенствования систем переработки жидких радиоактивных отходов АЭС : автореф. дисс. ...канд. техн. наук : 05.14.03 / Корчагин Юрий Павлович – М., 1999. 24 с.

87. Mimura H., Kimura M., Akiba K., Onodera Y. Selective Removal of cesium from sodium nitrate solutions by potassium nickel hexacyanoferrate loaded chabazites // *Separation science and technology*. 1999. Vol. 34, № 1. P. 17–28.

88. Kosyakov V.N., Veleshko A.N., Veleshko I.E. Determination of ^{137}Cs in seawater under the field conditions // *Radiochemistry*. 2006. Vol. 48, № 6. P. 589–592.

89. Zemskova L., Egorin A., Tokar E., Ivanov V. Chitosan-based biosorbents: immobilization of metal hexacyanoferrates and application for removal of cesium radionuclide from aqueous solutions // *Sol-Gel Sci Technol*. 2019. Vol. 92, № 2. P. 459–466.

90. Veleshko A.N., Kulyukhin S.A., Veleshko I.E., Domantovskii A.G., Rozanov K.V., Kislova I.A. Sorption of radionuclides from solutions with composite materials based on Mikoton natural biopolymer // *Radiochemistry*. 2008. Vol. 50, № 5. P. 508–514.

91. Tokar' E., Zemskova L., Tutov M., Tananaev I., Dovhyi I., Egorin A. Development and practical evaluation of the scheme for ^{137}Cs concentrating from seawater using chitosan and mixed ferrocyanides of Zn-K and Ni-K // *Radioanalytical and nuclear chemistry*. 2020. Vol. 325, № 2. P. 567–575.

92. Шапкин Н.П., Хальченко И.Г., Мацкевич А.И., Тананаев И.Г. Метод модифицирования вермикулита ферроцианидом меди для селективного извлечения ^{137}Cs из жидких солевых сред // *Радиохимия*. 2021. Т. 63. № 3. С. 268–275.

93. Шарыгин Л.М., Муромский А.Ю., Моисеев В.Е и др. Сорбционная очистка жидких радиоактивных отходов АЭС. // Атомная энергия. 1997. Т. 83. № 1. С. 17-23.
94. Авраменко В.А., Железнов В.В. Бурков И.С., Хохлов К.А. Переработка ЖРО утилизируемых АПЛ мобильными установками на основе сорбционно-реагентных технологий // Атомная энергия. 2002. № 4. С. 38-40.
95. Вольхин В.В., Калюжный А.В., Зильберман М.В. Силикагель – ферроцианидные электроноинообменники для сорбции цезия, рубидия и таллия. // Химия и технология неорганических сорбентов. Межвузовский сборник научных трудов.- Пермь: Издательство ППИ. 1980. С. 57-62.
96. Egorin A., Tokar E., Zemskova L., Didenko N., Portnyagin A. Chitosan-ferrocyanide sorbents for concentrating Cs-137 from seawater // Separation Science and Technology. 2017. Vol. 52, № 12. P. 1983–1991.
97. Косяков В.Н., Велешко И.Е., Яковлев Н.Г., Горовой Л.Ф., Получение, свойства и применение модификации сорбента Микотон // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 4. С. 356.
98. Ellis R.J., Reinhart B., Williams N.J., Moyer B.A., Bryantsev V.S., Capping the calix: how toluene completes cesium(I) coordination with calix[4]pyrrole // Chem. Commun. 2017. Vol. 53, № 41. P. 5610–5613.
99. Pedersen C.J. Cyclic polyethers and their complexes with metal salts // ACS Publications. 1967. Vol. 89. P. 7017-7036.
100. Mincher B.J., Modolo G., Mezyk S.P. Review Article: The Effects of Radiation Chemistry on Solvent Extraction: 2. A Review of Fission-Product Extraction // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2009. Vol. 27. № 3. P. 331–353.
101. Mincher B.J., Modolo G., Mezyk S.P. Review Article: The Effects of Radiation Chemistry on Solvent Extraction 3: A Review of Actinide and Lanthanide Extraction // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2009. Vol. 27. № 5–6. P. 579–606.
102. Bezhin N.A., Dovhyi I.I. Sorbents based on crown ethers: preparation and application for the sorption of strontium // Russ. Chem. Rev. 2015. Vol. 84, № 12. P. 1279.

103. Dozol J.F., Dozol M., Macias R.M. Extraction of Strontium and Cesium by Dicarbolides, Crown Ethers and Functionalized Calixarenes: 1 // Inclusion Phenomena. 2000. Vol. 38, № 1. P. 1–22.
104. Kolesnichenko I.V., Anslyn E.V. Practical applications of supramolecular chemistry // Chem. Soc. Rev. 2017. Vol. 46, № 9. P. 2385–2390.
105. Levitskaia T.G., Maya L., Van Berkel G.J., Moyer B.A. Anion partitioning and ion-pairing behavior of anions in the extraction of cesium salts by 4,5'-bis(tert-octylbenzo)dibenzo-24-crown-8 in 1,2-dichloroethane // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, № 1. P. 261–272.
106. Ito T., Xu Y., Kim S.-Y., Nagaishi R., Kimura T. Adsorption behavior and radiation effects of a silica-based (Calix(4)+Dodecanol)/SiO₂-P adsorbent for selective separation of Cs(I) from high level liquid waste // Separation Science and Technology. 2016. Vol. 51, № 1. P. 22–31.
107. Xu C., Wang J., Chen J. Solvent extraction of strontium and cesium: A review of recent progress // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2012. Vol. 30, № 6. P. 623–650.
108. Jagasia P., Dhama P.S., Mohapatra P.K., Ansari S.A., Jadhav S.Y., Kalyankar G.K., Gandhi P.M., Kharul U.K. Recovery of radio-cesium from actual high level liquid waste using solvents containing calix[4]arene-crown-6 ligands // Environmental Chemical Engineering. 2017. Vol. 5, № 4. P. 4134–4140.
109. Jagasia P., Mohapatra P.K., Dhama P.S., Gandhi P.M., Wattal P.K. Evaluation of novel solvent systems containing calix-crown-6 ligands in a fluorinated solvent for cesium extraction from nitric acidic feeds // Separation Science and Technology. 2014. Vol. 49, № 14. P. 2151–2157.
110. Albelda M.T., Frias J.C., Garcia-Espana E., Schneider H.J. Supramolecular complexation for environmental control // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41, № 10. P. 3859–3877.
111. Wang J., Wang S. Preparation, modification and environmental application of biochar: A review // Cleaner Production. 2019. Vol. 227. P. 1002–1022.

112. Awual M.R., Yaita T., Taguchi T., Shiwaku H., Suzuki S., Okamoto Y., Selective cesium removal from radioactive liquid waste by crown ether immobilized new class conjugate adsorbent // *Hazardous Materials*. 2014. Vol. 278, P. 227–235.
113. Liu Z., Zhou Y., Guo M., Lv B., Wu Z., Zhou W. Experimental and theoretical investigations of Cs⁺ adsorption on crown ethers modified magnetic adsorbent // *Hazardous Materials*. 2019. Vol. 371. P. 712–720.
114. Yu H.-R., Hu J.-Q., Liu Z., Ju X.-J., Xie R., Wang W., Chu L.-Y. Ion-recognizable hydrogels for efficient removal of cesium ions from aqueous environment // *Hazardous Materials*. 2017. Vol. 323. P. 632–640.
115. Adams B.A., Holmes E.L. Adsorptive properties of synthetic resins // *Soc. Chem. Ind.* 1935. Vol. 54, № 1. P. 1–6.
116. Сёренсон У., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров Москва: Иностран. лит., 1963. – 400 с.
117. Aranguren M.I., Borrajo J., Williams R.J.J. Statistics of novolacs // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1984. Vol. 23, № 3. P. 370-374.
118. Monni J., Alvila L., Pakkanen T.T. Structural and physical changes in phenol-formaldehyde resol resin, as a function of the degree of condensation of the resol solution // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. Vol 46, №. 21. P. 6916–6924.
119. Vbquez A., Adabbo H.E., Williams R.J. J. Statistics of resols // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1984. Vol. 23, № 3. P. 375-379.
120. Гошков В.И., Свердлов И.Ш. Ионный обмен на фенольных ионитах // *Журнал физической химии*. 1975. Т. 49. № 10. С. 2724-2733.
121. Miller H.W., Kline G.E. Reactions of Cesium in Trace Amounts with Ion-exchange Resins // *Am. Chem. Soc.* 1951. Vol. 73, № 6. P. 2741-2743.
122. Schulz W.W., Bray L.A. Solvent Extraction Recovery of Byproduct ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr from HNO₃ Solutions—A Technology Review and Assessment // *Separation Science and Technology*. 1987. Vol. 22, № 2–3. P. 191–214.
123. Холькин А.И., Гиндин Л.М., Маркова Л.С., Штильман И.С. Экстракция металлов фенолами. Новосибирск: Наука, 1976. – 189 с.

124. Samanta S.K., Misra B.M. Ion exchange selectivity of a resorcinol-formaldehyde polycondensate resin for cesium in relation to other alkali metal ion // Solvent extraction and ion exchange. 1995. Vol. 13, № 3. P. 575–589.

125. Helfferich F.G., Dranoff J.S. Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, 1962. – 624 p.

126. Hubler, T.L., Franz J.A., Shaw W.J. Synthesis, structural characterization, and performance evaluation of resorcinol-formaldehyde (R-F) ion-exchange resin: PNL--10744, 110245. 1995. P. PNL--10744, 110245.

127. Иванов В.А., Гошков В.П., Стаина И.В. Ионный обмен на фенольных ионитах III. Равновесие обмена ионов щелочных металлов // Журнал физической химии. 1991. Т. 65. № 8. С. 2184–2188.

128. Roberts J.T. A Phenolic Resin Ion Exchange Process for Decontaminating Low-radioactivity-level Process Water Wastes. Oak Ridge National Laboratory, 1961. 34 p.

129. Chilton J.M. Evaluation of the Low-Level Waste Treatment Plant at Oak Ridge National Laboratory, and suggested changes in the design and operation: ORNL-5618. Oak Ridge National Lab., TN (USA), 1980. – 70 p.

130. Wiley J.R. Decontamination of Alkaline Radioactive Waste by Ion Exchange // ACS Publications. 1978. Vol. 17. № 1. P. 67-71.

131. Wallace R.M., Ferguson R.B. Removal of cesium and strontium from fuel storage basin water // Sci. Basis Nucl. 1981. Vol. 3. P. 75-90.

132. Горшков В.И., Иванова М.В., Иванов В.А. Некоторые особенности равновесия обмена катионов щелочных металлов на сульфифенольном катионите // Журнал физической химии. 1977. Т. 51. № 8. С. 2084–2086.

133. Васильев А.А. Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот. Сульфокислотных ионитов. Л.: Наука, 1971. – 300 с.

134. Горшков В.И., Иванов В.А., Стаина И.В. Очистка соединений редких щелочных металлов с использованием фенольных ионитов // Высокочистые вещества. 1995. № 6. С. 86.

135. Gorshkov V.I., Ivanov V.A., Staina I.V. Selectivity of phenol-formaldehyde resins and separation of rare alkali metals // *React. Func. Polym.* 1998. V. 38, № 2-3. P. 157-176.

136. Шелковникова Л.А., Гавлина О.Т., Иванов В.А., Горшков В.И. Влияние температуры на ионообменные свойства фенолформальдегидных сорбентов // *Журнал Физической Химии.* 2009. Т. 83. № 12. С. 2325-2329.

137. Шелковникова Л. А., Гавлина О.Т., Иванов В.А. Устойчивость фенолформальдегидных ионообменных сорбентов в водных растворах // *Журнал Физической Химии.* 2011. Т. 85. № 9. С. 1774-1781.

138. Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат, 1960. – 356 с.

139. Brooks K.P., Kim A.Y., Kurath D.E. Assessment of commercially available ion exchange materials for cesium removal from highly alkaline wastes; Technical Report PNNL-11121; Pacific Northwest National Laboratory: Richland, WA, 1996. – 63 p.

140. Иванов В.А., Шелковникова Л.А., Гавлина О.Т. Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах // материалы VI Всероссийской конференции «ФАГРАН-2012» (Воронеж, 15-19 окт. 2012 г.). – Воронеж : Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2012. С. 414–415.

141. Ebra M.A., Wallace R.M., Walker D.D., Willie R.A. Tailored ion Exchange Resins for Combined Cesium and Strontium Removal From Soluble Srp High-Level Waste // *MRS Online Proceedings Library.* 1981. Vol. 6, P. 633-640.

142. Samanta S.K., Ramaswamy M., Misra B.M. Studies on cesium uptake by phenolic resins // *Separation Science and Technology.* 1992. Vol. 27, № 2. P. 255–267.

143. Kurath, D. E.; Bray, L. A.; Brooks, K. P.; Brown, G. N.; Bryan, S. A.; Carlson, C. D.; Carson, K. J.; DesChane, J. R.; Elovich, R. J.; Kim, A. Y. Experimental data and analysis to support the design of an ion-exchange process for the treatment of Hanford tank waste supernatant liquids; Technical Report PNL-10187; Pacific Northwest Laboratory: Richland, WA, 1994.– 209 p.

144. Pat. – 5441991 United States. Cesium-specific phenolic ion exchange resin / Bibler J.P., Richard M.W. – № 963965; Decl. 21.10.1992; Publ. 15.08.1995.

145. Fiskum S.K., Blanchard D.L.Jr., Arm S.T., Peterson R.A. Cesium removal from simulated and actual Hanford tank waste using ion exchange // Separation Science and Technology. 2005. Vol. 40, № 1–3. P. 51–67.

146. Hassan N.M., Adu-Wusu K., Nash C.A. Multiple ion exchange column Runs for cesium and technetium removal from AW-101 waste sample; Technical Report WSRCTR-2003-00098, SRT-RPP-2003-00026; Westinghouse Savannah River Company: Aiken, SC, 2003. – 98 p.

147. Arm S.T., Blanchard D.L.Jr., Fiskum S.K., Weier D.R. Chemical degradation of SuperLig®644 ion exchange resin; Technical Report PNWD-3315; Battelle-Pacific Northwest Division: Richland, WA, 2003. – 86 p.

148. Duignan M.R., Nash C.A., Punch T.M. High aspect ratio ion exchange resin bed – hydraulic results for spherical resin beads // Separation Science and Technology. 2008. Vol. 43, № 9–10. P. 2943–2979.

149. Duignan M.R., Nash C.A. Removal of cesium from Savannah River Site waste with spherical resorcinol formaldehyde ion exchange resin: Experimental Tests // Separation Science and Technology. 2010. Vol. 45, № 12–13. P. 1828–1840.

150. Патент – 2521379, МПК В01J 20/30, В01J 20/26, В01J 45/00. Способ получения сорбента для селективного извлечения цезия / В.А. Третьяков, Д.А. Кондруцкий, А.Ф. Бобров – № 2013105871/05; Заявл. 13.02.2013; Опубл. 27.06.2014.

151. Милютин В.В., Зеленин П.Г., Козлов П.В., Ремизов М.Б., Кондруцкий Д.А. Сорбция цезия из щелочных растворов на резорцинформальдегидных сорбентах // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 6. С. 507-511.

152. Adu-Wusu K., Pennebaker F. Preliminary report on evaluation of potential eluants for non-acid elution of cesium from resorcinol-formaldehyde resin // Separation Science and Technology. 2010. Vol. 47. P. 14-15.

153. Taylor P.A., Johnson H.L. Alternate Methods for Eluting Cesium from Spherical Resorcinol-Formaldehyde Resin. Technical Report ORNL/TM-2008/194, 948855. 2009. – 54 p.
154. Duffey C.E., Walker D.D. Radiolytic, Thermal, and Physical Degradation Testing of Spherical Resorcinol-Formaldehyde Resin. Technical Report WSRC-TR-2005-00075, Savannah River National Laboratory, Savannah River Site, Aiken, South Carolina. 2006. – 115 p.
155. Birdwell J., Lee D., Taylor P.A., Collins R., Hunt R. Engineering Evaluation of Spherical Resorcinol Formaldehyde Resin. Technical Report ORNL/TM-2010/200 2010, OAK ridge national laboratory Oak Ridge., U.S. Department of Energy Information Bridge. 2010. – 127 p.
156. Crawford C.L., Bibler N.E. An investigation of the radiolytic stability of a resorcinol-formaldehyde ion exchange resin: WSRC-RP-94-148. Westinghouse Savannah River Co., Aiken, SC (United States), 1994. – 32 p.
157. Ye X., Wu Z., Li W., Liu H., Li Q., Qing B., Guo M., Ge F. Rubidium and cesium ion adsorption by an ammonium molybdophosphate–calcium alginate composite adsorbent // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009. Vol. 342, № 1. P. 76–83.
158. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А. Селективные неорганические сорбенты в современной прикладной радиохимии // *Труды Кольского научного центра РАН*. 2015. Т. 5. № 31. С. 418–421.
159. Бритвин С.Н., Герасимова Л.Г., Иванюк Г.Ю. Калашникова Г.О., Кржижановская М.Г., Кривовичев С.В., Марарица В.Ф., Николаев А.И., Огинова О.А., Пантелеев В.Н., Хандобин В.А., Яковенчук В.Н., Яничева Н.Ю. Применение титансодержащих сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов с последующей локализацией радионуклидов в титанатных керамиках типа Synrok // *Химическая технология*. 2015. Т. 16. № 4. С. 229-238.
160. Clearfield A., Bortun L.N., Bortun A.I. Alkali metal ion exchange by the framework titanium silicate $M_2Ti_2O_3SiO_4 \cdot nH_2O$ ($M = H, Na$) // *Reactive & Functional Polymers*. 2000. Vol. 43, № 1. P. 85—95.

161. Brown G.N. Literature Review of Spherical Resorcinol-Formaldehyde for Cesium Ion Exchange. Technical Report PNNL-23410, WTP-RPT-230, Rev.0, 1160199. U.S. Department of Energy. Pacific Northwest National Laboratory Richland, Washington, 2014. – 78 p.

162. Козлов П.В., Ремизов М.Б., Логунов М.В., Милютин В.В., Егорин А.М., Авраменко В.А. Сорбционное извлечение цезия из модельных щелочных ВАО на резорцинформальдегидных смолах отечественного производства // Вопросы Радиационной Безопасности. 2017. Т. 1. № 85. С. 34-41.

163. Egorin, A.M., Sokolnitskaya T.A., Tutov M.V., Tokar E.A., Matveikin M.Y., Avramenko V.A. Composite Selective Sorbents for Sea Water Decontamination from Cesium and Strontium Radionuclides // Doklady physical chemistry. 2015. Vol. 460, № 1. P. 10-14.

164. Egorin A.M., Palamarchuk M.S., Tokar E.A., Tutov M.V., Marinin D.V., Avramenko V.A. Concentrating cesium-137 from seawater using resorcinol-formaldehyde resin for radioecological monitoring // Radiochimica Acta. 2017. Vol. 105, № 2. P. 121-127.

165. Egorin A.M., Palamarchuk M.S., Tokar E.A., Tutov M.V., Azarova Y.A., Tananaev I.G., Avramenko V.A. Sorption of ^{137}Cs from seawater onto resorcinol-formaldehyde resin // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, № 2. P. 160-165.

166. Tokar E.A., Palamarchuk M.S., Tutov M.V., Matskevich A.I., Egorin A.M. Resorcinol-Formaldehyde Resins for Cesium Removal from Solutions Produced after Processing Spent Ion-Exchangers // Key Engineering Materials. 2020. Vol. 842. P. 107-114.

167. Egorin A.M., Tokar E.A., Palamarchuk M.S., Portnyagin A.A., Tutov M.V. Synthesis of porous resorcinol-formaldehyde resins and study of the their sorption characteristics toward Cs in highly mineralized alkaline media // Radiochimica Acta. 2019. Vol. 107, № 12. P. 1145-1153.

168. Egorin A.M., Tokar E.A., Tutov M.V., Portnyagin A.A. Porous Resorcinol-Formaldehyde Resins // Colloids and Interfaces. 2018. Vol. 3, № 1. P. 7

169. Tokar E.A., Tutov M.V., Kozlov P.V., Slobodyuk A.B., Egorin A.M. Effect of the Resorcinol/Formaldehyde Ratio and the Temperature of the Resorcinol–Formaldehyde Gel Solidification on the Chemical Stability and Sorption Characteristics of Ion-Exchange Resins // *Gels*. 2021. Vol. 7. P. 239.
170. Boyd G.E., Adamson A.W., Myers L.S. Kinetics of ionic exchange adsorption processes // *Am Chem Soc*. 1947. Vol. 69, P. 2836–2848.
171. Reichenberg D. Properties of Ion-Exchange Resins in Relation to their Structure. III. Kinetics of Exchange // *Am. Chem. Soc*. 1953. Vol. 75, № 3. P. 589-597.
172. Bisutti I., Hilke I., Raessler M. Determination of total organic carbon – an overview of current methods // *Trends in Analytical Chemistry*. 2004. Vol. 23, № 10. P. 716–726.
173. King W.D., Fondeur F.F., Wilmarth W.R., Pettis M.E., McCollum S.W. Reactivity of Resorcinol Formaldehyde Resin with Nitric Acid // *Separation Science and Technology*. 2006. Vol. 41, № 11. P. 2475–2486.
174. Blanchard JR D.L., Fiskum S.K., Peterson J.M., Farawila A.F., Kurath D.E. Small Column Ion Exchange Testing for the Near Tank Cesium Removal Project. Technical Report PNWD-3985, Battelle–Pacific Northwest Division, 2008.– 56 p.
175. Brooks K.P., Augspurger B.S., Blanchard D.L., Cuta J.M., Fiskum S.K., Thorson M.R. Hydraulic Testing of Ion Exchange Resins for Cesium Removal from Hanford Tank Waste // *Separation Science and Technology*. 2006. Vol. 41, № 11. P. 2391–2408.
176. 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 // *Hazardous Materials*. 2021. Vol. 416, P. 125880.
177. Higashimoto S., Sasakura Y., Tokunaga R., Takahashi M., Kobayashi H., Jiang J., Sakata Y. Synthesis, characterization and photocatalytic properties of robust resorcinol-formaldehyde polymer fine particles // *Applied Catalysis A: General*. 2021. Vol. 623. P. 118240.

178. Mulik S., Sotiriou-Leventis C., Leventis N. Time-Efficient Acid-Catalyzed Synthesis of Resorcinol–Formaldehyde Aerogels // *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19, № 25. P. 6138–6144.
179. Мищенко К.П., Равдель А.А. Краткий справочник физико-химических величин. Л.: Химия, 1974. – 200 с.
180. Egorin A.M., Tutov M.V., Didenko N.A., Slobodyuk A.B., Marinin D.V., Avramenko V.A. Effect of parameters of thermal treatment of resorcinol–formaldehyde resins on their chemical stability and ^{137}Cs uptake efficiency // *Radioanalytical and nuclear chemistry.* 2015. Vol. 304, № 1. P. 281–286.
181. Giles C.H., Smith D., Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical // *Colloid and Interface Science.* 1974. Vol. 47, № 3. P. 755–765.
182. Arm S.T., Blanchard D.L. Pre-conditioning and Regeneration Requirements of Ground Gel Resorcinol Formaldehyde Ion Exchange Resin: Technical Report PNWD-3390 WTP-RPT-104, Rev 0. Richland, Washington 99352: Battelle—Pacific Northwest Division, 2004. – 57 p.
183. Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А., Остапова Е.В., Альтшулер Щ.Г. Термодинамика ионного обмена в сульфированном полимере на основе цис-тетрафенилкаликс[4]резорцинарена // *Химическая термодинамика и термохимия.* 2007. Т.81, №7. С. 1159-1164.
184. Tokar E.A., Palamarchuk M.S., Tutov M.V., Azarova Yu.A., Egorin A.M. Synthesis and sorption properties of porous resorcinol–formaldehyde resins prepared by polymerization of the emulsion dispersion phase // *Mater Sci.* 2019. Vol. 54, № 23. P. 14330–14342.
185. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants, enthalpies and entropies for the formation of metal complexes of aminopolycarboxylic acids and carboxylic acids // *Sci. Total Environ.* 1987. Vol. 64, № 1-2. P. 125–147.
186. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448 с.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность своим научным руководителям к.х.н. Егорину А.М. и чл.-корр. РАН, д.х.н. Тананаеву И.Г. за помощь и ценные советы в постановке целей и задач, организацию научно-исследовательского процесса, а также за помощь при подготовке текста диссертационной работы.

Отдельную благодарность автор выражает сотрудникам лаборатории сорбционных процессов, лаборатории молекулярного и элементного анализа Института химии ДВО РАН, а также коллегам: к.х.н. Тутову М.В., научному сотруднику лаборатории органических и гибридных функциональных материалов Института химии ДВО РАН, за помощь в подготовке и проведении синтезов образцов резорцинформальдегидных смол; д.х.н. Земсковой Л.А., ведущему научному сотруднику лаборатории сорбционных процессов Института химии ДВО РАН, за обсуждение результатов и консультацию при подготовке текста диссертационной работы; Паламарчук М.С., научному сотруднику лаборатории сорбционных процессов Института химии ДВО РАН, за ценные советы при подготовке экспериментов; к.х.н. Слободюку А.Б., заведующему лабораторией химической радиоспектроскопии Института химии ДВО РАН, за проведение ЯМР спектрометрических исследований образцов, а также помощь в интерпретации полученных результатов; Диденко Н.А., научному сотруднику лаборатории химической радиоспектроскопии Института химии ДВО РАН, за проведение термогравиметрических исследований полученных образцов.

Автор посвящает работу светлой памяти чл.-корр. РАН, д.х.н. В.А. Авраменко, заложившего основы для данной работы.