

На правах рукописи

МАЙОРОВ Виталий Юрьевич

**СОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ
ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ АЭС**

Специальность 02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Владивосток 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте химии
Дальневосточного отделения РАН

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

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Виталий Витальевич МИЛЮТИН

кандидат химических наук, доцент
Андрей Павлович АРТЕМЬЯНОВ

Ведущая организация: Государственное унитарное предприятие города Москвы –
объединенный эколого-технологический и научно-
исследовательский центр по обезвреживанию РАО и охране
окружающей среды (ГУП МосНПО "Радон").

Защита состоится 15 сентября 2011 г. в 10 часов на заседании диссертационного
совета Д 005.020.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу: 690022,
г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, Институт химии ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН

Автореферат разослан «__» _____ 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.

Бровкина О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Как показывает мировой опыт эксплуатации АЭС, одной из важнейших проблем при обращении с РАО является вопрос хранения и утилизации среднеактивных концентрированных ЖРО - так называемых КО выпарных аппаратов систем СВО АЭС. Данный вид отходов представляет высокую экологическую опасность не только для работников АЭС и территории самой станции, но и для огромных пространств прилегающих территорий и населения, на них проживающего. Сложность в обращении с концентрированными ЖРО состоит в следующем:

- высокий уровень радиоактивности (до 10 ГБк/м^3);
- сложный химический состав растворов;
- наличие в составе органических лигандов (ПАВ, ЭДТА);
- нахождение в жидком состоянии создает опасность протечки емкостей и попадания долгоживущих радионуклидов в окружающую среду (почва, грунтовые воды, открытые водоемы и т.п.).

Разработанные на данный момент технологии обращения с КО (цементирование, битумирование, глубокое упаривание) не дают существенного сокращения объемов, и приводят к возникновению ТРО подверженных выщелачиванию, т.е. не обеспечивающих достаточно безопасного хранения на весь необходимый срок (до 300 лет).

Данная работа выполнена в соответствии с плановой тематикой Института химии ДВО РАН, тема № 01.2009.64164. Работа выполнена и представлена на различных конференциях при поддержке грантов: РФФИ №08-03-99052-р_офи, №08-03-16038-моб_з_рос, №09-03-16003-моб_з_рос, №10-03-16027-моб_з_рос; президиума ДВО РАН №09-III-B-04-118, №10-III-B-04-019, №11-III-B-04-039.

Цель работы

Целью настоящей работы являлась разработка и исследование физико-химических свойств сорбционных и каталитических материалов для комплексной очистки среднеактивных концентрированных ЖРО АЭС, а также отработка технологии, позволяющей максимально эффективно, быстро и качественно

Список использованных сокращений:

АНМ – Активированный нетканый материал, АСМ – Атомно-силовой микроскоп, АЭС – Атомная электростанция, ГТО – Процесс гидротермального окисления, ЖРО – Жидкие радиоактивные отходы, КО – Кубовый остаток, ПАВ – Поверхностно активные вещества, РАО – Радиоактивные отходы, СВО – Спецводоочистка, СЭМ – Сканирующий электронный микроскоп, ТРО – Твердые радиоактивные отходы, ЭДТА – Этилендиаминтетрауксусная кислота, РФА – Рентгенофазовый анализ, БЭТ – Метод определения удельной поверхности предложенный Брунауэром, Эмметом и Тейлором

проводить утилизацию как самих РАО, так и вторичных отходов их переработки (сорбентов, катализаторов и очищенного КО) с применением разработанных материалов. Для достижения поставленных целей необходимо было решить следующие **научные задачи**:

- разработать метод получения новых селективных сорбентов для извлечения радионуклидов цезия из высокосолевых растворов;
- экспериментально обосновать гидротермальный способ переработки КО АЭС, содержащих устойчивые комплексы коррозионных радионуклидов;
- изучить физико-химические свойства макропористых катализаторов гидротермального окисления, полученных темплатным синтезом;
- исследовать возможность применения металлооксидных ферроцианидных углеродных волокнистых сорбентов и макропористых катализаторов гидротермального окисления в процессе очистки ЖРО от радионуклидов ^{137}Cs и ^{60}Co ;
- разработать принципиальную технологию комплексной переработки КО АЭС с использованием полученных и исследованных материалов.

Для решения поставленных задач применены различные **методы исследования**: РФА, сканирующая электронная микроскопия, метод БЭТ, ртутная порометрия, атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия, гамма-спектрометрия.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – Физическая химия в следующих пунктах: 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях», 5 «Изучение физико-химических свойств систем при воздействии внешних полей, а также в экстремальных условиях высоких температур и давлений», 11 «Физико-химические основы процессов химической технологии».

Достоверность научных положений

Достоверность полученных результатов обеспечена применением аттестованных приборов и апробированных методик измерения, использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, воспроизводимостью экспериментальных данных. Сделанные в диссертационной работе выводы не противоречат основным фундаментальным представлениям современной физической химии.

Научная новизна исследования определяется следующими положениями:

- впервые разработанным методом получены ферроцианидные сорбенты с высоким содержанием микрокристаллической фазы и, независимо от типа носителя, обладающие высокой скоростью сорбции и высокой сорбционной емкостью;
- изучены структура поверхности и фазовый состав катализаторов гидротермального окисления, полученных темплатным синтезом, установлена регулярность их макропористой структуры;
- впервые исследована возможность применения макропористых катализаторов, содержащих наноразмерные частицы благородных металлов, в процессе утилизации КО АЭС;
- разработана принципиальная схема технологии утилизации концентрированных ЖРО с применением металлооксидных ферроцианидных углеродных волокнистых сорбентов и катализаторов с регулярной структурой макропор.

Научные положения, выносимые на защиту

- способ получения металлооксидных ферроцианидных сорбентов на основе углеродных волокон;
- результаты исследования физико-химических свойств, структуры поверхности и пористости макропористых катализаторов гидротермального окисления;
- результаты лабораторных, опытных и стендовых испытаний сорбентов и катализаторов;
- принципиальная схема технологии комплексной утилизации КО АЭС.

Практическая ценность результатов

Ферроцианидные сорбенты, синтезированные разработанным методом, обладают более высоким содержанием микрокристаллической фазы, не зависящей от количества ионно-обменных групп углеродного носителя, и, соответственно, независимо от типа носителя, обладающих высокой скоростью сорбции, высокой сорбционной емкостью и высоким коэффициентом распределения. Полученные материалы прошли успешные лабораторные и промышленные испытания и в настоящее время применяются на объектах ФГУП «ДальРАО».

Исследование физико-химических свойств катализаторов, полученных темплатным синтезом, позволило установить регулярность их макропористой структуры. Также обнаружено значительное увеличение, в сравнении с использовавшимся ранее титаномагнетитом, удельной поверхности катализаторов.

Применение макропористых катализаторов гидротермального окисления позволило снизить на 50°C (до 175-200°C) температуру процесса окислительной каталитической термодеструкции комплекса Со-ЭДТА, неизменно присутствующего

и являющегося основной проблемой переработки концентрированных ЖРО АЭС. По результатам лабораторных, опытных и стендовых испытаний гидротермальной технологии очистки КО АЭС принято решение о строительстве промышленной установки для применения на Нововоронежской АЭС. В настоящее время идет проектирование установки.

Апробация и внедрение результатов

Основные результаты работы были представлены на следующих научных мероприятиях: «Физико-технические проблемы атомной энергетики и промышленности» (Томск, 2007), Proc. Int. Symp. On Radiation Safety Management, (Daejeon, Rep. of Korea, 2007), XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2008» (Москва, 2008), III и IV Российских школах по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2008, 2010), I, II и III Международных симпозиумах по сорбции и экстракции (Владивосток, 2008, 2009, 2010), 5-ой международной конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации» (Суздаль, 2009), 6-ой Российской конференции по радиохимии (Москва 2009), International Solvothermal & Hydrothermal Association Conference (The University of Nottingham, 2008), 13th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management - ICEM2010 (Tsukuba, Japan, 2010), Modern Problems of Surface Chemistry and Physics (Kiev, 2010).

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 15 печатных работ, в том числе 6 статей, 7 материалов конференций и тезисов докладов, получено 2 патента РФ. Статьи опубликованы в журналах, включенных в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК: «Сорбционные и хроматографические процессы», «Доклады Академии Наук», «Химическая технология», «Вестник ДВО РАН», «Атомная энергия».

Личный вклад автора состоит в анализе литературных данных по теме исследования, получении основной части экспериментальных данных, участии в обработке и обсуждении полученных результатов. Соискатель принимал участие в проведении стендовых испытаний на 1-ом блоке Нововоронежской АЭС. Часть экспериментального материала получена при участии сотрудников Института химии ДВО РАН.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка использованной литературы (69 наименований). Объем диссертации составляет 113 страниц, работа содержит 15 таблиц, 41 рисунок.

Содержание работы

Во введении обоснован выбор темы исследования, сформулированы его цель и задачи. Отражены научная новизна и практическая значимость работы, изложены основные положения, выносимые на защиту. Приведены сведения об апробации работы на научных конференциях и публикациях по теме исследования.

В **Главе 1** рассмотрена общая схема поступления радионуклидов в технологические воды АЭС, схема образования ЖРО и указаны основные источники их поступления, дана краткая характеристика состава КО. Показаны скорости накопления КО для разных типов реакторов, представлены различные технологические операции, проведение которых вносит основной вклад в объемы и активность образующихся ЖРО. Приведен литературный обзор разработанных на данный момент селективных сорбентов для переработки ЖРО. Рассмотрены важнейшие принципы, особенности и опыт применения основных методов окисления органических веществ, неизменно присутствующих в загрязненных радионуклидами технологических водах АЭС. Более детально рассмотрен способ ионоселективной очистки КО, представлены его преимущества. Тем не менее, показано, что метод имеет весьма существенные недостатки, одним из основных является скорость окисления ЭДТА озоном. Если механизм окисления свободной молекулы ЭДТА озоном радикальный и этот процесс достаточно быстрый, то окисление комплексов металлов с ЭДТА имеет принципиально другой механизм (образуется полиядерный металлооксидный комплекс, стабилизированный окисленными формами лиганда ЭДТА) и этот процесс очень медленный.

Глава 2 посвящена методике и технике лабораторных работ. Описаны процедуры синтеза ферроцианидных сорбентов на основе углеродных волокон и макропористых катализаторов гидротермального окисления, а также методики химического анализа и обработки экспериментальных данных. Приведены сведения об инструментальных методах исследования, таких как рентгенофазовый анализ (РФА), рентгеноэлектронный метод, атомно-силовая микроскопия, атомно-абсорбционная спектроскопия, гамма-спектрометрия. Удельную поверхность полученных материалов определяли на приборе «Сорбтометр-М» (пр-во Институт катализа СО РАН, Россия). Распределение пор по размерам определяли на ртутном поромере «AutoPore IV» модель 9500 (пр-во Micromeritics GmbH, США). Исследование процессов гидротермального окисления проводили на лабораторном стенде, сконструированном в ИХ ДВО РАН.

В **Главе 3** представлено детальное обсуждение результатов работы, описаны основные проблемы и тонкости синтеза и исследования сорбентов и катализаторов.

Общая схема получения ферроцианидных сорбентов на основе углеродных волокон представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Схема синтеза ферроцианидных сорбентов

Так основными проблемами при синтезе ферроцианидных сорбентов являются неустойчивость получаемых сорбентов в высокосолевых, щелочных растворах и значительное изменение сорбционных свойств при изменении способа введения сорбента в состав композита. Во многих случаях эти особенности связаны с коллоидной устойчивостью микрочастиц сорбента в растворе. Разрушение композитного сорбента с образованием устойчивых коллоидов сужает возможности практического использования селективных сорбентов, так как на практике часто необходимо достижение степени очистки от радионуклидов в десятки и сотни тысяч раз, чего нельзя добиться даже при минимальной подверженности сорбента к пептизации в условиях воздействия агрессивной среды КО.

Синтез ферроцианидных сорбентов на основе углеродных волокон

Сложность задачи синтеза новых композитных сорбентов на основе кристаллических веществ заключается в том, что для повышения эффективности сорбции необходимо уменьшать размеры кристаллитов сорбента, что, в свою очередь,

приводит к значительному повышению коллоидной неустойчивости композитного сорбента в растворе.

Обе вышеуказанные проблемы удалось решить добавкой солей алюминия (рис. 1), что позволило получить более мелкие кристаллы металла на поверхности носителя и обеспечило улучшение как кинетических характеристик при сорбции радионуклидов цезия, так и более эффективную фиксацию микрокристаллов ферроцианида на поверхности носителя. Предлагаемый способ позволяет получать сорбенты с более широким спектром использования, чем известные ферроцианидные сорбенты. Так волокнистые металлуглеродные сорбенты могут быть эффективно использованы для очистки высокосолевых КО ЖРО от радионуклидов цезия и для контроля содержания радионуклидов цезия в природных водах.

Лабораторные исследования сорбционных свойств полученных материалов показали их высокую эффективность при извлечении радионуклидов ^{137}Cs из растворов различного состава.

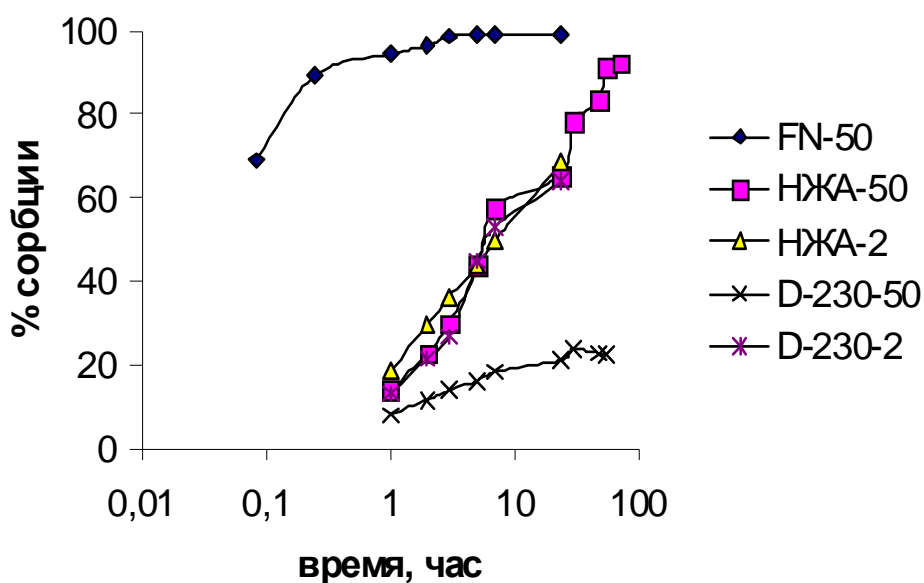


Рис. 2. Кинетика процесса сорбции ^{137}Cs из 50 мл растворов NaCl с использованием 100 мг ферроцианидного сорбента (FN), исходная активность ^{137}Cs $3 \cdot 10^4$ Бк/л

Из графика на рисунке 2 видно, что в течение 1 часа степень извлечения Cs ферроцианидным сорбентом FN достигает 95 – 98%, в то время как степень извлечения ^{137}Cs с помощью известных сорбентов НЖА (производитель ИФХ РАН) и D-230 (производитель «Dow Chemical», США) не превышает 15-20%.

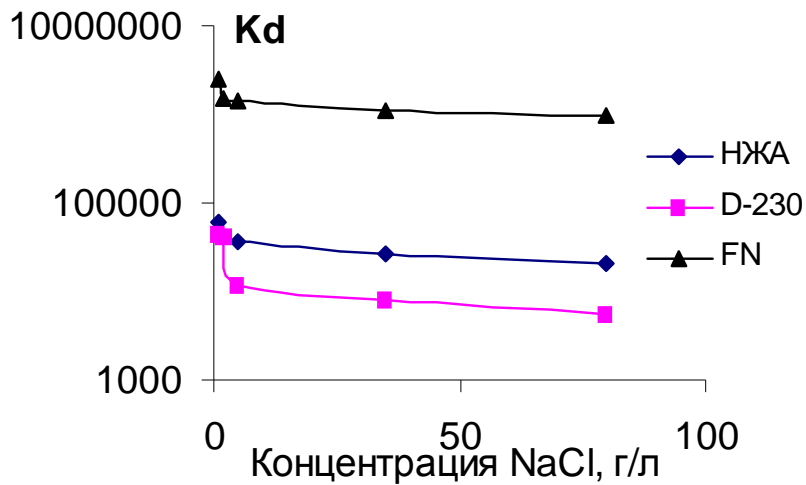


Рис. 3. Коэффициенты распределения при сорбции ^{137}Cs различными сорбентами из растворов NaCl

Из рисунка 3 следует, что коэффициент распределения для ферроцианидного сорбента (FN), полученного на основе Актилена – Б (производитель НПО "Химволокно" ТУ 6-06-И160-87), выше на два порядка по сравнению с НЖА и D-230.

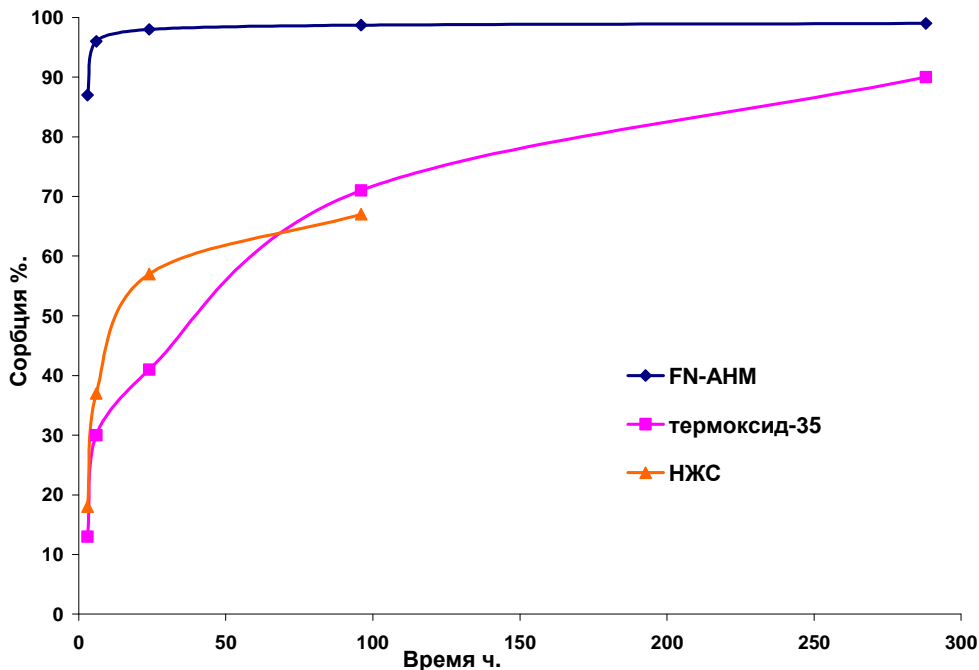


Рис. 4. Кинетика сорбции ^{137}Cs на ферроцианидных сорбентах из раствора боратов натрия, рН -12, общее солесодержание 160 г/л

На рисунке 4 видно, что при использовании предлагаемого никелевого ферроцианидного сорбента на основе волокна АНМ (производитель НПО «Неорганика» ТУ 1916-104-04838763-00) равновесие устанавливается за более короткий период времени по сравнению с гранулированными ферроцианидными сорбентами НЖС (производитель ИФХ РАН) и Термоксид-35 (производитель ЗАО

НПФ «Термоксид» ТУ 6200-305-12342266-98). При соотношении массы сорбента к массе раствора 2:5000 разработанный сорбент извлекает до 90% ^{137}Cs за 3 часа.

Разработанные сорбенты были применены для очистки ЖРО из хранилищ отработанных топливных контейнеров на объекте ФГУП «ДальРАО». Волокнистая структура сорбентов позволила использовать радиальные фильтры с большой фильтрующей поверхностью для механического отделения от взвесей и коллоидных частиц топливной композиции, присутствующей в ЖРО. Была использована двухступенчатая схема очистки (патент РФ № 2369929):

Первая ступень:

«Волокнистый ферроцианидный сорбент FN» (патент РФ №2345833) + катионит КУ-2-8

Вторая ступень:

«Селективный сорбент ZF» (ТУ 2164-014-02698192-2007) + катионит КУ-2-8

Некоторые результаты, полученные при переработке ЖРО, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Удельная активность ЖРО на различных стадиях очистки

	^{137}Cs Бк/л	$^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ Бк/л	α - излучающие радионуклиды Бк/л
Исходная активность	7.2×10^8	4.9×10^8	2.3×10^4
Первая ступень очистки	9×10^5	7×10^5	Менее 16
Вторая ступень очистки	63 (110)*	47 (50)*	Менее 16 (30 ^{235}U)*

* - Активность, допустимая для слива в открытую гидросеть.

Гидротермальное окисление органических веществ, присутствующих в ЖРО АЭС

Удаление металлоорганических комплексов радионуклидов кобальта, марганца и других продуктов коррозии металлических частей оборудования, находящегося в зоне высокой плотности потоков нейтронов, является одной из наиболее сложных проблем при очистке высококонцентрированных ЖРО. Поступление таких комплексов в ЖРО связано с дезактивацией оборудования первого и второго контуров АЭС. Особенно большие проблемы с удалением радионуклидов возникают в том случае, если органические лиганды образуют с радионуклидами очень прочные комплексы.

Для очистки концентрированных ЖРО - КО АЭС применялось достаточно большое число окислительных методов. Большинство работ по использованию таких методов как фотокаталитическое окисление, электрохимическое окисление, окисление перманганатом и т.п. не вышло за рамки лабораторных исследований. Окисление КО с помощью озона нашло промышленное применение, гидротермальное каталитическое окисление и окисление плазменным разрядом в растворе прошли стадию пилотных испытаний и данные проекты находятся в стадии проектирования в России и в Южной Корее, соответственно. Сравнение эффективности различных методов окисления по опубликованным источникам приведено на рисунке 5.

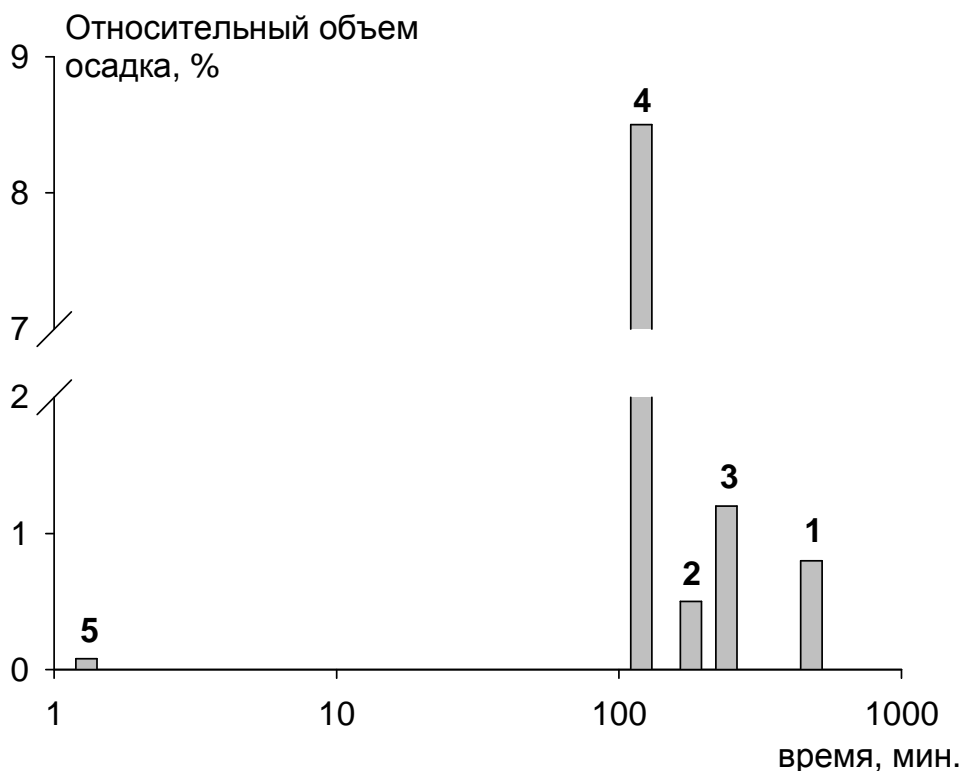


Рис. 5. Сопоставление различных методов окисления КО АЭС по скорости и объему образующегося осадка - окисление озоном (15 мг/л) при 20°C (1) и 60°C (2), электрохимическое окисление на платиновом аноде (3), окисление «электрической дугой» (4), гидротермальное окисление перекисью водорода на магнетите при 250°C (5)

Из рисунка 4 видно, что основные разработанные методы деструкции металлоорганических комплексов обладают в большей или меньшей степени определенной эффективностью в процессе очистки КО от различных коррозионных радионуклидов. Однако все они в значительной степени, как по объему образующегося осадка, так и по скорости процесса, уступают методу гидротермального окисления.

Макропористые катализаторы для гидротермального окисления

Одним из существенных затруднений, связанных с катализом гидротермального окисления металлоорганических комплексов коррозионных радионуклидов, является то, что в реальных КО АЭС присутствует значительное количество нерадиоактивных комплексов переходных металлов, которые образуют на поверхности катализатора оксидные отложения. Эти отложения, хотя и проявляют каталитические свойства в отношении реакции гидротермального окисления металлоорганических комплексов, приводят к существенному уменьшению реальной поверхности раздела фаз – оксидный катализатор - раствор. Такое уменьшение поверхности раздела хорошо видно на АСМ изображениях, приведенных на рисунке 6.

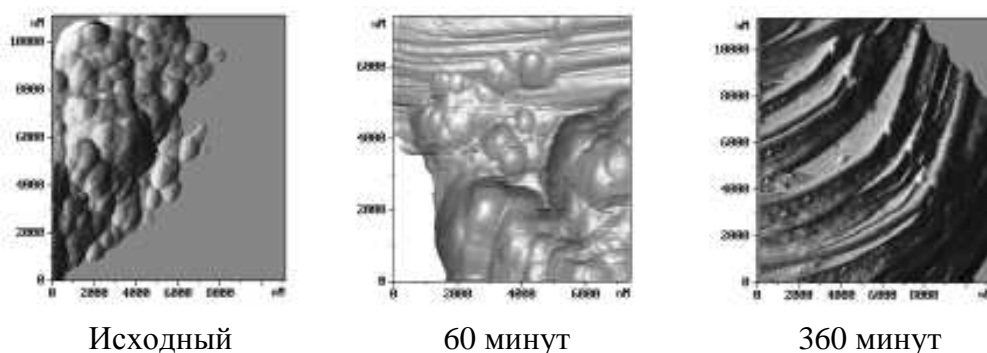


Рис. 6. Частицы мезопористого магнетита на разных стадиях окисления Со-ЭДТА комплексов

Разумным выходом представляется использование макропористых катализаторов окисления. В этом случае образование металлооксидных частиц, стабилизированных продуктами окисления ЭДТА (иминоуксусной кислотой и др.), не будет приводить к коагуляции устьев мезопор частицами, соразмерными с мезопорами катализатора.

Структура и свойства материалов, получаемых в темплатном синтезе

Получение макропористых катализаторов проводится темплатным синтезом с применением в качестве темплата силоксан-акрилатной эмульсии (КЭ 13-36, размер частиц 160 нм, производство ООО НПП «Астрохим» ТУ 2251-016-18733105-2002) с включенными наночастицами благородных металлов. Мицеллы силоксан-акрилатной эмульсии можно схематично представить в виде двух сфер, внешняя из которых является гидрофильной и содержит значительное количество ионизованных карбоксильных групп, а внутренняя гидрофобная содержит силоксановые фрагменты. Наноразмерные частицы металлов (золото, платина, палладий) внутри мицелл эмульсии были получены введением в раствор комплексных солей благородных

металлов и последующим восстановлением. В дальнейшем, при добавлении раствора соли гидролизующегося металла (например хлорида титана), происходят следующие процессы (рис. 7), при которых гель гидроксида металла образуется вокруг частиц эмульсии. При последующей температурной обработке происходит выгорание органической части эмульсии с образованием пористого ксерогеля.

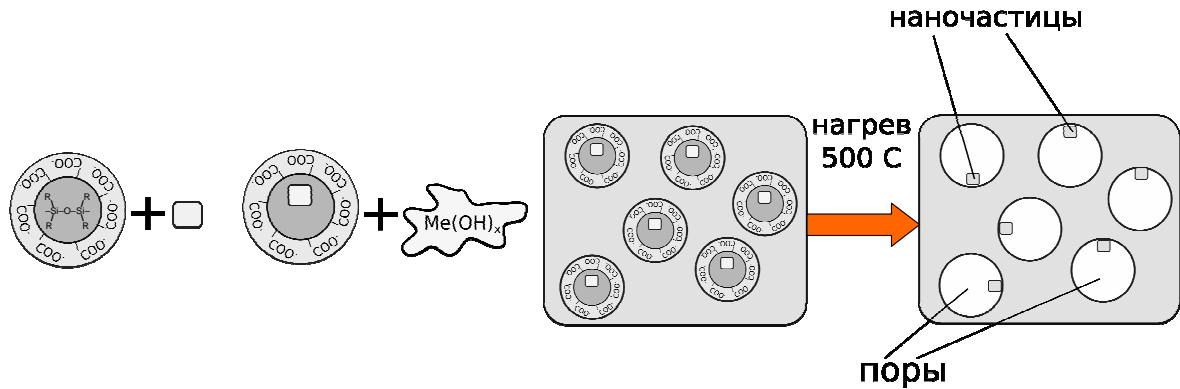


Рис. 7. Схема синтеза макропористых сорбентов с иммобилизованными наночастицами

Размер частиц металлов в порах матрицы зависит от способа их введения в эмульсию. Так, из рисунка 8 видно, что например размеры частиц золота в макропористой матрице TiO_2 при восстановлении золота гидразином намного больше, чем при термическом восстановлении золота в эмульсии.

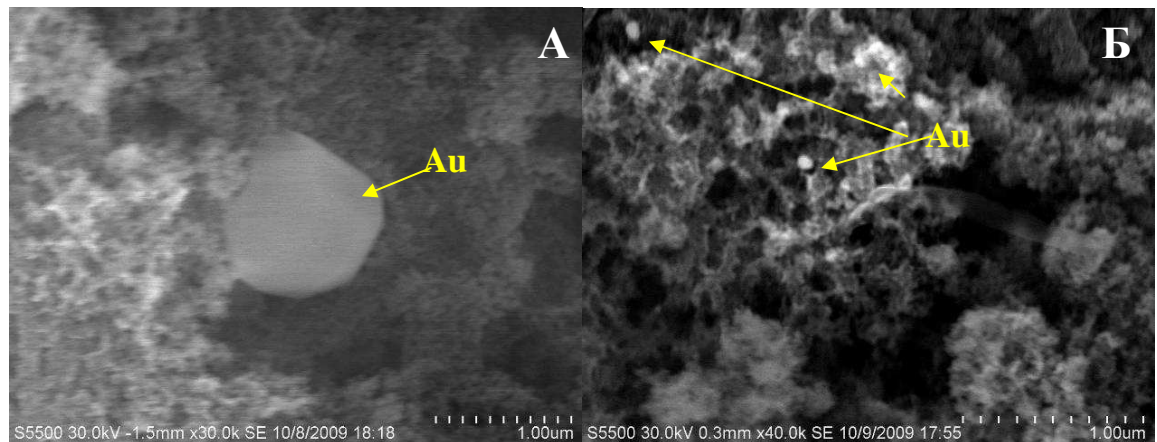


Рис. 8. (Начало)

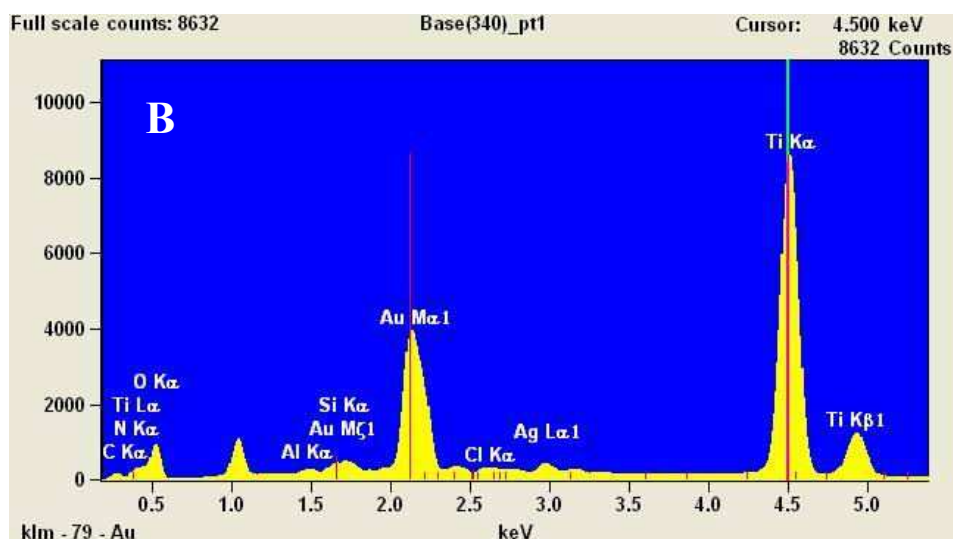


Рис. 8. (Продолжение) СЭМ изображение макропористого диоксида титана с иммобилизованными частицами золота. Восстановление золота в эмульсии проводили гидразином - (А) и термически (100°C) - (Б). (В) - анализ химического состава поверхности

Важной проблемой синтеза пористых материалов, в том числе, содержащих функционализирующие наночастицы, является создание развитой структуры макропор. Проведенные исследования показали, что после прокаливания эмульсии КЭ-13-36 при выгорании кремнеорганической составляющей силоксан-акрилового сополимера образуются также и остаточные частицы кремнезема, которые также распределяются в макропористой структуре и частично блокируют связность образующихся макропор. Гидротермальная обработка таких систем приводит к растворению наночастиц кремнезема с повышением связности пористой системы ксерогеля (Рис. 9).

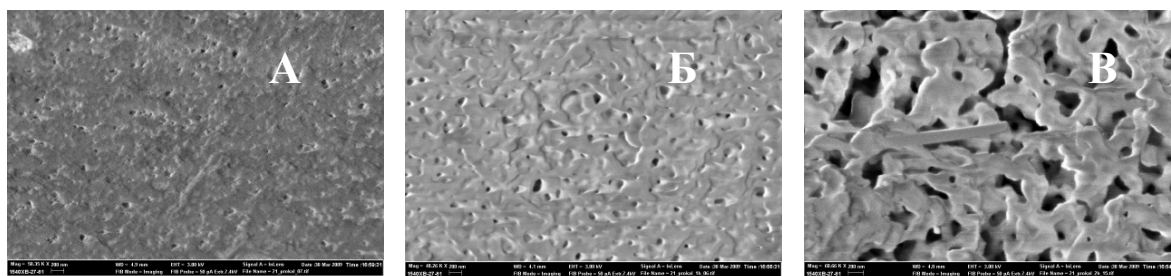


Рис. 9. СЭМ изображение ксерогеля SiO_2 , полученного в присутствии эмульсии КЭ 13-36: прокаленный при 500°C - (А), тот же ксерогель после гидротермальной обработки в течение 1 часа при 200°C - (Б) и в течение 2 часов при 200°C - (В)

Результаты исследования пористой структуры образцов прокаленного ксерогеля и ксерогеля, обработанного в гидротермальных условиях, с применением

метода дифференциальной ртутной порометрии показали, что гидротермальная обработка приводит к сужению распределения пор по размерам (упорядочиванию пористой структуры), а также к значительному увеличению общего объема пор.

Не менее интересна структура другого типа макропористых катализаторов гидротермального окисления - оксидов марганца, содержащих наночастицы благородных металлов, в частности, золота. В последнее время получены эффективные образцы подобных материалов. Однако проводимые ранее исследования пористой структуры оксидов марганца, главным образом были связаны с микро- и мезопорами, в то же время, макропористая структура синтезированных оксидов практически не контролировалась, хотя она может оказывать существенное влияние на каталитические свойства материала.

Значительные различия, как в химических, так и в структурных свойствах пористых оксидов марганца, получаемых темплатным синтезом, обнаруживаются при различных режимах выжигания органического темплата. При этом пористая структура образцов в значительной степени зависит от содержания кислорода в атмосфере в процессе нагревания образца. При нагревании материала в атмосфере воздуха происходит возгорание материала при температурах от 150 до 350°C в зависимости от скорости нагрева. При возгорании образца происходит разрушение макропористой структуры. Уменьшение содержания кислорода в атмосфере при прокаливании образца, напротив, позволяет получать материалы с более регулярной пористой структурой.

На рисунке 10 показаны ртутные порограммы образцов, полученных при сжигании темплата на воздухе с содержанием кислорода 21% (кривая М-3), и в атмосфере, содержащей 2 % кислорода (кривая М-1). Видно, что в первом случае интрузия ртути в образец соответствует практически непрерывному распределению пор по размерам в пределах от нескольких микрон до десятков нанометров, а во втором – наблюдается относительно узкое распределение по размерам, близкое к размерам частиц эмульсии КЭ-13-36. Увеличивая впоследствии температуру прокалки образца до 650°C, можно получить макропористый оксид марганца (III) с меньшим объемом пор, но с тем же средним радиусом (рис. 10, кривая М-2).

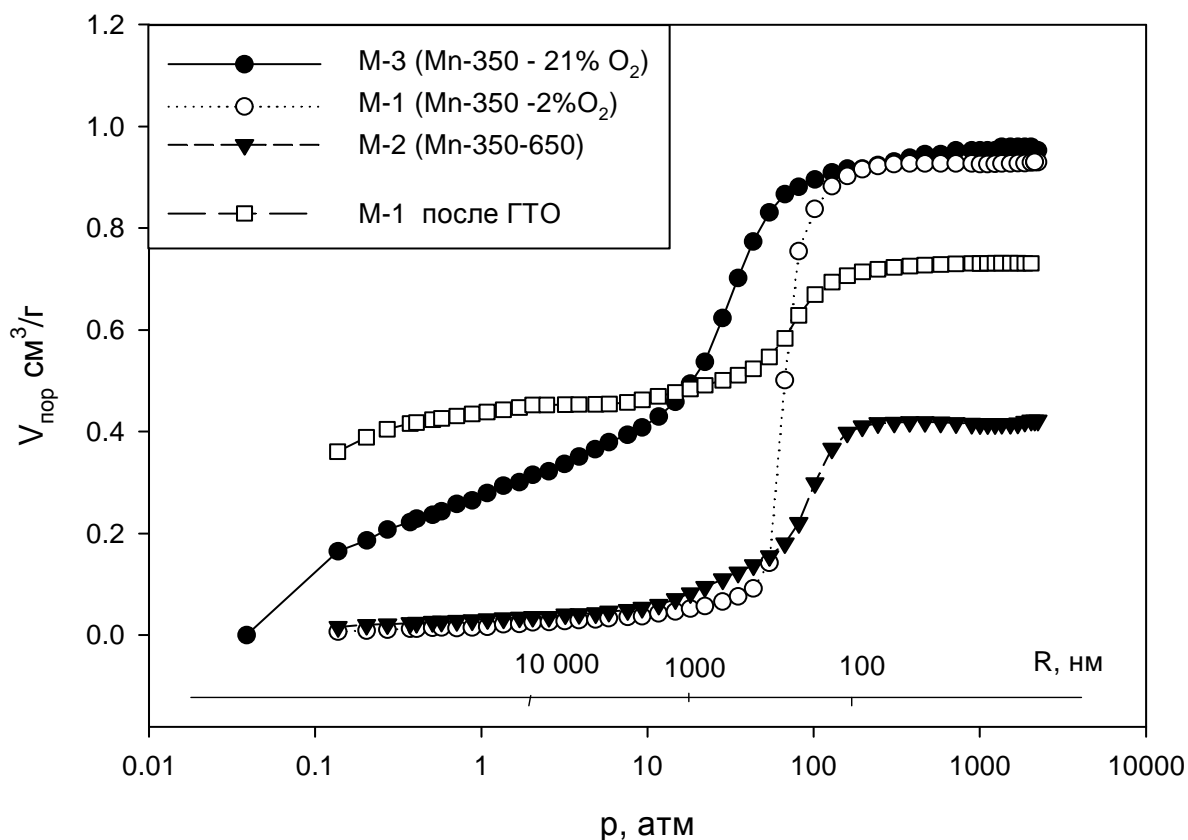


Рис. 10. Интрузия ртути в образцы макропористых оксидов марганца

Данные, приведенные в таблице 2, показывают, что синтез макропористых материалов для различных применений (в том числе и для сорбции и катализа макромолекул и макромолекулярных агрегатов) может быть проведен достаточно целенаправленно.

Таблица 2

Структурные параметры некоторых макропористых катализаторов на основе оксидов марганца

Образец (условия отжига)	$S_{уд}$, m^2/g	$V_{макропор}$, cm^3/g
М-1 ($t=350^{\circ}C$, 2% O_2)	31.0	0.92
М-2 ($t=350^{\circ}C$, 2% O_2 + $650^{\circ}C$, 21% O_2)	19.6	0.38
М-3 ($t=350^{\circ}C$, 21% O_2)	24.3	0.60
М-4 ($t=350^{\circ}C$, 2% O_2 + $500^{\circ}C$, 21% O_2)	35.0	0.45

Исследование каталитической активности на модельных растворах

Полученные образцы макропористых катализаторов были использованы для катализа процессов гидротермального окисления комплексов Со-ЭДТА, что перспективно для очистки радиоактивных отходов. На рисунке 11 показана зависимость очистки модельного раствора Со-ЭДТА, содержащего смесь ЭДТА-комплексов меди и кобальта, от радионуклидов кобальта в проточном процессе гидротермального окисления комплексов ЭДТА пероксидом водорода на слое макропористых катализаторов.

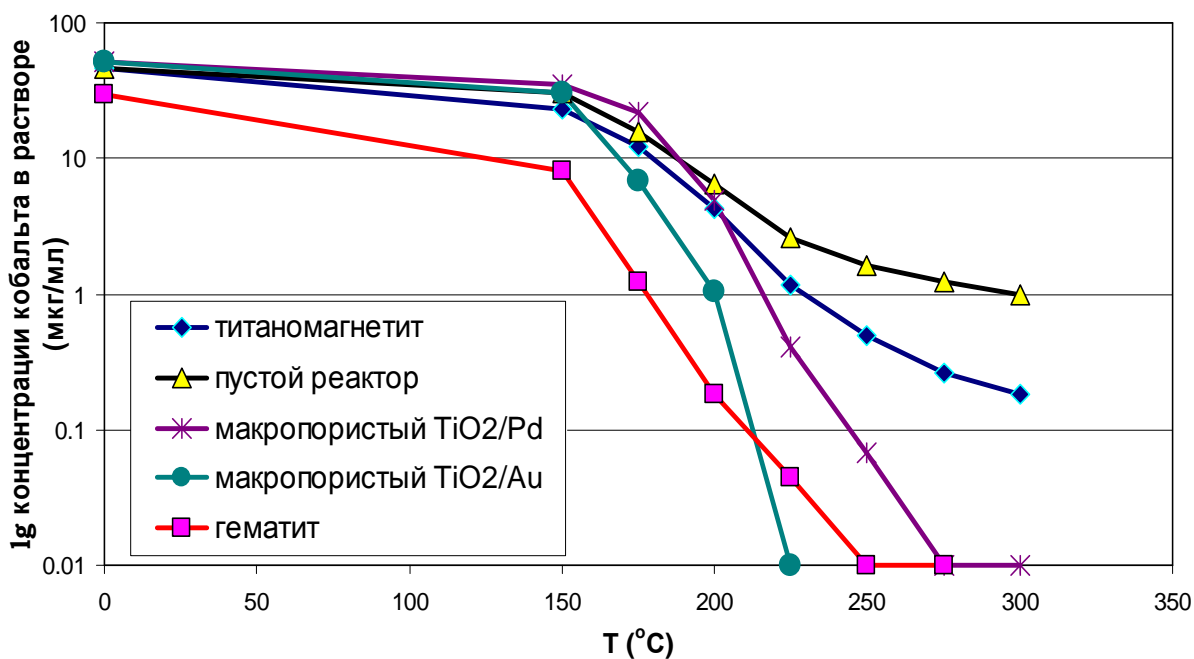


Рис. 11. Изменение концентрации кобальта при гидротермальном окислении модельного раствора Со-ЭДТА пероксидом водорода на разных катализаторах

Видно, что использование макропористых катализаторов, содержащих наноразмерные частицы золота, позволяет снизить температуру гидротермального окисления на 50°C по сравнению с непористым катализатором – титаномагнетитом – использовавшимся в процессе до настоящего времени.

Исследование каталитической активности на реальных кубовых остатках

Испытания, проведенные на Нововоронежской АЭС на реальных концентрированных ЖРО полностью подтвердили сделанные выводы (рис. 12.), что позволяет говорить о возможности использования полученных макропористых катализаторов в промышленных масштабах для гидротермального окисления КО АЭС.

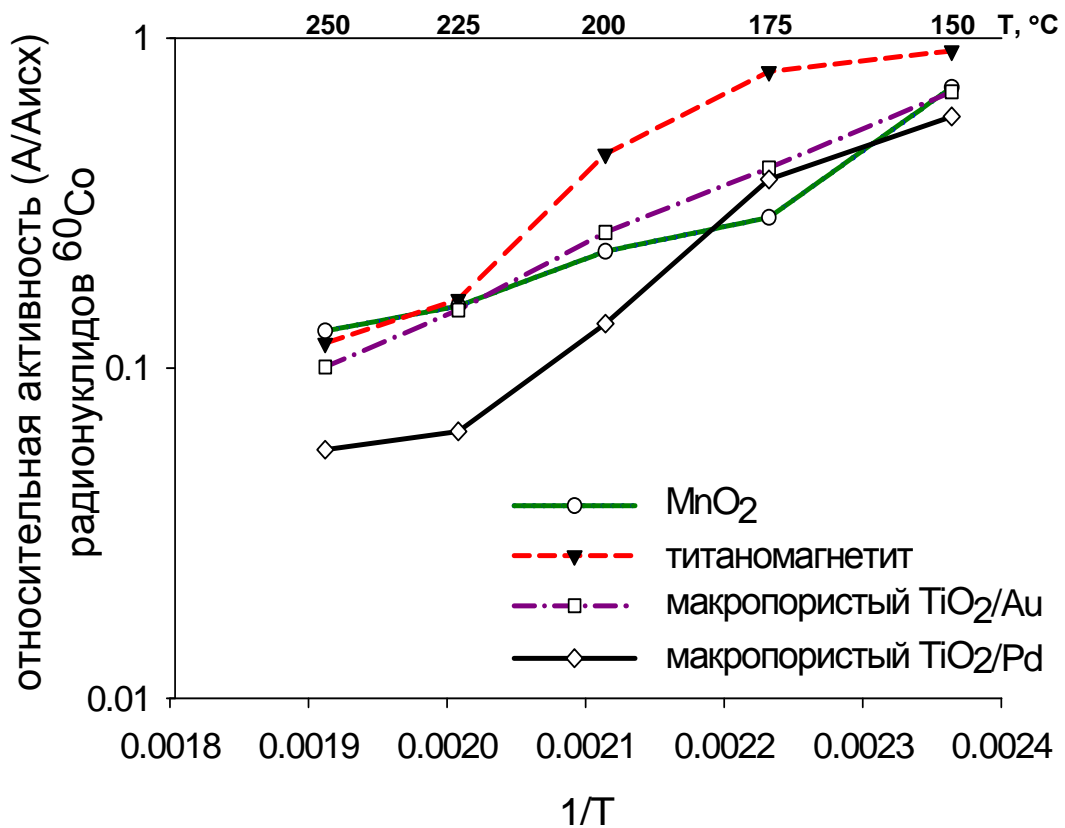
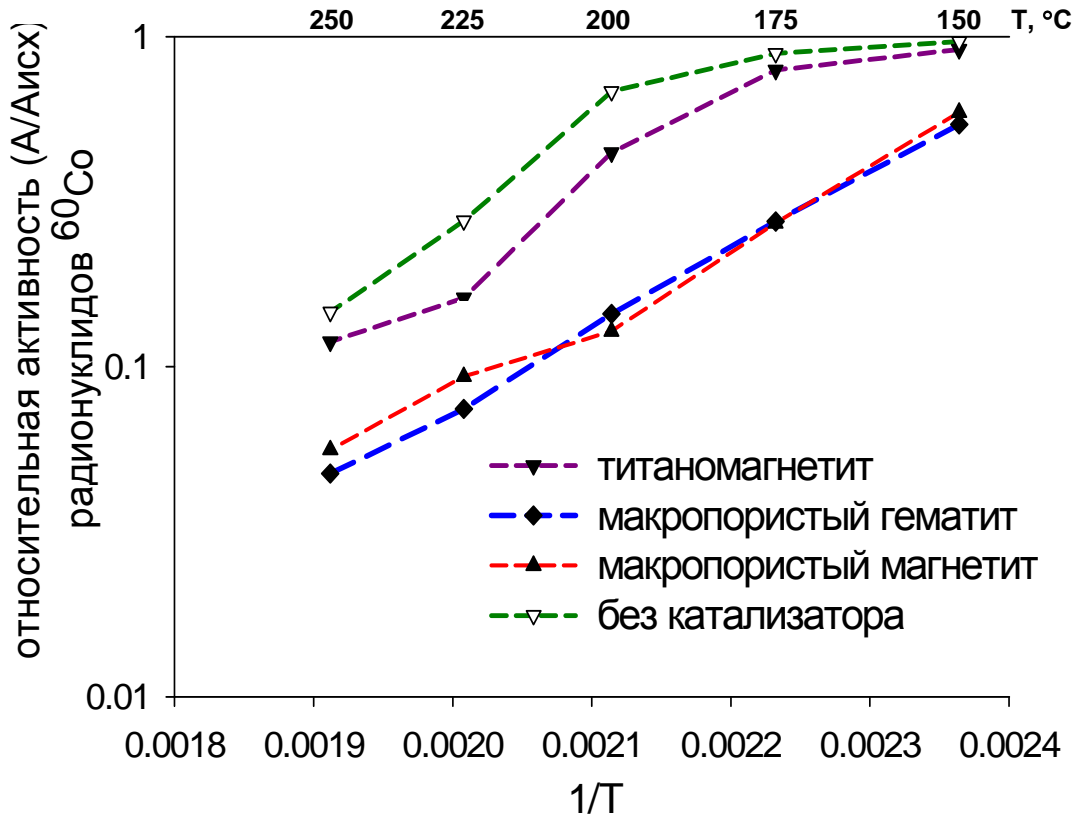


Рис. 12. Результаты испытаний макропористых катализаторов для очистки реальных кубовых остатков Нововоронежской АЭС от радионуклидов кобальта гидротермальным окислением

В таблице 3 представлена величина удельной поверхности макропористых катализаторов, исследованных в процессе ГТО КО Нововоронежской АЭС.

Таблица 3

Удельная поверхность макропористых катализаторов

Образец	Суд, м ² /г
Титаномагнетит	0,082
Макропористый магнетит	9,507
Макропористый гематит	19,938
MnO ₂	23,765
TiO ₂ /Au	36,841
TiO ₂ /Pd	39,796

По результатам стендовых испытаний предложена принципиальная схема технологии утилизации КО АЭС, позволяющая комплексно решить проблему переработки среднеактивных концентрированных ЖРО (рис. 13). Она включает в себя стадию предварительной фильтрации через фильтр, заполненный волокнистым ферроцианидным сорбентом (патент РФ №2345833), при этом предполагается снижение удельной активности КО примерно до 1% от исходного значения. Предварительно очищенный КО подается на стадию гидротермального окисления, после чего охлаждается в теплообменнике и подается на окончательную фильтрацию через второй фильтр с волокнистым ферроцианидным сорбентом, на котором происходит доочистка от радионуклидов ¹³⁷Cs до соответствующих норм радиационной безопасности. Очищенный КО подается на цементацию, а отработанные ферроцианидные фильтры и реакторы являются единицами хранения ТРО.

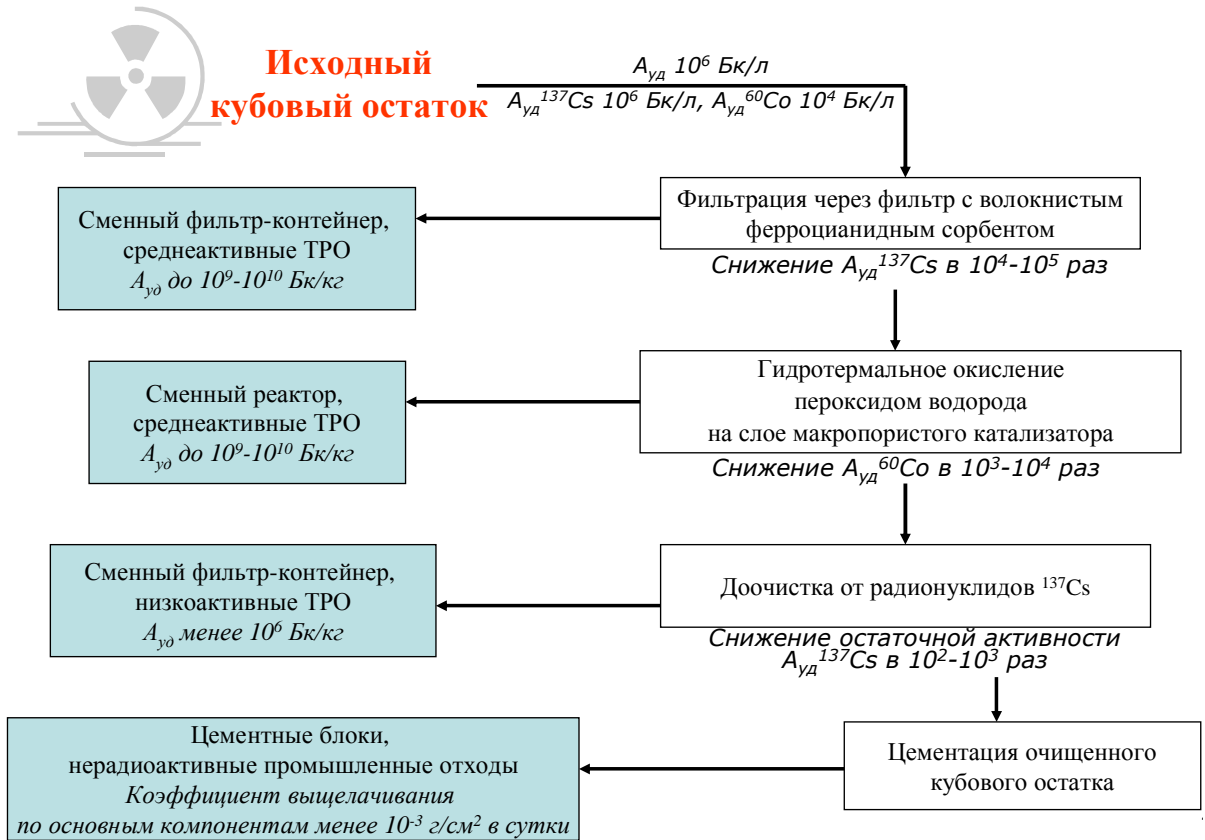


Рис. 13. Принципиальная схема технологии комплексной очистки КО АЭС

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый способ получения ферроцианидных сорбентов на основе углеродных волокон, обеспечивающий высокую устойчивость к пептизации в высокосолевых щелочных растворах. Полученные сорбционные материалы обладают значительно большей (в сравнении с гранулированными) удельной площадью поверхности. Ферроцианидные сорбенты, синтезированные разработанным методом, обладают более высоким содержанием микрокристаллической фазы, не зависящей от количества ионно-обменных групп углеродного носителя, и, соответственно, независимо от типа носителя, обладают высокой скоростью сорбции, высокой сорбционной емкостью и высоким коэффициентом распределения.
2. Проведены испытания полученных сорбентов и представлено сравнение с основными отечественными и зарубежными промышленными образцами ферроцианидных сорбентов. Показано что разработанные материалы отличаются высокой селективностью по отношению к радионуклидам цезия, достигнуты высокие коэффициенты очистки реальных высокосолевых ЖРО. Полученные сорбенты прошли успешные лабораторные и промышленные испытания и в настоящее время применяются на объектах ФГУП «ДальРАО».
3. Изучен процесс гидротермального окисления комплексов Со-ЭДТА в области температур от 150 до 300°C. Показано, что проточное гидротермальное окисление с фильтрацией через слой оксидов переходных металлов позволяет эффективно очищать растворы, содержащие такие комплексы, от радионуклидов Со. Предложено использование макропористых оксидов переходных металлов как катализаторов гидротермального окисления.
4. Методом темплатного синтеза, с использованием в качестве темплат силоксан-акрилатных микроэмульсий, получены макропористые катализаторы гидротермального окисления. Введение в эмульсию комплексных солей благородных металлов (золота, платины, палладия) с последующим восстановлением, позволило получить наноразмерные металлические частицы, равномерно распределенные в пористом пространстве катализатора. Показано, что гидротермальная обработка полученных катализаторов позволяет значительно повысить связность пористой системы образца. Установлено, что прокаливание и гидротермальная обработка некоторых ксерогелей может приводить к переходу аморфных макропористых структур, получаемых при синтезе ксерогелей, в макропористые структуры.

5. Установлено что использование макропористых катализаторов, содержащих менее 0.01 % наноразмерных частиц золота, позволяет снизить температуру в процессе окислительной каталитической термодеструкции комплекса Со-ЭДТА на 50°С по сравнению с непористым катализатором – титаномагнетитом – использовавшимся в процессе до настоящего времени.
6. По результатам стендовых испытаний, проведенных на первом блоке Нововоронежской АЭС, предложена принципиальная схема технологии утилизации КО с использованием разработанных материалов, позволяющая комплексно решить проблему переработки среднеактивных концентрированных ЖРО.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК:

1. 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 металлосодержащих углеродных волокон // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т. 6, Вып. 6. С. 899-904.
2. Авраменко В.А., Войт А.В., Дмитриева Е.Э., Добржанский В.Г., Майоров В.Ю., Сергиенко В.И., Шматко С.И. Гидротермальное окисление комплексов Со-ЭДТА // Доклады Академии Наук. – 2008. – Т. 418, №3. – С. 1-4.
3. Авраменко В.А., Войт А.В., Голуб А.В., Добржанский В.Г., Егорин А.М., Корчагин Ю.П., Майоров В.Ю., Сергиенко В.И., Шматко С.И. Гидротермальная переработка жидких радиоактивных отходов АЭС // Атомная энергия. - 2008. - Т.107, Вып. 2. С. 150-154.
4. Добржанский В.Г., Голуб А.В., Авраменко В.А., Майоров В.Ю., Сергиенко В.И. Гидротермальная технология переработки кубовых остатков выпарных аппаратов спецводоочистки АЭС // Вестник ДВО РАН. – 2009. № 2. - С. 3-8.
5. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Войт А.В., Добржанский В.Г., Егорин А.М., Задорожный П.А., Майоров В.Ю., Сергиенко В.И. Применение проточного гидротермального способа для переработки концентрированных жидких радиоактивных отходов атомных станций // Химическая технология. – 2009. - №5. - С. 307-314.
6. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Карпов П.А., Майоров В.Ю., Мироненко А.Ю., Паламарчук М.С., Сергиенко В.И. Макропористые катализаторы для жидкофазного окисления на основе оксидов марганца, содержащих наночастицы золота // Доклады Академии Наук. – 2010. - Т. 435, №4. - С. 1-5.

Патенты:

1. Способ получения ферроцианидных сорбентов : Патент №2345833 Российская Федерация : МПК В01J20/02 (2006.01), В01J20/30 (2006.01) / В.И. Сергиенко, В.А. Авраменко, В.В. Железнов, В.Ю. Майоров ; Институт химии ДВО РАН – № 2007143796/15 ; заявл. 26.11.2007, опубл. 10.02.2009, БИ №4.
2. Способ очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия : Патент № 2369929 Российская Федерация : МПК G21F9/12 (2006.01) / В.И. Сергиенко, В.А. Авраменко, В.В. Железнов, В.Ю. Майоров ; Институт химии ДВО РАН – № 2008123414/06 ; заявл. 09.06.2008, опубл. 10.10.2009, БИ №28.

Материалы конференций:

1. Майоров В.Ю., Голуб А.В., Егорин А.М. Гидротермальные технологии для переработки концентрированных жидких радиоактивных отходов АЭС // Материалы XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам "Ломоносов-2008", Химия - М.: ООО "Книжный дом "Университет", 2008.- Москва, 8-11 апр. 2008г. – С.559.
2. Майоров В.Ю. Голуб А.В. Гидротермальные технологии для переработки концентрированных жидких радиоактивных отходов АЭС // Третья Российская школа по ядерной химии и ядерным технологиям: Тезисы стендовых докладов. Озерск, 8-12 сентября 2008г. – Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2008. – С. 38-39.
3. Майоров В.Ю., Голуб А.В. Извлечение Со и Fe из растворов ЭДТА в гидротермальных условиях // Материалы Междунар. симп. по сорбции и экстракции, Владивосток, 29 сент. – 4 окт. 2008г. – Владивосток: Дальнаука, 2008. - С. 334.
4. Майоров В.Ю., Авраменко В.А., Голуб А.В. Гидротермальное окисление комплексов Со-ЭДТА в субкритических условиях // Тезисы докладов V Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации», Суздаль, 15-18 сентября 2009г. – Суздаль, 2009. - С. 88.
5. Майоров В.Ю., Голуб А.В., Добржанский В.Г., Авраменко В.А. Гидротермальная переработка ЖРО АЭС. Результаты стендовых испытаний на Нововоронежской и Курской АЭС // Шестая Российская конференция по радиохимии. Радиохимия-2009: Тезисы докладов. Москва, 12-16 октября 2009г. – Озерск: ФГУП «ПО «Маяк», 2009. – С. 283.
6. Майоров В.Ю., Мироненко А.Ю., Паламарчук М.С., Карпов П.А. Макропористые катализаторы для гидротермального окисления металлоорганических комплексов при очистке жидких радиоактивных отходов // Четвертая Российская школа по радиохимии и ядерным технологиям: Тезисы стендовых докладов. Озерск, 6-10 сентября 2010г. - Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2010. - С. 101-102.
7. Авраменко В.А., Братская С.Ю., Карпов П.А., Майоров В.Ю., Мироненко А.Ю., Паламарчук М.С. Структурные характеристики макропористых сорбентов-катализаторов // Материалы III Междунар. симп. по сорбции и экстракции, Владивосток, 20-24 сентября 2010г. – Владивосток: ДВГТУ, 2010. С. 111-112.