

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

ПАЛАМАРЧУК МАРИНА СЕРГЕЕВНА

КОНДИЦИОНИРОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
чл.-корр. РАН, доктор химических наук
Братская С.Ю.

Владивосток – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1 Литературный обзор.....	14
1.1 Ионообменные смолы на объектах атомной промышленности, отработанные ионообменные смолы	14
1.1.1 Применение ионообменных смол в системах спецводоочистки АЭС.....	14
1.1.2 Резорцинформальдегидные смолы.....	16
1.1.3 Методы кондиционирования ОИОС, загрязнённых радионуклидами	18
1.1.4 Причины образования неорганических отложений на ОИОС	25
1.2 Применение ЭДТА в процессах дезактивации на АЭС и проблема переработки образованных ЖРО.....	27
1.2.1 ЭДТА как универсальный хелатирующий агент.....	27
1.2.2 Проблема кондиционирования ЖРО, содержащих ЭДТА.....	32
1.2.3 Методы иммобилизации кобальта из ЖРО, содержащих ЭДТА..	33
1.2.4 Термическая устойчивость ЭДТА и комплексов ЭДТА.....	39
1.3 Гидротермальное окисление как перспективный метод переработки трудноокисляемых органических соединений	40
1.3.1 Сверхкритическое водное окисление	41
1.3.2 Субкритические гидротермальные процессы.....	42
1.3.3 Применение гидротермальных процессов для переработки ОИОС	44
1.3.4 Гидротермальное окисление кубовых остатков АЭС, содержащих комплексы Со-ЭДТА.....	45
Заключение к главе 1	47
ГЛАВА 2 Экспериментальная часть	48
2.1 Материалы	48
2.1.1 Реагенты	48
2.1.2 Сорбенты.....	48

2.1.3 Резорцинформальдегидные смолы.....	48
2.1.4 Стиролдивинилбензолные смолы.....	49
2.1.5 Катализаторы ГТО	51
2.1.6 Оксиды железа.....	52
2.2 Дезактивация ОИОС	52
2.2.1 Дезактивация ОИОС без использования РФС	53
2.2.2 Дезактивация ОИОС с использованием РФС	54
2.2.3 Дезактивация образца ОИОС-1 с применением схемы кондиционирования стиролдивинилбензолных смол	56
2.3 Процессы в гидротермальных условиях и при повышенной температуре.....	57
2.3.1 Устройство и принцип работы экспериментальной установки ГТО	57
2.3.2 ГТО растворов резорцина и РФС	59
2.3.3 ГТО растворов, содержащих ЭДТА.....	61
2.3.4 ГТО растворов, содержащих комплексы Со-ЭДТА, с использованием катализаторов	63
2.3.5 Исследование кинетики восстановления Со(III) и осаждения ⁵⁷ Со при температуре ниже 100 °С.....	64
2.4 Растворение РФС и оксидов железа, исследование сорбции радионуклидов.....	65
2.4.1 Растворение оксидов железа.....	65
2.4.2 Растворение РФС	66
2.4.3 Тестирование РФС в циклах сорбции-регенерации	67
2.4.4 Сорбция радионуклидов ⁵⁷ Со из растворов РФС	68
2.4.5 Сорбция комплексов ЭДТА анионитом АВ-17-8.....	68
2.5 Аналитическое оборудование.....	69
ГЛАВА 3 Оценка применимости ГТО для комплексного решения проблемы кондиционирования ОИОС	71
3.1 Гидротермальное окисление резорцина	71
3.2 Гидротермальное окисление модельных дезактивирующих растворов, содержащих ЭДТА.....	78
Заключение к главе 3	82

ГЛАВА 4 Исследование механизма гидротермальной деструкции комплексов Со-ЭДТА	83
4.1 Термическое восстановление Со(III) в комплексах Со(III)ЭДТА	83
4.2 Причины, приводящие к осаждению кобальта	87
4.3 Влияние избытка ЭДТА на осаждение кобальта	89
4.4 Критерии выбора катализаторов ГТО.....	95
Заключение к главе 4	98
ГЛАВА 5 Кондиционирование резорцинформальдегидных ОИОС	99
5.1 Растворение резорцинформальдегидной смолы.....	99
5.2 Гидротермальное окисление растворов РФС.....	102
Заключение к главе 5	108
ГЛАВА 6 Кондиционирование стиролдивинилбензолных ОИОС	110
6.1 Щелочная дезактивация ОИОС	110
6.2 Кислотная дезактивация ОИОС	119
6.3 Иммобилизация радионуклидов из дезактивирующих растворов	122
6.4 Схема кондиционирования ОИОС	125
Заключение к главе 6	128
ВЫВОДЫ	129
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	131
ПРИЛОЖЕНИЕ	156
БЛАГОДАРНОСТИ	159

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ESI-МС – масс-спектрометрия с электроспреей ионизацией;

K_a – константа диссоциации кислоты;

K_d – коэффициент распределения, мл/г;

$K_{уст}$ – константа устойчивости комплекса;

M:L – соотношение металл : лиганд в комплексе (моль/моль);

АЭС – атомная электростанция;

ВВЭР – водо-водяной энергетический реактор;

ГТ – гидротермальный;

ГТО – гидротермальное окисление;

ГЭИДА – гидроксиэтилиминодиацетат;

Ж:Т – соотношение раствор:сорбент, мл/г;

ЖРО – жидкие радиоактивные отходы;

ЖФО – жидкофазное окисление;

ИДА – иминодиуксусная кислота;

ИК – инфракрасная спектроскопия;

КТ – коллоидное титрование;

НТА – нитрилтриуксусная кислота;

ОИОС – отработанная ионообменная смола;

ОНАО – очень низкоактивные отходы;

ОЯТ – отработавшее ядерное топливо;

ПАВ – поверхностно активные вещества;

ПТ – потенциометрическое титрование;

РАО – радиоактивные отходы;

РБМК – реактор большой мощности канальный;

РФА – рентгенофазовый анализ;

РФС – резорцинформальдегидная смола;

РФС-М – магнитный композит на основе резорцинформальдегидной смолы;

СВО – спецводоочистка;

СКВО – сверхкритическое водное окисление;

СОЕ – статическая обменная ёмкость;

$C_{\text{орг}}$ – органический углерод;

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;

ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент;

ТГ – термогидролиз;

ТРО – твёрдые радиоактивные отходы;

УФ – ультрафиолетовое излучение;

ФЦС – ферроцианидный сорбент;

ЭДЗА – этилендиаминтриацетат;

ЭДДА – этилендиаминдиацетат;

ЭДС – энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия;

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота или этилендиаминтетраацетат.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Для поддержания водно-химического режима теплоносителя на АЭС и обеспечения радиационной безопасности на объектах атомной промышленности широко применяются ионообменные смолы. Выведенные из эксплуатации отработанные ионообменные смолы (ОИОС), загрязнённые радионуклидами, относятся к радиоактивным отходам (РАО), дальнейшее обращение с которыми вызывает особые трудности. Одним из важных этапов обращения с РАО является их кондиционирование, т.е. перевод в форму, пригодную для хранения, транспортировки и захоронения [1]. Для кондиционирования ОИОС предложен ряд методов, каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки, однако ни один из них не позволяет достичь основной цели кондиционирования – надёжной иммобилизации радионуклидов в твёрдые матрицы со снижением объёмов образованных твёрдых радиоактивных отходов (ТРО), подлежащих захоронению. Ввиду отсутствия приемлемых технологий кондиционирования ОИОС, в настоящее время эти РАО не перерабатываются и накапливаются на АЭС и других предприятиях атомной промышленности. В России на площадках специализированных хранилищ АЭС по размещению жидких радиоактивных отходов накоплено ~30 тыс. м³ низко- и среднеактивных ОИОС с ежегодным приращением объёма ~500 м³; на большинстве АЭС ёмкости для хранения ОИОС близки к заполнению, в среднем степень заполнения емкостей составляет 60-85% от максимального объёма; большие объёмы ОИОС накоплены также на предприятиях Атомфлота [2, 3]. Сложившаяся ситуация обуславливает высокую актуальность проблемы кондиционирования ОИОС, для решения которой необходим поиск новых подходов, обеспечивающих максимальное сокращение объёмов РАО, снижение экологических рисков и экономических затрат при обращении с ними.

Степень разработанности выбранной темы

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

В настоящей работе предлагается отказаться от идеи глубокой окислительной деструкции матрицы стиролдивинилбензольных смол и решать проблему кондиционирования ОИОС путём перевода радионуклидов в раствор с последующей их иммобилизацией методами селективной сорбции и проточного гидротермального окисления (ГТО) пероксидом водорода, показавшего высокую эффективность при окислении органических соединений в кубовых остатках, образующихся на российских АЭС [4, 5]. Учитывая разную химическую

стойкость основных типов ОИОС, применение ГТО может быть перспективным для деструкции органических соединений в ЖРО, образующихся как при растворении нестойких резорцинформальдегидных смол (РФС), так и в процессе глубокой химической дезактивации стойких стиролдивинилбензольных смол. Однако в научной литературе такие подходы ранее не рассматривались.

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

Для достижения указанной цели решались следующие научные задачи:

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

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

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

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

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

Научная новизна

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

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

3. Уточнен механизм ГТО комплексов Со-ЭДТА, что позволило сформулировать критерии выбора катализаторов ГТО, обеспечивающих наиболее эффективную иммобилизацию радионуклидов кобальта из ЖРО, содержащих ЭДТА, в том числе образующихся при дезактивации ОИОС. Впервые показано, что термическая деструкция комплексов Со(III)ЭДТА происходит вследствие декарбоксилирования ЭДТА в результате переноса электронов с карбоксильной группы лиганда на ионы кобальта.

Практическая значимость работы

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

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

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

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

Методология и методы диссертационного исследования

Результаты диссертационной работы получены с использованием

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

Положения, выносимые на защиту

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

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

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

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

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

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

тематики работы, публикацией результатов исследования в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях и оформлением результатов интеллектуальной деятельности в виде патентов.

Работа выполнена в лаборатории сорбционных процессов Института химии ДВО РАН под руководством члена-корреспондента РАН, д.х.н. С.Ю. Братской в рамках Государственного задания ИХ ДВО РАН, тема FWFN-2022-0002, и частично при финансировании Российского научного фонда (проекты РНФ №14-13-00135 и №18-73-10066).

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

Апробация работы

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

Публикации

По теме диссертации опубликовано 18 печатных работ, включая 9 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы цитирования и перечень ВАК («Journal of Hazardous Materials», «Sustainability»,

«Доклады Академии наук», «Экология и промышленность России», «Известия вузов», «Вестник ДВО РАН»), 4 патента РФ на изобретение, 5 тезисов докладов научных конференций.

Соответствие паспорту научной специальности

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

Структура и объем диссертации

Содержание диссертационной работы изложено на 159 страницах машинописного текста. Работа состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы, приложения и благодарностей; включает 60 рисунков, 19 таблиц, 245 ссылок на отечественные и зарубежные научные работы.

ГЛАВА 1 Литературный обзор

1.1 Ионообменные смолы на объектах атомной промышленности, отработанные ионообменные смолы

Ионообменные процессы играют важную роль в технологиях водоподготовки и очистки промышленных вод. Ионообменные смолы – это нерастворимые в воде высокомолекулярные соединения, молекулы которых содержат ионогенные группы, способные к диссоциации и обмену подвижных ионов на другие, содержащиеся в водном растворе.

1.1.1 Применение ионообменных смол в системах спецводоочистки АЭС

Ионообменные процессы занимают важное место в технологическом обеспечении работы АЭС и используются для поддержания водно-химического режима в специально предусмотренных для этого системах спецводоочистки (СВО), предназначенных для переработки различных типов вод (теплоносителя, конденсата, питательных вод и т. д.). На большинстве АЭС для этих целей используются иониты с матрицами, полученными сополимеризацией стирола и дивинилбензола (ДВБ). Как правило, это катиониты марки КУ-2-8 (катионит универсальный, 2-й модификации с 8% ДВБ) и аниониты марки АВ-17-8 (анионит высокоосновной 17-й разработки с 8 % ДВБ) (рисунок 1).

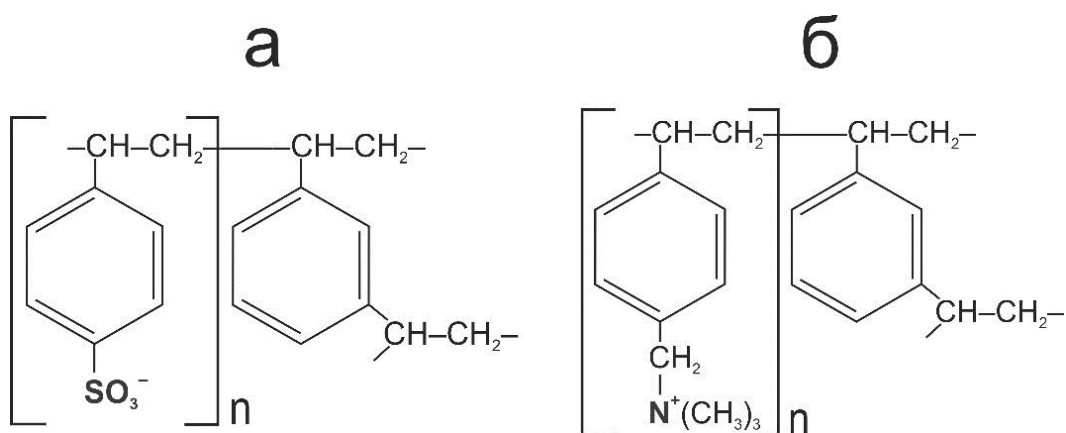


Рисунок 1 – Структурные формулы: а – катионита КУ-2-8, б – анионита АВ-17-8

В связи с большим разнообразием загрязненных радионуклидами вод, на станциях создаётся несколько СВО, каждая по своим назначениям [6]. В таблице 1 приведены номера, назначение и состав установок спецводоочистки АЭС с реакторами РБМК-1000 (реактор большой мощности канальный, 1000 МВт) и ВВЭР-1000 (водо-водяной энергетический реактор, 1000 МВт).

Таблица 1 – Назначение спецводоочисток на АЭС с реакторами РБМК-1000 и ВВЭР-1000 [7]

Номер	Назначение	Состав установки
АЭС с реакторами РБМК-1000		
СВО-1	Очистка продувочной воды КМПЦ	КФ, ФСД
СВО-2	Очистка вод бассейнов выдержки ОЯТ	МНФ
СВО-3	Очистка вод контура охлаждения каналов СУЗ	МНФ, ФСД
СВО-4	Очистка трапных вод	ФСУ, КФ, АФ, ФСД, ВА
СВО-5	Очистка воды организованных протечек	МНФ, ФСД
СВО-6	Очистка воды взрыхления конденсатоочисток	МНФ, КФ, АФ, ФСД
СВО-7	Очистка растворов при дезактивации КМПЦ	КФ, АФ
СВО-8	Подготовка ионитовых фильтров	КФ, АФ
АЭС с реакторами ВВЭР-1000		
СВО-1	Очистки теплоносителя от грубодисперсных продуктов коррозии	ФСД
СВО-2	Снижения активности теплоносителя и очистка организованных протечек	КФ, АФ
СВО-3	Очистка трапных вод	МНФ, ФСУ, КФ, АФ, ВА
СВО-4	Очистки вод бассейнов выдержки ОЯТ и баков аварийного запаса бора	
СВО-5	Очистка вод парогенератора	МНФ, КФ, АФ
СВО-6	Регенерация борной кислоты	МНФ, КФ, АФ
СВО-7	Очистка вод спецпрачечной	ВА, ФСУ, КФ, АФ, ВА
КМПЦ – контур многократной принудительной циркуляции, СУЗ – система управления и защиты, ОЯТ – отработанное ядерное топливо, КФ – катионитовые фильтры, АФ – анионитовые фильтры, ФСД – фильтры смешанного действия, МНФ – механические намывные фильтры, ФСУ – фильтры сорбционные угольные, ВА – выпарные аппараты		

Как видно из таблицы 1, на каждой СВО используются ионообменные фильтры. Общее их количество на каждой АЭС составляет несколько сотен, а суммарный объем образующихся отработанных ионообменных смол оценивается в 0,02-0,025 м³ на МВт номинальной мощности для двухконтурных реакторов типа ВВЭР и 0,08 – 0,025 м³/МВт – для одноконтурных реакторов типа РБМК [1].

Выведенные из эксплуатации отработанные ионообменные смолы (ОИОС), как правило, относятся к низко- и среднеактивным отходам и направляются на промежуточное хранение в отдельные емкости хранилища жидких радиоактивных отходов, составляя существенную часть радиоактивных отходов АЭС [2], требующих утилизации. ОИОС относят к так называемым «проблемным» РАО, так как не решена проблема их кондиционирования, важного этапа при подготовке к долговременному хранению, направленного на минимизацию риска попадания радионуклидов в окружающую среду и затрат на размещение единицы объёма ТРО [8].

Ввиду отсутствия приемлемых технологий кондиционирования ОИОС, в настоящее время эти РАО не перерабатываются и накапливаются в хранилищах. В России на площадках специализированных хранилищ АЭС по размещению жидких радиоактивных отходов накоплено ~30 тыс. м³ низко- и среднеактивных ОИОС; в большинстве случаев емкости для хранения заполнены на 60-85% от максимального объема с ежегодным приращением ~500 м³ [2, 3, 9].

1.1.2 Резорцинформальдегидные смолы

Использование резорцинформальдегидных смол (РФС) изначально ограничивалось в основном производством связующих составов (клеев, герметиков и т. п.), однако в конце прошлого века они привлекли внимание исследователей, работающих в области прикладной радиохимии, т. к. появились данные, указывающие на высокое сродство фенольных смол к катионам цезия в щелочной среде [10]. О применении РФС для сорбции радионуклидов цезия впервые упомянуто в американском патенте US 5441991 (P.B. Jane, M.W. Richard, 1995) [11], где описана методика синтеза катионита и результаты его применения

при очистке модельных и реальных ЖРО. В настоящее время катионит РФС производится промышленно, например, компаниями Boulder Scientific Co (США), Bechtel National Inc. (США), Sinvent A/S (Норвегия), Аксион (Россия) в виде зёрен неправильной и сферической формы [12–15].

Резорцинформальдегидные смолы это слабокислотные катиониты фенольного типа, которые получают реакцией поликонденсации резорцина или его гомологов с формальдегидом в присутствии щёлочи [16–19]. Метиленовые и оксидиметиленовые группы, выступающие в качестве мостиков, связывающих резорцин, находятся в орто- и пара- положениях по отношению к фенольным группам (рисунок 2).

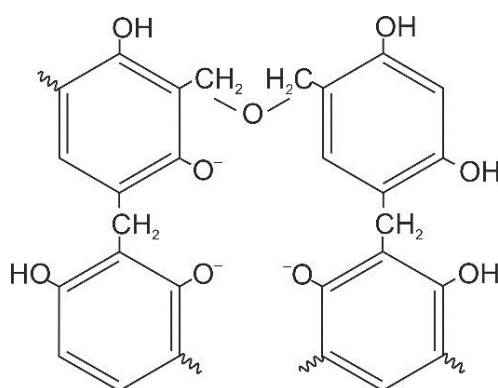


Рисунок 2 – Структурная формула РФС

Высокое сродство фенол- и резорцинформальдегидных смол к катионам цезия объясняется наличием фенольных –ОН групп и их депротонированием при увеличении рН [20]. В работах [21, 22] предположили, что природа избирательности фенольных смол заключается в доминировании стадии дегидратации катионов щелочных металлов при переходе из раствора в фазу РФС над стадией электростатического связывания с ионообменными группами. Другая модель, объясняющая природу селективности к цезию, учитывает взаимосвязь между осмотическим давлением набухшего катионита и напряжённостью полимерной сетки. В ряду щелочных металлов размер гидратированного катиона снижается от лития к цезию. По мере набухания в щелочных средах в присутствии высокой концентрации натрия или калия, в зерне РФС возрастает осмотическое давление, что приводит к росту напряженности полимерной сетки.

Это становится причиной того, что высокогидратированные катионы (Na^+ , K^+) предпочтительно обмениваются на слабогидратированные (Cs^+ , Rb^+) [23].

Благодаря способности селективно поглощать ионы Cs^+ из растворов, содержащих значительные количества натрия, и возможности многократного использования после регенерации, РФС являются весьма перспективными сорбционными материалами для использования в процессах очистки радиоактивных отходов от радионуклидов цезия на различных объектах атомной энергетики [15, 24, 25].

Высокая селективность и ёмкость по отношению к цезию при очистке ЖРО в динамических условиях сохраняется при проведении 6 и более циклов сорбции-регенерации [15, 25, 26], однако в процессе использования катиониты подвергаются радиолитической и химической деградации с постепенным ухудшением сорбционных свойств с каждым циклом [26–28], кроме того, происходит накопление на РФС радионуклидов и ионов тяжелых металлов [19, 29, 30]. Таким образом, выведенные из эксплуатации отработанные РФС являются радиоактивными отходами и требуют особого внимания при последующем обращении.

Следует отметить, что рассмотренные ниже методы предложены для кондиционирования стиролдивинилбензольных ОИОС. В то же время поведение РФС при применении перечисленных методов не изучено и может существенно отличаться из-за различий в физическо-химических свойствах полимеров (радиационная, химическая и термическая стабильность). В ряде работ прогнозируется, что отработанные РФС после финального элюирования цезия будут относиться к низкоактивным РАО с возможностью их прямого захоронения [15, 26], однако существует опасность миграции радионуклидов в окружающую среду в результате деструкции РФС при долговременном хранении [30].

1.1.3 Методы кондиционирования ОИОС, загрязнённых радионуклидами

Для кондиционирования ОИОС предложен ряд методов, которые по степени воздействия на органическую матрицу можно разделить на

недеструктивные методы, т.е. прямое отверждение ионитов включением в твёрдые инертные матрицы, и деструктивные, связанные с разрушением ОИОС с последующим отверждением продуктов деструкции перед захоронением [31–33].

Иммобилизация в твёрдых матрицах достигается за счет двух одновременных процессов: затвердевания и стабилизации. Первый направлен на повышение механических характеристик конечных ТРО, а второй – на снижение подвижности радионуклидов. В качестве матриц при отверждении ОИОС предлагается использовать цемент, битум и синтетические органические полимерные матрицы.

Цементирование является одним из наиболее доступных методов отверждения благодаря невысокой стоимости технологического оборудования и матричных материалов, а также взрыво- и пожаробезопасности конечного продукта. Прямое отверждение ОИОС в цементных растворах практикуется в разных странах уже более шести десятилетий. Как правило, в качестве матрицы используется обычный портландцемент. Процесс иммобилизации при цементировании ОИОС включает адсорбцию матрицей, химическую фиксацию и механическое сцепление [34–36]. Основным недостатком цементирования является увеличение объёма ТРО по сравнению с исходным объёмом ОИОС, т.к. в цементный компаунд включается только 10-15% смолы (рисунок 3). Кроме того, под влиянием контактной жидкости возможно изменение размеров смолы, приводящее к напряжению внутри матрицы и снижению её прочности. Для повышения прочности матрицы могут использоваться инновационные цементы, также в цемент могут вводиться различные добавки: природные и синтетические алюмосиликаты, полимеры, металлические волокна [35, 37–39].

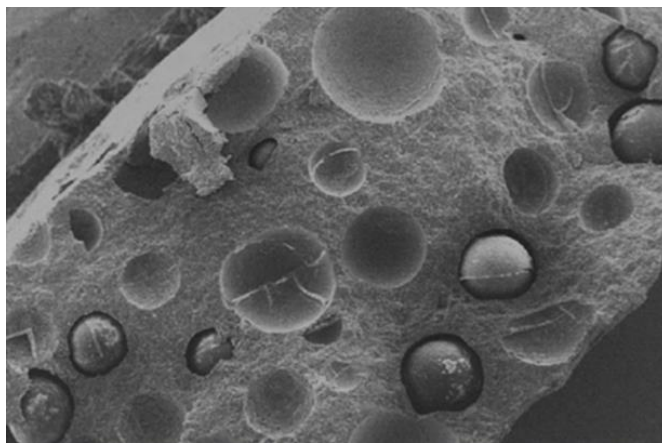


Рисунок 3 – ОИОС в цементной матрице [35]

При битумизации термопластичность битума позволяет включать ОИОС в стабильную гомогенную матрицу с хорошей гидроизоляцией. Кроме того, битум является недорогим и доступным материалом. Битумизация обычно включает 2 стадии: предобработка для удаления жидкости и смешивание с битумом при высокой температуре. По сравнению с цементированием достигается увеличение степени включения ОИОС (до 30 %), снижение пористости компаунда и скорости выщелачивания радионуклидов при высокой химической и микробиологической устойчивости ТРО. К недостаткам, ограничивающим применение битумизации, можно отнести горючесть битума (температура воспламенения 400° С), затраты на стадии обезвоживания ОИОС (вымораживание, центрифугирование, термообработка), а также образование газообразных отходов, требующих обезвреживания [40, 41].

Включение ОИОС в синтетические полимерные матрицы проводится после размола и обезвоживания ОИОС (рисунок 4). По сравнению с цементированием иммобилизация в полимерные матрицы является более сложным технологическим процессом, но благодаря повышению степени включения смол снижается цена транспортировки и размещения [42]. Выщелачивание радионуклидов из пластмасс ниже, однако, ниже и химическая стабильность компаунда. Для пластификации ОИОС предложено использовать полиэтилен, поливинилхлорид, поливинилбензол, полифеноэтилен, эпоксидные смолы и т.п, а также в полимеры, включённые в бетон [43]. По сравнению с битумами

пластмассы имеют более высокую термическую стабильность при сравнимых конечных объёмах ТРО. При таком отверждении важен выбор полимера под конкретные характеристики ОИОС [2, 44].



Рисунок 4 – Включение ОИОС в полимерное связующее в контейнере для захоронения [2]

Деструктивные методы кондиционирования подразумевают воздействие на органическую матрицу смолы вплоть до её разрушения с образованием сухого неорганического остатка или жидкости с их последующей переработкой. Преимущество деструктивных методов заключается в существенном снижении конечного объёма ТРО и возможность извлечения и концентрирования радионуклидов (включая трансурановые элементы). Окислительная деструкция ОИОС может осуществляться как «сухими» методами, так и в жидкой фазе. К сухим методам относят сжигание и пиролиз.

При сжигании 80-95% радионуклидов остаются в сухом остатке, который перед захоронением заключают в твёрдые матрицы, например, остекловыванием [45]. Одним из недостатков сжигания является образование токсичных газообразных продуктов, кроме того, возможен унос радионуклидов с отходящими газами [46]. К оборудованию предъявляются высокие требования, например, реактор для сжигания должен иметь стальной кожух и керамический вкладыш. Также для отвода очистки отходящих газов необходимо оборудование, выполненное из специальных материалов [47].

Пиролиз ОИОС проводят при температуре 500-800° С при недостатке кислорода или в атмосфере инертного газа. Пиролиз позволяет снизить объёмы РАО в 4-50 раз в зависимости от температуры (рисунок 5) [3, 42, 46]. Прямой пиролиз проводят в отсутствии кислорода, а затем вводят кислород для окисления оставшегося шлака. Окислительный пиролиз ведут в присутствии кислорода, при этом достигается большее снижение объёма, чем при прямом пиролизе, за счёт большего разрушения смол [48]. Установлено, что при пиролизе катионит, в отличие от анионита, медленнее теряет вес из-за присутствия сульфогрупп, которые переходят в дисульфидные группы и сшивают органическую матрицу [49]. Летучие продукты пиролиза ОИОС включают оксиды углерода, азота, серы и токсичные продукты более сложного состава, кроме того доказано присутствие в отходящих газах радионуклидов цезия и кобальта [46, 50]. При 600 °С унос ^{137}Cs достигает 18% [42].



Рисунок 5 – Ионообменная смола (а) и продукт её пиролиза при 500 °С (б);
адаптировано по [46]

Для деструкции органических матриц и растворения смол предлагается также использовать окислительно-восстановительную систему $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}-\text{H}_2\text{O}_2$, известную как система Фентона [51–54]. Было показано, что на скорость окисления смол в большей степени влияла добавка катализатора (ионов $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), чем концентрация окислителя; окислительная деструкция, ведущая к растворению

гранул полимера, наиболее эффективна, пока ионы железа связаны с поверхностью, а увеличение содержания сшивающего агента снижает эффективность деструкции [52, 55]. Каталитическое окисление ОИОС в присутствии ионов переходных металлов (железо, медь) с использованием свободно-радикальных реакций при повышенных температурах и под воздействием ультрафиолетового излучения исследовано в работах [52, 56, 57]. Показано, что ионы меди в большей степени, чем ионы железа, катализируют процесс окисления анионитов, в то время как для катионита, наоборот, больший эффект достигается в присутствии ионов железа. Существенным преимуществом «мокрого» окисления ОИОС по сравнению с «сухими» методами является снижение образования газообразных продуктов, однако развитие этого метода лимитируется проблемой дальнейшего обращения с частично растворёнными смолами и ЖРО, содержащими недоокисленные продукты деструкции смол.

Плазменное окисление. Плазма – это частично или полностью ионизированный газ, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов практически одинаковы. Плазменное окисление возможно при температурах выше 1500 °С [58]. В таких условиях молекула растворённого кислорода ионизируется с переходом в свободно-радикальное состояние и окисляет углеводородную матрицу ОИОС до углекислого газа и воды, функциональные группы окисляются до летучих оксидов азота и серы. В осадке остаются радионуклиды в виде оксидов. Как правило, эти осадки отверждаются стеклованием. Преимущество плазменного окисления заключается в значительном сокращении объёмов конечных отходов, но высокая стоимость процесса, обусловленная высокими требованиями к оборудованию, к обеспечению безопасности процесса, а также необходимость очистки отходящих газов существенно ограничивают применение этого метода [59–61].

Деструкцию матрицы ОИОС также предлагается проводить с использованием электрохимических [62, 63] и гидротермальных методов [64].

Одним из альтернативных методов кондиционирования ОИОС, не связанных с деструкцией матрицы, является их глубокая дезактивация,

включающая отмывку специально подобранными растворами, с получением неактивных смол, пригодных для размещения на полигоне промышленных отходов. При этом образуются растворы, которые могут быть переработаны с применением традиционных методов очистки ЖРО с переводом радионуклидов в твердые матрицы со значительным снижением объёма конечных ТРО, подлежащих захоронению [65–67].

Так, предложена схема дезактивации ОИОС кислыми растворами с последующей очисткой этих растворов от радионуклидов цезия на ферроцианидных фильтрах, а от радионуклидов кобальта – соосаждением с гидроокисью железа (III) в диапазоне pH 2,5–11,7 [68]. Такой подход был успешно испытан на загрязнённых радионуклидами цезия и кобальта ОИОС Балаковской и Калининской АЭС, коэффициенты дезактивации превышали 10^3 , как правило, за счёт снижения содержания радионуклидов цезия. Авторами метода предложены варианты технологических схем с очисткой и многократным использованием дезактивирующего раствора.

Для усиления эффекта отмывочных композиций дезактивацию ОИОС предлагается проводить в сочетании с повышением температуры [64], действием ультразвука [69] или электрического тока [70, 71].

Учитывая достоинства и недостатки предлагаемых на сегодняшний день методов кондиционирования ОИОС, можно сделать вывод, что наибольшего снижения конечных ТРО можно достичь при использовании деструктивных методов и глубокой дезактивации. Однако с позиций принципа «затраты – польза» преимущество имеет глубокая дезактивация [67].

Основное требование к растворам для глубокой дезактивации – способность полностью удалять из ОИОС радионуклиды. Как правило, радионуклиды, обменно связанные с функциональными группами ионитов, хорошо переходят в растворы электролитов, но существенные трудности при дезактивации вызывают радионуклиды, локализованные в неорганических отложениях, сформированных на поверхности и в объёме матриц.

1.1.4 Причины образования неорганических отложений на ОИОС

Образование неорганических отложений на ОИОС связано, в первую очередь, с химией теплоносителя и технологических вод, загрязняемых радионуклидами и неорганическими примесями при контакте с конструкционными материалами в активной зоне.

Коррозионные процессы, происходящие в активной зоне реактора при повышенной температуре, приводят к образованию труднорастворимых радиоактивных частиц, так называемого круда (от CRUD: Chalk River Unidentified Deposit) [72]. Основную массу продуктов коррозии в круде составляют оксиды железа, так как его содержание в теплоносителе может достигать нескольких десятков мг/л [7, 73]. Под влиянием нейтронного излучения стабильное железо образует изотопы ^{54}Mn и ^{59}Fe . Активация тепловыми нейтронами стабильного ^{59}Co , содержащегося в сталях и сплавах, приводит к образованию ^{60}Co , активность которого доходит до 90 % общей активности круда по коррозионным радионуклидам. Кроме того, в результате коррозии сплава Э-110 ($\text{Zr}+1\%\text{Nb}$) образуется так называемый «циркониевый песок», содержащий радионуклиды ^{94}Nb . Продукты коррозии распределяются по контуру теплоносителя неравномерно в виде пленок, осадков и накипей [7, 74, 75]. До 15% продуктов коррозии удаляются на СВО-1 и СВО-2 (таблица 1) при непрерывной байпасной очистке контурных вод под рабочим давлением, в результате чего происходит накопление круда на смолах. Использованный на этих СВО фильтрующий материал не подлежит регенерации и после достижения предельно допустимой накопленной дозы направляется в виде пульпы в хранилище жидких отходов (ХЖО) [6].

При очистке конденсата и вод парогенератора используются механический фильтр и регенерируемые ионитовые фильтры. На этой стадии возможно загрязнение смол ионами меди из латунных трубок. Загрязнённые радионуклидами регенерирующие растворы из этих фильтров сбрасывают в баки трапных вод. Установки СВО, предназначенные для переработки трапных и обмывочных вод, регенерирующих растворов, вод спецпрачечных и душевых,

обычно являются общестанционными. В состав этих СВО, предназначенных для очистки высокосолевых ЖРО, как правило, включаются выпарные установки и дегазаторы. Для более глубокой очистки с возвратом вод применяется вторая ступень с ионообменными фильтрами, на которых, ввиду сложного состава очищаемых ЖРО, возможно образование различных неорганических отложений непосредственно во время фильтрации. В зависимости от pH и состава ЖРО возможно образование разных типов отложений, что особенно проявляется при эксплуатации ионитов в фильтрах смешанного действия. Например, гидролиз ионов железа приводит к образованию труднорастворимых гидроксидов [76, 77], на которых происходит сорбция и соосаждение радионуклидов коррозионной группы, включая ^{60}Co , с возможным образованием труднорастворимой смешанной оксидной фазы. Поскольку многие из таких оксидов нерастворимы в азотной кислоте, используемой для регенерации ионообменных смол, они накапливаются в смолах от цикла к циклу. Также накапливаются радионуклиды, поглощенные частицами оксидов.

Присутствие в очищаемых водах растворённого кремния и алюминия приводит к осаждению поликремниевых и алюмокремниевых кислот, из которых при участии катионов жесткости могут образоваться труднорастворимые глинистые отложения [78–81]. Характерной особенностью таких отложений является способность улавливать ионы цезия на стадии образования осадка и в результате сорбции уже сформированной фазой. Несмотря на жесткое ограничение по содержанию кремния в водах АЭС, он может поступать в контур и другие водные потоки из следующих потенциальных источников: коррозия нержавеющей сталей (содержащих до 1% Si); присосы технической воды из охладителей через неплотности трубной арматуры; перлит из механических фильтров; пеногасители, используемые в выпарной системе (бентонитовая глина и кремнийорганические соединения); техническая вода из спецпрачечных и санузлов [6, 82–85]. Связывание радионуклидов нерастворимыми отложениями значительно снижает эффективность кислотно-щелочной регенерации смол. Кроме того, в процессе хранения ОИОС происходит старение осадков, а при

длительном хранении ОИОС в виде пульпы с фильтроперлитом их загрязнение усиливается.

Таким образом, загрязнение ионитов неорганическими отложениями возможно: в процессе очистки контурных вод (высокотемпературный круд), в процессе очистки высокосолевых ЖРО на общестанционных СВО (осаждение растворённых примесей), при долговременном хранении в ХЖО совместно с неорганическими фильтрующими материалами.

1.2 Применение ЭДТА в процессах дезактивации на АЭС и проблема переработки образованных ЖРО

1.2.1 ЭДТА как универсальный хелатирующий агент

Физико-химические свойства этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) (рисунок 6) изучены достаточно хорошо, основные представления об ЭДТА и её комплексах систематизированы в нескольких работах [86–88].

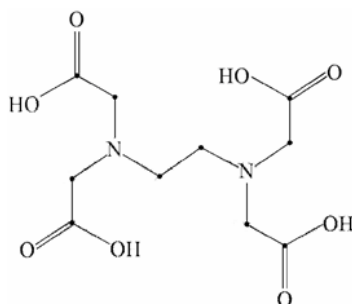
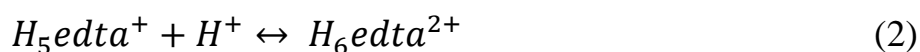
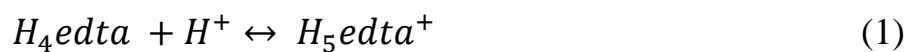


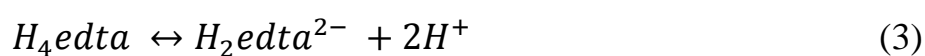
Рисунок 6 – Структурная формула ЭДТА

Растворимость ЭДТА в воде составляет всего 0,283 г/г, поэтому в технологических схемах отмывки оборудования применяют, как правило, натриевые, калиевые и аммонийные соли ЭДТА, растворимость которых значительно выше. В России широко распространено использование динатриевой соли ЭДТА (трилона Б) [87, 89].

Минимум растворимости ЭДТА находится в диапазоне pH 1,6-1,8 [90, 91]. При увеличении кислотности среды растворимость ЭДТА растет вследствие присоединения протонов к молекуле H_4edta с образованием протонированных катионов H_5edta^+ и H_6edta^{2+} по уравнениям (1) и (2):



На кривой титрования ЭДТА прослеживается три буферных области. Первая из них соответствует практически одновременному отщеплению двух протонов по уравнению (3), вторая буферная область указывает на образование аниона $Hedta^{3-}$ и третья соответствует образованию аниона $edta^{4-}$ по уравнению (4):



В литературе приведено довольно большое количество данных по константам диссоциации и протонирования ЭДТА при различной температуре и ионной силе раствора. Так, для температуры 25 °С и ионной силы 0,1 приводятся следующие величины констант протонирования: $lgK_{p1} = 10,17$, $lgK_{p2} = 6,11$, $lgK_{p3} = 2,68$, $lgK_{p4} = 2,0$, $lgK_{p5} = 1,5$ [92].

Структурные и спектральные характеристики ЭДТА указывает на цвиттер-ионное (бетаиновое) строение соединения. В анионе H_2edta^{2-} карбоксильные группы депротонированы, протоны локализованы на атомах азота и образуют трифуркатные вилочные внутримолекулярные водородные связи $N-H \cdots O$ с двумя атомами кислорода близлежащих ацетатных фрагментов, а также с одним атомом кислорода другой половины молекулы, замыкая два пятичленных и один восьмичленный N -цикл. Перекрестные водородные связи придают молекуле комплекса свернутую конфигурацию [93], при этом все карбоксильные группы и оба атома азота равноценны [94]. в водных растворах ЭДТА образуются хелатные циклы с участием протона [95]. В общем виде протонирование ЭДТА представлено на рисунке 7.

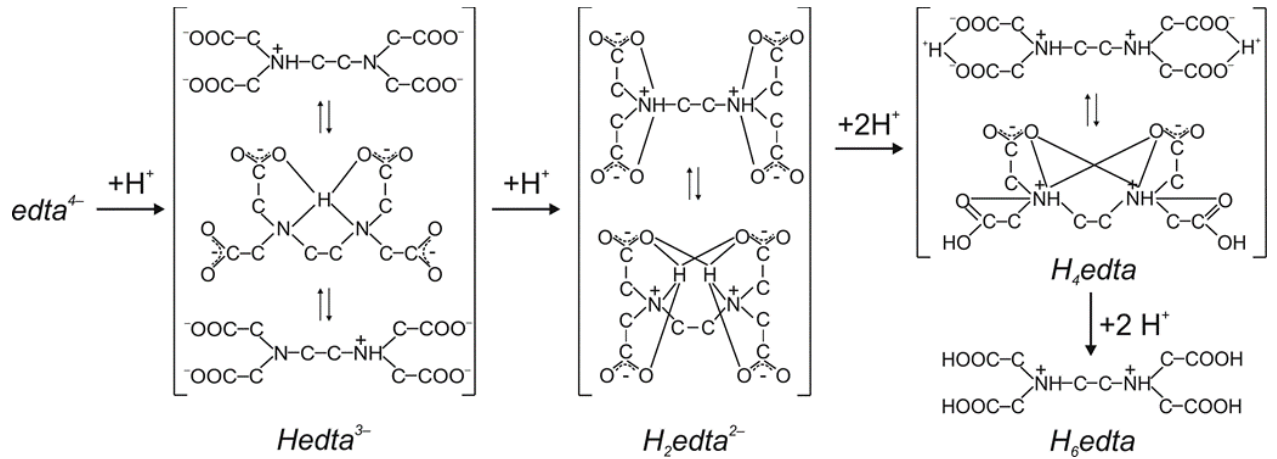


Рисунок 7 – Протонирование ЭДТА [88]

Комплексообразование ЭДТА с металлами

Анион $edta^{4-}$ содержит 10 активных центров, способных осуществлять координацию лиганда ионами металлов: 8 атомов кислорода и 2 атома азота, однако геометрия лиганда позволяет образовать не более шести связей: две с атомами азота и четыре с атомами кислорода разных карбоксильных групп. При этом образуется пять пятичленных металлоциклов: один этилендиаминный (Е-цикл) и четыре глицинатных. Центральный Е-цикл и два глицинатных цикла (G-цикла) лежат в так называемой «экваториальной» плоскости координационного полиэдра; средние плоскости глицинатных R-циклов расположены почти перпендикулярно экваториальной плоскости (рисунок 8) [96]. Образование нескольких циклов сопровождается значительным повышением устойчивости комплексов, обусловленным ростом энтропии при дегидратации иона-комплексообразователя [88].

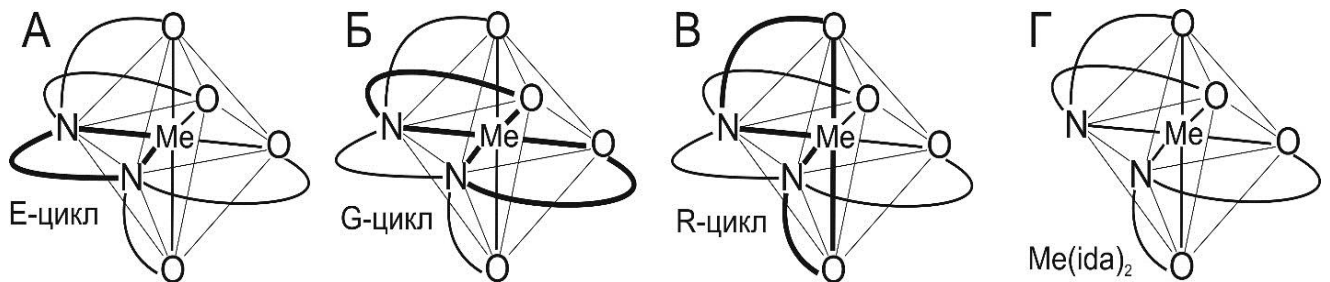
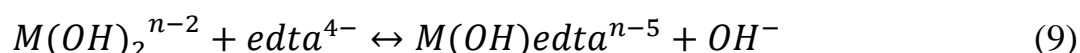
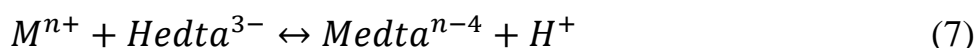
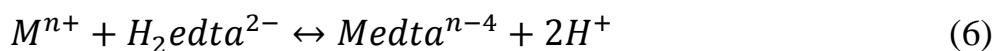
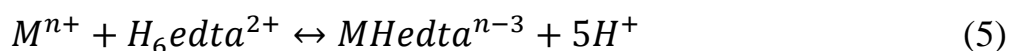


Рисунок 8 – А, Б, В – расположение металлоциклов в октаэдрических комплексах Me-ЭДТА, Г – дииминодиацетатный комплекс Me(ida)₂ (структуры адаптированы с использованием работ [96, 97])

Наиболее устойчивым является Е-цикл, его возникновение приводит к исключительно высокой прочности образуемых комплексов. Например, при переходе от дииминодиацетатов (рисунок 8, Г) к этилендиаминтетраацетатам устойчивость комплексов переходных двухвалентных металлов повышается на 2-5 порядков [86].

Универсальность действия ЭДТА связана не только с циклообразованием, но и с высокой гибкостью молекулы лиганда как во взаимном расположении этилендиаминного и глицинового фрагментов, так и в конформации каждого из них в отдельности. Еще одной отличительной чертой молекулы ЭДТА является возможность широкого варьирования относительных расстояний $M-O_{\text{карб.}}$ и $M-N$ в комплексах с металлами разной природы [98].

С большинством катионов металлов образование комплексов при соотношении $M:L$ 1:1, можно описать уравнениями (5-9):



ЭДТА образует комплексы с большинством металлов, включая щелочные; устойчивость этилендиаминтетраацетатов щелочных металлов невысока, например, для иона лития $lgK_{уст} = 2,79$ (20 °С и $I = 0,1$). Нормальные комплексы щелочноземельных металлов обладают большей устойчивостью, среди них наиболее устойчив комплекс кальция $lgK_{уст} 10,7$ (20 °С, $I = 0,1$). С металлами IIIA группы ЭДТА образует нормальные комплексы $[Medta]^-$, протонированные $[MHedta]$ и гидроксокомплексонаты $[M(OH)edta]^{2-}$. Нормальные этилендиаминтетраацетаты характеризуются высокой устойчивостью: $lgK_{уст}$ для $[Aledta]^-$ составляет 16,3, а при переходе к таллию он возрастает до 37,8 [99].

Наиболее широко изучен процесс комплексообразования ЭДТА с катионами d -элементов. С катионами $3d$ -металлов в двухвалентном состоянии ЭДТА образует устойчивые комплексы, хорошо растворимые в воде. Устойчивость этилендиаминтетраацетатов этих металлов снижается в ряду: $\text{Cu}^{2+} \geq \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \geq \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \geq \text{Cr}^{2+} > \text{V}^{2+}$ [99]. Как правило, катионы переходных металлов в двухвалентном состоянии имеют координационное число 6 и образуют комплексы октаэдрического строения, при этом ЭДТА не всегда реализует свою максимальную дентатность ввиду образования смешаннолигандных комплексов [96, 98].

Комплексообразование ионов Co(II) с ЭДТА исследовано различными физико-химическими методами, однако наиболее распространены данные, полученные потенциометрическим и спектрофотометрическим методами. Величины $\lg K_{\text{уст}}$ нормального комплекса кобальта (II) различаются в зависимости от температуры и ионной силы растворов: 16,31 (20 °C, $I = 0,1$) [88], 16,4 (25 °C, $I=0,1$) [100], 18,16 (25 °C, $I=1$) [99]. Ионы кобальта (II), как и все двухзарядные катионы $3d$ -элементов способны образовывать с ЭДТА протонированные комплексы. Монопротонированные комплексы $[\text{CoHedta}]^-$ преобладают в водных растворах в кислой среде ($\text{pH} < 3,0$).

Ионы Co(III) , имея электронную конфигурацию $3d^6$, при образовании комплексов с ЭДТА отдают шести парам электронов донорных атомов лиганда шесть эквивалентных орбиталей. Это происходит вследствие перегруппировки: неспаренные d -электроны спариваются, освобождая при этом две d -орбитали. В результате образуется шесть эквивалентных гибридных орбиталей d^2sp^3 . Так как в гибридизации участвуют d -орбитали более низкого главного энергетического уровня ($n=3$), это приводит к образованию низкоспинового октаэдрического комплекса, обладающего чрезвычайно высокой устойчивостью [86].

Нормальный комплекс Co(III)ЭДТА характеризуется низкой лабильностью связей металл-лиганд и самой высокой среди этилендиаминтетраацетатов термодинамической устойчивостью: $\lg K_{\text{уст}}$ достигает 40,7 (25 °C, $I = 1$) [99] и 41,4 (25 °C, $I = 0,1$) [100]. Комплекс Co(III)ЭДТА характеризуется склонностью к

образованию смешанно-лигандных комплексов вида $[CoedtaX]^{2-}$, например, с ионами галогенов и гидроксид-ионами, при этом для Co(III) сохраняется координационное число 6, а один из G-циклов размыкается.

1.2.2 Проблема кондиционирования ЖРО, содержащих ЭДТА

Благодаря способности связывать целый спектр металлов в растворах, ЭДТА находит широкое применение в технологиях дезактивации оборудования АЭС [87]. Этот реагент входит в большинство отмывочных композиций, используемых для удаления активированных продуктов коррозии из активной зоны, с теплообменных поверхностей парогенераторов и вспомогательного оборудования [101–103]. Применение ЭДТА в атомной энергетике для удаления активированных продуктов коррозии с конструкционных материалов сопровождается образованием ЖРО, содержащих комплексы ЭДТА с радионуклидами коррозионной группы. Проблема кондиционирования таких ЖРО заключается в высокой термодинамической устойчивости комплексов Co(III)ЭДТА, что делает неэффективной переработку ЖРО традиционными методами (сорбция, осаждение), которые применимы в основном для ионных форм кобальта. Кроме того, присутствие ЭДТА в ЖРО осложняет удаление радионуклидов цезия методом селективной сорбции на неорганических сорбентах из-за их разрушения [104, 105]. Проблема усугубляется заведомо избыточным по отношению к кобальту содержанием комплексона, вводимого при отмывках, а также практикой объединения различных потоков ЖРО с последующей переработкой в выпарных аппаратах. В результате выпаривания образуются высокосолеватые ЖРО сложного химического состава (нитраты, бораты (на АЭС с ВВЭР), поверхностно-активные вещества) – кубовый остаток (КО). Существенный вклад в удельную активность КО вносят радионуклиды кобальта. Традиционными методами переработки КО являются глубокое упаривание, цементирование, битумирование и остекловывание. Эти методы позволяют перевести радионуклиды в инертную форму, пригодную для захоронения, однако низкие коэффициенты сокращения объёмов РАО (не выше 4) ставят под вопрос

экономическую целесообразность применения указанных методов, принимая во внимание высокую стоимость размещения на долговременное хранение единицы объёма твёрдых радиоактивных отходов (от 5-7 тыс. долларов США за м³) [106].

Решение проблемы удаления радионуклидов кобальта из ЖРО, содержащих ЭДТА, с сокращением объёмов РАО, подлежащих захоронению, является важной научной и технологической задачей.

1.2.3 Методы иммобилизации кобальта из ЖРО, содержащих ЭДТА

Методы, предлагаемые в настоящее время для извлечения радионуклидов кобальта из ЖРО, содержащих ЭДТА, можно разделить на две группы: иммобилизация кобальта без деструкции ЭДТА (вытеснение из комплекса, осаждение, сорбция) и окислительные методы, включающие деструкцию ЭДТА.

Вытеснение, осаждение, сорбция

Некоторые катионы (например, Fe³⁺) способны вытеснить Co²⁺ из комплекса с ЭДТА, что происходит благодаря более высокой устойчивости вновь образованных комплексов. На использовании этой закономерности основан вытеснительный метод иммобилизации кобальта с последующим соосаждением на гидроокиси железа [107]. Процесс характеризуется низкой кинетикой: при 50-кратном избытке железа при T 20 °C в течение 3 суток на гидроокиси железа осаждалось только 56% кобальта при соотношении Co:ЭДТА около 1. Степень осаждения кобальта увеличивалась до 99% после 8-часового нагрева при T = 90 °C и последующего выдерживания смеси в течение 10 суток при pH ≥ 12.

В [108] для ускорения осаждения кобальта предлагается совместно с катионами железа (III) вводить катионы никеля (II), а соосаждение вытесненных катионов кобальта (II) проводить в присутствии ферроцианида калия. Такой подход позволил удалить до 99% кобальта из модельного раствора после 30 минут перемешивания. Схожий метод, сочетающий вытеснение и осаждение радионуклидов кобальта предложен в [109]. Важно отметить, что вытеснение кобальта из комплексов с ЭДТА осуществимо только для ионов Co(II), т.к.

комплексы Co(III)ЭДТА обладают чрезвычайно высокой устойчивостью. Следовательно, полная очистка растворов от радионуклидов кобальта с применением предложенных методов не представляется возможной.

Анализ многочисленных попыток использования сорбционных методов для иммобилизации кобальта в виде катиона или анионного комплекса с ЭДТА, например [110–114], показывает, что применение сорбционных методов без разрушения ЭДТА малоперспективно.

В последнее время наибольший интерес исследователей сфокусирован на окислительных методах деструкции ЭДТА, связывающей радионуклиды кобальта. Методы деструкции ЭДТА рассмотрены в большом числе публикаций; большинство из них относится к группе так называемых advanced oxidation processes (AOPs).

AOPs, используемые для деструкции органических лигандов, в том числе аминополикарбоксилатов, основаны на генерировании крайне реакционноспособных радикалов •ОН (или гидроксильных), которые обладают сильнейшей окислительной способностью и окисляют широкий спектр органических соединений через промежуточные соединения вплоть до полного разрушения молекул с образованием H₂O, CO₂ и неорганических солей [115]. Известно 3 механизма для реакций гидроксильных с органическим субстратом: гидроксильное (для насыщенных, π-связей, ароматики), дегидрогенизация (для ненасыщенных) и перенос электрона (для ионов металлов) [116].

Фотоокислительная система H₂O₂/УФ

В системе H₂O₂/УФ •ОН радикалы генерируются воздействием ультрафиолетового излучения с $\lambda < 280$ нм на пероксид водорода [117, 118] (10):



В водных растворах клеточный эффект воды и взаимодействие радикалов с молекулами пероксида водорода снижают суммарное образование свободных •ОН радикалов, которые участвуют в окислении субстрата [119]. Основным

недостатком данного метода является низкий молярный коэффициент экстинкции пероксида водорода ($18,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при $\lambda = 254 \text{ nm}$), однако для пероксид-аниона HO_2^- он на порядок выше ($240 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ при $\lambda = 254 \text{ nm}$), чем может быть объяснено повышение скорости фотолиза пероксида водорода при высоких рН [120].

В работе [121] в модельные растворы, содержащие Co(II) -ЭДТА, добавляли H_2O_2 и облучали УФ светом с λ_{max} 254 нм при температуре 20 °С. При начальном рН 3,5 из раствора удалилось 9% после 3 часов, а при рН 11 около 100% кобальта после 1 часа облучения. Для очистки реальных ЖРО с рН 11, содержащих комплекс ^{60}Co -ЭДТА, облучение проводили 2 часа, осаждения кобальта не наблюдалось, однако после сорбции на диоксиде титана с последующей фильтрацией был достигнут коэффициент очистки 43.

В работах [122, 123] модельные растворы, содержащие Co -ЭДТА, облучали УФ светом с λ 200-300 нм в присутствии H_2O_2 . Количество осажденного кобальта возрастало с увеличением соотношения H_2O_2 :ЭДТА и времени облучения. Максимально осаждалось 87-94% кобальта; отделение осадка гидроксида кобальта от раствора производилось центрифугированием, эффективность которого была невысокой, но значительно повышалась при добавлении коагулянтов (солей железа III). Присутствие нитратов снижало эффективность деструкции комплекса из-за вступления нитратов в конкурирующие редокс-реакции и поглощения УФ-излучения. Отмечено, что нитраты в концентрации 0,056 моль/л снижали коэффициент очистки в 50 раз. В то же время, в [122] было обнаружено окисление ЭДТА радикалами $\bullet\text{OH}$, генерированными фотолизом нитратов в отсутствие H_2O_2 , однако эффект был значительно меньшим, чем в случае с радикалами, генерированными фотолизом H_2O_2 .

Фотокаталитическое окисление ($\text{TiO}_2/\text{УФ}$)

$\text{TiO}_2/\text{УФ}$ – это гетерогенная фотокаталитическая редокс-система, в которой катализатор диоксида титана, применяемый, как правило, в форме анатаза, активируется под действием УФ излучения с образованием электронно-дырочных пар (11):



где \bar{e} – свободные электроны, h^+ – электронные вакансии.

Электроны способны восстанавливать растворённый кислород до радикала $\bullet O_2^-$, в то время как дырки окисляют адсорбированную воду и OH^- группы до $\bullet OH$ радикалов. Большая концентрация молекул H_2O и OH^- групп на поверхности TiO_2 и способность TiO_2 адсорбировать реагенты, которые могут быть окислены непосредственно через перенос электрона от субстрата к дырке, определяют эффективность данной фотокаталитической системы [124, 125]; кроме того, диоксид титана способен сорбировать из раствора некоторые продукты, например, радионуклиды кобальта [126–128].

Окисление комплекса $Co(II)$ ЭДТА с использованием системы $TiO_2/УФ$, было исследовано в работе [121]. При сравнении этой окислительной системы с системой $H_2O_2/УФ$ было обнаружено, что после 3 часов облучения растворов при рН 3,5 содержание кобальта в растворе в системе с TiO_2 снизилось на 50%, в то время как в системе с H_2O_2 – на 9%. После подщелачивания растворов до рН 9 весь оставшийся кобальт в системе с TiO_2 был удалён из раствора, а для достижения такого же результата в системе с H_2O_2 потребовалось поднять рН до 11. Авторы связали более эффективное удаление ионов кобальта из раствора с их адсорбцией на TiO_2 , подчеркнув тем самым преимущество использования гетерогенных каталитических систем.

Озонолиз

Деструкция органических соединений растворённым озоном протекает разными путями в зависимости от рН. В кислой среде органические молекулы окисляются посредством электрофильной атаки молекулярного озона с образованием карбоновых кислот и альдегидов, при этом озон реагирует селективно с молекулами, содержащими нуклеофильные фрагменты, например, связи $C=C$ и функциональные группы, содержащие кислород, азот, серу, т.е. участки с высокой электронной плотностью [129]. В щелочной среде

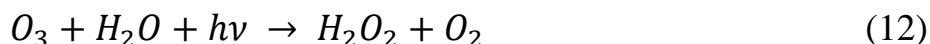
растворённый озон распадается под действием гидроксид-ионов с образованием гидроксила $\bullet\text{OH}$, а также радикалов $\bullet\text{O}_2^-$ и $\bullet\text{HO}_2$, которые достаточно реакционноспособны и участвуют в серии цепных реакций с образованием $\bullet\text{OH}$.

Установлено, что при озонолизе ЭДТА в щелочной среде $\bullet\text{OH}$ атакует неподелённую электронную пару аминогруппы с последующим разрывом связи С–N этилендиамина или отрывом ацетатной группы [129] и образованием иминодиацетата (ИДА), нитрилотриацетата (НТА) и глицина как основных продуктов. В кислой среде атаке молекулярного озона на аминогруппы ЭДТА препятствует их протонирование [130]. В комплексах ЭДТА доступность аминогруппы для электрофильной и радикальной атак существенно снижается из-за возникновения прочной связи между атомом азота и металлом, что существенно снижает эффективность озонолиза комплексов по сравнению с озонолизом свободной ЭДТА [131]. Так, скорость озонолиза комплекса Fe(III)ЭДТА по сравнению с озонолизом свободных молекул ЭДТА меньше в 10^4 раз [132].

Исследования по разрушению комплекса Со-ЭДТА в растворах, моделирующих ЖРО, в присутствии озона представлены в работах [122, 133]. При озонолизе раствора, содержащего Со-ЭДТА, концентрация озона 3,3 ммоль/л привела к снижению концентрации кобальта в 100 раз в течение 2 часов. При снижении концентрации озона до 1,8 ммоль/л время, необходимое для осаждения такого же количества кобальта, увеличилось примерно вдвое. Известно, что при повышении солесодержания в растворах растворимость озона снижается [134, 135], и, следовательно, уменьшается эффективность озонолиза. Так, при озонировании растворов, имитирующих КО АЭС и содержащих радионуклиды ^{60}Co , ЭДТА и 3,9 моль/л нитратов, для снижения концентрации кобальта в 100 раз потребовалось примерно 6,5 часов, т.е. в три раза больше времени, чем для растворов с низким содержанием солей, а для полного окисления ЭДТА – около 8 часов; расход озона составил 30 моль на 1 моль ЭДТА.

Эффективность окисления органического субстрата повышается при использовании озона в комбинированных окислительных системах. Например, в

системе $O_3/УФ$ генерирование радикалов $\bullet OH$ запускается реакцией фотолиза озона (12):



Комбинирование озонлиза с УФ-облучением в настоящее время наиболее часто используется для очистки органических стоков и обладает преимуществом перед $H_2O_2/УФ$ системой, т. к. молярный коэффициент поглощения у озона выше, чем у H_2O_2 . Другим преимуществом является устойчивость радикалов, образованных при фотолизе озона, к воздействию клеточного эффекта воды [136].

В системе $O_3/H_2O_2/УФ$ образование радикалов $\bullet OH$ происходит как в процессах фотолиза O_3 и H_2O_2 , так и при их взаимодействии друг с другом [136] по реакции (13):



Для разрушения комплексов $Me-ЭДТА$ предложено большое разнообразие комбинированных методов на основе классических систем с использованием синергического эффекта (электрохимическая [137], ультразвуковая [138, 139], плазменная [140] активация процесса образования радикалов).

Общим недостатком всех АОРs является высокая чувствительность окислительных систем к рН и солевому фону, что связано с инактивацией радикалов некоторыми анионами, например, растворёнными в ЖРО гидрокарбонатами и карбонатами, при этом могут образовываться другие радикалы, но с существенно меньшей реакционной способностью по сравнению с $\bullet OH$ [120].

При разрушении $Co-ЭДТА$ методами АОРs радионуклиды кобальта выделяются из комплекса в ионном виде или в виде объёмных осадков гидроксидов, что требует применения дополнительных физико-химических методов для их иммобилизации и компактирования осадков (центрифугирование, осаждение, сорбция) [121, 122, 141]. В этом заключается основной недостаток

низкотемпературных методов, предлагаемых для переработки ЖРО, содержащих комплексы Со-ЭДТА.

1.2.4 Термическая устойчивость ЭДТА и комплексов ЭДТА

Термическое разложение ЭДТА в водных растворах при температурах выше 100 °С было исследовано в ряде работ [142–145]. Методами ЯМР, газовой хроматографии и масс-спектрометрии были определены продукты щелочного гидролиза (ИДА и гидроксиэтилиминодиацетат (ГЭИДА)) и аммонолиза (ИДА, ГЭИДА, N,N-этилендиаминдиацетат (N,N-ЭДДА)) ЭДТА при 175 °С в растворах с рН 9,3. Было предположено [143], что указанные выше первичные продукты деструкции ЭДТА образовались в результате нуклеофильной атаки гидроксид-иона или NH_3 на углерод этилендиамина по связи С–N с отрывом ИДА, т.е. реакции типа S_N2 , при этом в присутствии аммиака гидролиз и аммонолиз протекали параллельно, давая молярное соотношение продуктов: $[\text{ИДА}] = [\text{ГЭИДА}] + [\text{N,N-ЭДДА}]$. Время полураспада ЭДТА в растворах с рН 9,5 составило 4,5 часа при 175 °С и 0,5 часа при температуры 200 °С. Дальнейшее разрушение при повышении температуры до 265 °С включало процессы декарбоксилирования первичных продуктов с образованием соответствующих метиламинов при одновременном гидролизе оставшейся $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}$ связи с отщеплением этиленгликоля [142].

В работе [144] представлены результаты исследования термодеструкции ЭДТА и этилендиаминтетраацетатов Ca, Mg, Zn(II), Fe(II) и Ni(II) при температурах 190-310 °С и рН 10,4. Обнаружена значительная устойчивость к термогидролизу ЭДТА, связанной в комплекс с перечисленными металлами. Так, время полураспада ЭДТА составило 1,9 часа при 190 °С, а для достижения соизмеримой скорости деструкции комплексов потребовалось повышение температуры до 300-310 °С. Было установлено, что деструкция ЭДТА до ИДА и ГЭИДА происходила только после высвобождения лиганда в результате диссоциации комплексов, при этом скорость образования продуктов деструкции лиганда закономерно уменьшалась с возрастанием констант устойчивости

комплексов и увеличивалась в присутствии анионов, образующих малорастворимые соединения с катионами, входящими в комплексы.

Другой механизм термической деструкции описан для комплекса Fe(III)ЭДТА. Согласно [146], ионы Fe(III) окисляли ЭДТА до этилендиаминтриацетата $ed3a^{3-}$ при pH 9,3. При температуре 125 °C время полураспада лиганда составило 3 часа. При понижении pH до 5,4 скорость окисления снижалась в 20 раз. Предположили, что механизм окисления ЭДТА в комплексах с Fe(III) и Cu(II) включает внутримолекулярный перенос электрона от карбоксильной группы к иону-комплексообразователю, который восстанавливается.

В работах [147, 148] исследовано разрушение ЭДТА в щелочных растворах в присутствии окислителей H_2O_2 , $Na_2S_2O_8$, $NaClO$ и $NaBrO$ при температурах от 25 до 90 °C. В качестве катализаторов использовались ионы переходных металлов, и было установлено, что степень разложения ЭДТА существенно увеличивается в присутствии ионов Co(II) и Cu(II), особенно, при повышенных температурах при ступенчатом добавлении окислителя.

1.3 Гидротермальное окисление как перспективный метод переработки трудноокисляемых органических соединений

Исследование гидротермальных процессов началось в середине 19 века, а термин «гидротермальный» был введён в 1840-х годах британским геологом сэром Родериком Мёрчисоном для описания действия воды при высоких температурах и давлениях при образовании минералов в земной коре. Первая публикация по гидротермальным исследованиям появилась в 1845 году, это было сообщение об успешном гидротермальном синтезе кристаллов кварца из свежесажённой кремниевой кислоты [149]. После этого исследователи включились в процесс синтеза различных минералов: в 19 веке их было синтезировано более 80 [150]. Ранние эксперименты, как правило, проводились в герметично запаянных стеклянных пробирках, которые сначала называли автоклавами или трубками, а впоследствии – гидротермальными бомбами (с 1881

года). Введение стальных автоклавов наряду с их футеровкой благородными металлами позволило применять более высокое давление и температуру, что существенно расширило возможности экспериментаторов [151].

В 20 веке в гидротермальных исследованиях был накоплен и систематизирован большой объём знаний, созданы новые конструкции реакторов с использованием новейших сплавов. Гидротермальный метод из инструмента моделирования естественных процессов в земной коре трансформировался в способ получения новых материалов с улучшенными характеристиками [152]. Высокий уровень развития техники гидротермальных процессов стал важным фактором для зарождения и развития гидротермальных методов переработки бытовых и промышленных органических отходов.

Гидротермальные процессы, применяемые для переработки органических отходов, в зависимости от условий процесса, разделяют на сверхкритические и подкритические, что связано с принципиальным изменением в поведении воды как растворителя после достижения критической точки ($T > 374,2$ °C, $P \geq 21,6$ МПа) в результате её перехода из жидкого состояния в состояние сверхкритического флюида) [153].

1.3.1 Сверхкритическое водное окисление

В основе использования сверхкритического водного окисления (СКВО) для окисления стойких органических загрязнителей лежит уникальное сочетание в сверхкритических флюидах свойств газов (высокий коэффициент диффузии, низкая вязкость) и жидкостей (высокая растворяющая способность) [154]. После достижения критической точки вода из полярной жидкости превращается в неполярную среду, скорость диффузии веществ в такой среде возрастает, а ее окисляющая способность резко увеличивается. Скорость реакций при СКВО соизмерима со скоростью аналогичных реакций, протекающих при горении топлива на воздухе с температурой во фронте горения 2300-2800 К. Во многих случаях реакции СКВО экзотермичны, что позволяет эффективно использовать

тепло самих реакций как для поддержания температурного режима процесса, так и для компенсации энергозатрат на разогрев реагентов [155–157].

Работы по применению метода СКВО при переработке ЖРО были впервые проведены в Лос-Аламосской национальной лаборатории (США). Было исследовано окисление модельных органических соединений – метанола, уксусной кислоты и фенола при температуре 500 °С и давлении 34,5 МПа. В качестве окислителя использовали нитрат аммония. В данном исследовании моделировалась переработка нитратсодержащих ЖРО радиохимических заводов. Был показан положительный эффект от дополнительного введения пероксида водорода. В 1990-х годах в этой лаборатории был выполнен целый цикл исследований по окислению нитратных ЖРО [158].

Согласно оценкам [159], метод СКВО может претендовать на наиболее высокую экологическую безопасность. При СКВО органические соединения превращаются в воду и углекислый газ; азотсодержащие органические соединения разлагаются с выделением газообразного азота; хлор, фтор, фосфор и сера из органических веществ образуют кислотные остатки и легко выделяются в виде солей при добавлении в раствор соответствующих катионов [153].

Несмотря на большое количество исследований, раскрывающих преимущества использования СКВО при переработке органических отходов, внедрение этого метода находится в зачаточном состоянии. Основными факторами, сдерживающими промышленное применение процесса СКВО, являются отложение солей в реакторах, коррозия оборудования, а также высокое потребление энергии и эксплуатационные расходы [160, 161].

1.3.2 Субкритические гидротермальные процессы

Гидротермальные методы переработки органических отходов с применением температуры ниже критической точки воды разделяют [162] на две группы: окислительные и неокислительные. Основным различием этих методов является наличие окислителей и получаемые конечные продукты, при этом в обоих случаях могут использоваться катализаторы. Неокислительные методы,

такие как термический гидролиз (ТГ), как правило, проводятся в более низком температурном интервале (от 100 °С до 200 °С) [163].

Технологически ТГ обычно используется в качестве стадии предварительной обработки перед биологической очисткой, которая проводится с использованием активного ила (биоценоза бактерий, дождевых червей и простейших организмов). При осуществлении предварительной обработки ТГ проводится в отдельном реакторе, при этом сложные молекулярные соединения и клеточное содержание осадка сточных вод разрушается. В результате эффективность последующей биологической очистки повышается; кроме того, возможна переработка отработанного активного ила [164–167].

К окислительным методам, прежде всего, относится жидкофазное окисление (ЖФО) кислородом воздуха (или wet air oxidation, или «мокрое» сжигание), которое обычно проводится при температурах выше 200 °С [168] в статических условиях. ЖФО органических веществ было разработано Циммерманом в 1930-х годах, а в конце 1950-х появились первые коммерческие установки ЖФО [169]. В качестве окислителя использовался воздух под высоким давлением. Циммерман провел обширные испытания технологии ЖФО при очистке сточных вод ликёро-водочного завода. Около 95% органического вещества удалялось при температурах до 300 °С и при давлениях до 17,5 МПа. [170, 171].

В начале 1960-х годов компания Zimpro построила несколько первых крупных станций ЖФО для переработки городских сточных вод. В настоящее время сотни установок ЖФО применяются по всему миру для очистки муниципальных сточных вод и отходов нефтехимической, химической и фармацевтической промышленности, а также для переработки шламов, образованных после очистки сточных вод [172].

Технология ЖФО по эффективности сопоставима со сжиганием, однако при ее применении не образуются вредных выбросов, таких как NO_x, SO₂, HCl, диоксины, фураны и т. д. Кроме того, поскольку глубина окисления контролируется условиями процесса, ЖФО может использоваться для

производства полезных промежуточных продуктов, например, уксусной кислоты. Принципиальная технологическая схема установки ЖФО состоит из реактора с предохранительным клапаном и последующим сепаратором, насоса высокого давления, кислородного компрессора и теплообменника. Самая простая конструкция реактора обычно представлена прямоточной вертикальной пузырьковой колонной с отношением высоты к диаметру в диапазоне 5-20 [173].

Типичный для ЖФО диапазон рабочих температур и давлений находится в пределах 180-315 °С и 2-15 МПа, а время обработки может варьироваться от 15 минут до нескольких часов [173]. В зависимости от условий процесса (температуры, давления, концентрации окислителей и времени взаимодействия) и концентрации примесей, органические соединения окисляются либо полностью до CO_2 и H_2O , либо до промежуточных кислородсодержащих соединений. Промежуточными продуктами окисления обычно являются низкомолекулярные карбоновые кислоты, метанол, формальдегид и другие вещества. Снижение общего органического углерода обычно составляет около 75–90% [174].

Замена кислорода на пероксид водорода (wet peroxidation) значительно повышает эффективность окисления: отсутствие границы раздела газ/жидкость устраняет ограничения массопереноса, в то же время повышается продукция радикалов – гидроксидов [175, 176]. Это приводит к сокращению времени обработки отходов и обеспечивает деструкцию органических соединений в более мягких условиях. Кроме того, применение пероксида водорода позволяет использовать реакторы проточного типа. Использование комбинации солей металлов с пероксидом водорода позволяет достигать высокой степени минерализации даже для трудно окисляемых низкомолекулярных органических кислот [177].

1.3.3 Применение гидротермальных процессов для переработки ОИОС

В настоящее время гидротермальные процессы предложено использовать в технологиях кондиционирования ОИОС для деструкции органической матрицы [32, 178–180].

Применение СКВО позволяет растворить смолы с высокой скоростью и эффективностью (более 99% переходит в раствор), а растворённый кислород окисляет органические соединения до CO_2 и воды, при этом неметаллы (азот, сера и фосфор) преобразуются в минеральные кислоты, а радионуклиды и металлы – в соли и оксиды. Метод исключает образование летучих оксидов азота, что устраняет необходимость вторичной очистки газов. В качестве окислителя также может использоваться пероксид водорода и гидроксид натрия [158, 178]. Недостатком является высокая стоимость оборудования, т.к. конструкционные материалы должны обладать высокими антикоррозионными и прочностными характеристиками в жестких условиях процесса. Отложение осадков внутри конструкций создаёт дополнительные проблемы при использовании метода.

При жидкофазном окислении ОИОС в качестве окислителей используют минеральные кислоты, кислород, пероксид водорода. Как правило, полного растворения ОИОС достичь не удаётся, однако, значительная часть радионуклидов переходит в раствор или концентрируется отдельной фазой в виде осадков, при этом образование газов минимально, а объём смол снижается. Так, в работе [181] исследована деструкция ОИОС концентрированной H_2SO_4 в присутствии азотной кислоты и пероксида водорода при температуре 200-260 °С. Авторы отмечают, что благодаря использованию серной кислоты 99% плутония, содержащегося в смолах, выпадает в виде сульфатов, что делает возможным его извлечение. Однако образование большого количества сульфатов создаёт проблемы при отверждении осадка.

1.3.4 Гидротермальное окисление кубовых остатков АЭС, содержащих комплексы Со-ЭДТА

В результате исследований гидротермального окисления кубовых остатков (КО) АЭС было установлено, что применение пероксида водорода в гидротермальных условиях (при температуре 200-250 °С и давлении около 10 МПа) в щелочных средах приводит к значительному возрастанию скорости окисления ЭДТА и её комплексов [4, 182, 183]. Так, скорость гидротермальной

окислительной деструкции Fe-ЭДТА превышает скорость деструкции при озонировании более чем в 10^3 раз, а объем образующегося при гидротермальном окислении осадка на порядок меньше объема осадка, образующегося при озонировании. Последнее связано с тем, что при окислении в гидротермальных условиях образуются оксиды, имеющие более высокую плотность по сравнению с гидроксидами, образующимися при низких температурах. Конечным продуктом окисления комплексов Co-ЭДТА является оксид Co_3O_4 , который характеризуется очень малой выщелачиваемостью радионуклидов кобальта (менее 10^{-6} г/см²·сут) [183].

В работе [4] предположили, что гидротермальное окисление пероксидом водорода свободной ЭДТА в КО происходит в результате электрофильной атаки на атом азота с разрывом связи C-N этилендиамина и отрывом молекулы ИДА, а окисление комплексов Co-ЭДТА начинается с образования гидроксокомплексоната Co(III)(OH)ЭДТА с раскрытием глицинатного цикла и окисления свободной карбоксильной группы. Образование устойчивых коллоидов, препятствующих осаждению гидроксидов кобальта в щелочной среде, объясняется возникновением полиядерных комплексов типа $[Co-ЭДТАO_x(OH)_y]_n$, стабилизированных окисленными формами лиганда.

В то же время показано, что при гидротермальном окислении растворов Co-ЭДТА при одновременной фильтрации их через слой магнетита эффективность процесса деструкции комплексов повышается, что, связывается с каталитическим окислением указанных выше полиядерных комплексов на поверхности частиц магнетита с последующей кристаллизацией шпинели Co_3O_4 на магнетите. Высокие скорости гидротермальной окислительной деструкции комплексов радионуклидов и низкие объёмы образовавшихся осадков позволяют использовать для гидротермального окисления КО компактные проточные установки на основе принципиальной схемы, приведённой в [5]. В качестве перспективных катализаторов гидротермального окисления комплексов Co-ЭДТА рассматриваются макропористые катализаторы на основе оксидов марганца и железа [184, 185].

Заключение к главе 1

Анализ литературы показал, что наибольшего снижения объёма конечных РАО при кондиционировании ОИОС можно достичь с использованием деструктивных методов, основанных на разрушении матриц ОИОС, с последующим отверждением содержащего радионуклиды остатка или химической дезактивацией с последующей иммобилизацией радионуклидов из образованных ЖРО традиционными методами (сорбция, осаждение).

Основными недостатками деструктивных методов кондиционирования термически стойких ОИОС является образование токсичных газообразных продуктов, возможный унос радионуклидов с отходящими газами, высокие требования к оборудованию, в том числе, для отвода и очистки отходящих газов. Использование химической дезактивации при кондиционировании ОИОС в настоящее время ограничено отсутствием эффективных отмывочных композиций. Благодаря способности связывать целый спектр металлов в растворах, ЭДТА применяется в технологиях дезактивации оборудования АЭС, но более широкое использование ЭДТА-содержащих растворов, в том числе, для дезактивации ОИОС, не рассматривается из-за образования ЖРО, содержащих трудноокисляемые комплексы ЭДТА с радионуклидами, иммобилизация которых возможна только после разрушения комплексов.

Ранее в Институте химии ДВО РАН была продемонстрирована перспективность технологии ГТО для переработки кубовых остатков АЭС с иммобилизацией радионуклидов кобальта в твердых матрицах катализаторов. По нашему мнению, применение ГТО в схемах кондиционирования ОИОС, позволит снять ограничение на использование ЭДТА-содержащих растворов при дезактивации, а также расширит возможности деструктивных методов, основанных на растворении смол с химически нестойкими матрицами.

ГЛАВА 2 Экспериментальная часть

2.1 Материалы

2.1.1 Реагенты

Все реактивы, использованные в работе (соли, кислоты, щёлочи, резорцин, формалин) имели марку «осч» и использовались без предварительной очистки. Для приготовления растворов использовали деионизированную воду.

Эмульсия КЕ 13-36 с содержанием твердой фазы 50% и средним размером частиц 160 нм была производства ООО «Астрохим» (Электросталь, Россия) была использована при синтезе катализаторов.

В качестве радиоактивных меток использовали растворы $^{57}\text{CoCl}_2$ (ЗАО Изотоп, Russia) и $^{137}\text{CsCl}$ (Физико-энергетический институт имени А. И. Лейпунского, Обнинск, Россия).

2.1.2 Сорбенты

Сорбент Термоксид-35 (аморфный гидроксид циркония, в порах которого расположены микрокристаллы ферроцианида Ni-K (32–36 мас. %)) был приобретён в АО "Термоксид" (Россия). Использовали фракцию 0,25-0,5 мм.

Сорбент ФНК-50 (ферроцианид Ni-K (50 мас. %), соосажденный с гелем кремниевой кислоты) был приобретён в АО «Альянс Гамма» (Россия). Использовали фракцию 0,2-0,25 мм.

2.1.3 Резорцинформальдегидные смолы

Синтез резорцинформальдегидной смолы (РФС) и магнитного композита (РФС-М) осуществлял н. с. лаборатории органических и гибридных функциональных материалов ИХ ДВО РАН Тутов М. В.

РФС получали реакцией поликонденсации резорцина и формалина в щелочной среде при охлаждении реакционной смеси (молярное соотношение формалина, резорцина и гидроксида калия – 1:0,27:0,27), сформированный гель

выдерживали сутки, измельчали, промывали водой и отверждали на воздухе при 210 °С. Полученную смолу дробили и отсеивали с отбором фракции 0,2-0,25 мм, после чего промывали и сушили на воздухе при 70 °С до постоянного веса. Затем смолу переносили в стеклянную колонку и переводили в H^+ -форму последовательной промывкой 0,5 М раствором HNO_3 , затем 0,5 М раствором $NaOH$ и повторно 0,5 М раствором HNO_3 в динамических условиях.

Для получения РФС-М реакцию поликонденсации резорцина и формальдегида проводили присутствии тонкодисперсного синтетического магнетита (10 мас. %, методика синтеза магнетита приведена в главе 2.1.6). Отверждение геля и подготовку материала проводили аналогично получению РФС. Введение магнетита в полимер делает возможным применение магнитной сепарации (рисунок 9).

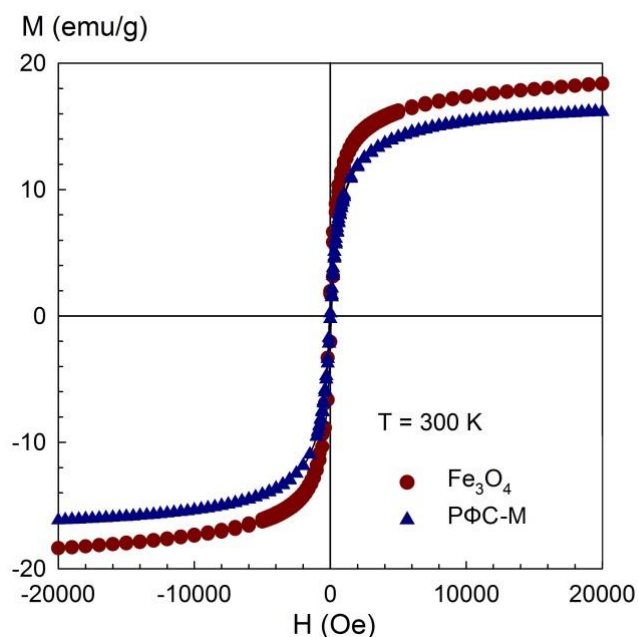


Рисунок 9 – Магнитные свойства РФС-М и порошка синтетического магнетита, использованного при его синтезе

2.1.4 Стиролдивинилбензолные смолы

Анионит АВ-17-8 чС (OH^-) (ГОСТ 20301-74, ТОКЕМ, Россия) и катионит КУ-2-8 (H^+) (ГОСТ 20298-74, Азот, Россия) использовали для разделения комплексов ЭДТА и исследования сорбции радионуклидов. Перед

использованием иониты переводили в необходимые солевые формы 3 М растворами нитрата или хлорида натрия в динамическом режиме на колонках с внутренним диаметром 10 мм при скорости 1 мл/мин.

Образец ОИОС-1 из емкостей временного хранения энергоблоков 1 и 2 (тип реакторов – РБМК-1000) Курской АЭС представлял собой воздушно-сухую полидисперсную смесь, состоящую из зёрен бурого цвета (катионита КУ-2 и анионита АВ-17, применяемых в фильтрах СВО) и мелкодисперсной неорганической фракции, нерастворимой в воде. Катионит в ОИОС находился в кислотно-солевой форме: после часового контакта с 3М раствором NaNO_3 при Ж:Т~50 рН раствора составил 2,8. Определение удельной γ -активности для нескольких навесок показало, что она распределена по образцу неравномерно, средняя удельная активность составляла около $3,1 \cdot 10^4$ Бк/г. Удельная активность механически отделённой неорганической фракции составила $9,7 \cdot 10^4$ Бк/г.

Образец ОИОС-2 из фильтров смешанного действия станции очистки ЖРО Института физической химии и электрохимии им. Фрумкина РАН представлял собой механическую смесь воздушно-сухих зёрен ионитов двух видов: светлых зеленовато-жёлтых и тёмных коричневых. Удельная активность материала – 12 Бк/г. При обследовании смолы на лабораторном микроскопе обнаружено частичное разрушение зёрен и присутствие отложений на поверхности зёрен и в трещинах. При помощи пинцета отобрали зёрна светлой и тёмной смолы и измерили их активность. Удельная активность светлой смолы составила 16 Бк/г, а тёмной – 4 Бк/г. Активность мелкой фракции с диаметром частиц менее 0,05 мм, содержащей частицы отложений и разрушенных смол, составила 150 Бк/г. Навески светлой и тёмной смолы массой 0,2 г привели в контакт с 2 мл 0,5 М раствора NaOH . После 20 ч непрерывного перемешивания растворы анализировали на содержание анионов. Концентрация анионов, десорбированных с ионитов, составила для светлой смолы (мкг/мл): NO_3^- – 1,0, SO_4^{2-} – 6,8, Cl^- – 0,9, а для тёмной: NO_3^- – 19,8, SO_4^{2-} – 1900, Cl^- – 96,9. Таким образом, было установлено, что тёмная смола является анионитом в солевой, преимущественно сульфатной, форме, а светлая – катионитом.

Элементный анализ поверхности светлой смолы, не загрязнённой отложениями, показал, что она являлась сульфокатионитом (55 ат. % серы). Также были обнаружены значительные количества натрия (28 ат. %), кальций (10 ат. %), магний (3 ат. %) и железо (1 ат. %). После набухания в течение суток рН дистиллированной воды составил 4,3, а после контакта с 1 М раствором NaNO_3 при Ж:Т~5 рН раствора снизился до 2,0. Таким образом, была установлена водородно-солевая форма катионита.

2.1.5 Катализаторы ГТО

Для изготовления непористых катализаторов использовали проволоку из сплава Х20Н80 (ГОСТ 10994-74), сплава НП2 (ГОСТ 492-2006) и нержавеющей стали 08Х18Н10 (ГОСТ 5632-2014) диаметром 0,5 мм. Перед использованием проволоку измельчали на частицы длиной 1-2 мм при помощи ручной гильотины.

Темплатный синтез пористых катализаторов (оксидов железа, никеля и марганца) был осуществлён совместно с ведущим инженером-технологом лаборатории органических и гибридных функциональных материалов ИХ ДВО РАН Каплун Е. В. с использованием методик, описанных в работах [184–186]. Для этого к 200 мл эмульсии КЕ 13-36, разбавленной в 10 раз, при перемешивании добавляли хлориды железа(III), никеля (II) или марганца (II) и осаждали гидроксиды металлов добавлением по каплям эквивалентного количества NaOH . После перемешивания в течение 30 минут и отстаивания образованный гель переносили на бумажный фильтр «синяя лента», тщательно промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 90 °С до полного удаления избыточной влаги и образования ксерогеля гидроксида металла. Удаление органического темплата осуществляли путем температурной обработки ксерогеля в муфельной печи при температурах 900, 870 и 550 °С для железа, никеля или марганца соответственно. Полученный материал измельчали в ступке, отмучивали дистиллированной водой для удаления пыли и сушили при 90 °С. Использовали фракцию 0,25-0,5 мм.

2.1.6 Оксиды железа

Тонкодисперсный магнетит, использованный при синтезе РФС-М, был получен методом темплатного синтеза по методике, аналогичной методике получения пористого катализатора оксида железа (глава 2.1.5). Удаление органического темплата из ксерогеля проводили при 500 °С. Полученный материал измельчали в ступке и отбирали фракцию менее 0,05 мм. Магнитные свойства магнетита приведены на рисунке 9.

Концентрат природного магнетита, использованный для исследования растворения оксидов железа, был получен в Кольском научном центре РАН. Перед использованием магнетит измельчали на планетарной мельнице (Changsha Tianchuang Powder Technology CO LTD, КНР) при скорости 800 об/мин в течение 10 и 90 минут (средний размер частиц 20 и 10 мкм соответственно), отмывали водой и сушили при 60 °С. Фазовый состав: магнетит Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 .

Модельный оксид железа, меченый ^{57}Co , синтезировали следующим образом: к 100 мл 0,5 М раствора FeCl_3 добавляли 50 мл 0,5 М раствора FeSO_4 с предварительно введённой меткой $^{57}\text{CoCl}_2$, затем капельно вводили 3%-й раствор аммиака до pH 9. После выдерживания смеси в течение 12 часов удаляли маточный раствор, а образованный осадок отмывали дистиллированной водой на воронке Бюхнера. Осадок сушили до постоянного веса при 50 °С, измельчали в ступке и отсеивали фракцию менее 0,05-0,1 мм. Активность материала составила $42,7 \cdot 10^3$ Бк/г. Фазовый состав оксида, полученного в таких же условиях без метки: магнетит Fe_3O_4 , гётит $\text{FeO}(\text{OH})$.

2.2 Дезактивация ОИОС

Все эксперименты по дезактивации материалов в статических условиях (если не указано другое) проводили при комнатной температуре в полипропиленовых емкостях объёмом 250 мл с герметичной крышкой при непрерывном перемешивании на орбитальном шейкере со скоростью 50 оборотов в минуту.

2.2.1 Дезактивация ОИОС без использования РФС

Исследование влияния состава раствора на эффективность десорбции ^{137}Cs с ОИОС проводили в статических условиях при соотношении ОИОС:раствор 1:4 мл:мл. Для этого в емкости поместили по 10 мл ОИОС-2 и добавили по 40 мл раствора (составы растворов приведены в таблице 12) и перемешивали 2 ч, после чего растворы удалили и измеряли активности ОИОС. Затем смолу привели в контакт с новой порцией раствора такого же состава. Всего провели по три обработки с суммарным соотношением ОИОС : раствор 1:12 мл/мл.

Коэффициент дезактивации в статических условиях (К) рассчитывали по формуле (14):

$$K = \left(\frac{A_{\text{исх}}}{A} \right), \quad (14)$$

где $A_{\text{исх}}$ и A – активности ОИОС до и после дезактивации (Бк).

Кинетику дезактивации ОИОС-2 раствором, содержащим 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO_3 , исследовали при соотношении ОИОС: раствор, равном 1:10 мл:мл. Для этого в емкость поместили 10 мл ОИОС-2 и добавили 100 мл раствора, через 0,5, 2, 6, 13 и 20 ч после начала контакта раствор отделяли и измеряли активность ОИОС. Процентное содержание ^{137}Cs рассчитывали относительно исходной активности ОИОС.

Дезактивацию ОИОС-1 в статических условиях раствором, содержащим 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO_3 , проводили следующим образом: 5 мл ОИОС-1 привели в контакт с 50 мл раствора, через 20 ч перемешивания раствор отделили и измерили активность ОИОС-1. Затем смолу привели в контакт с новой порцией раствора такого же объёма. Всего провели 5 обработок с суммарным соотношением ОИОС:раствор 1:50 мл/мл.

Дезактивацию ОИОС-1 в динамических условиях раствором, содержащим 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO_3 , проводили следующим образом: 5 мл ОИОС поместили в колонку с внутренним диаметром 10 мм и подавали раствор со скоростью 1 мл/мин. На выходе собирали аликвоты по 50 мл, измеряли их

активность и рассчитывали коэффициент дезактивации (K^*) для каждой аликвоты по формуле (15):

$$K^* = \left(\frac{A_{\text{исх}}}{A_{\text{исх}} - \sum_1^i A_i} \right), \quad (15)$$

где $A_{\text{исх}}$ и A_i – исходная активность ОИОС и активность аликвоты раствора соответственно (Бк).

2.2.2 Дезактивация ОИОС с использованием РФС

Дезактивацию с использованием РФС проводили щелочным раствором, содержащим 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO₃, в статических условиях. Процесс осуществляли разными способами для немагнитной РФС и магнитного композита РФС-М.

Кинетику дезактивации ОИОС-2 в присутствии немагнитной РФС исследовали при соотношении ОИОС:раствор:РФС 10:100:1 мл:мл:г с использованием приспособления, схематически изображённого на рисунке 10. Для этого в ёмкость (1) поместили ОИОС-2, раствор и ёмкость меньшего размера с РФС (2) при помощи держателя (3). Раствор и ОИОС перемешивались мешалками (4), но смолы не смешивались. Через 0,5, 1, 2, 8, 10, 13, 16 и 20 ч после начала перемешивания РФС отделяли от ОИОС при помощи держателя, раствор сливали в промежуточную ёмкость и измеряли активность радионуклидов ¹³⁷Cs в ОИОС и РФС. Процентное содержание ¹³⁷Cs рассчитывали относительно исходной активности ОИОС.

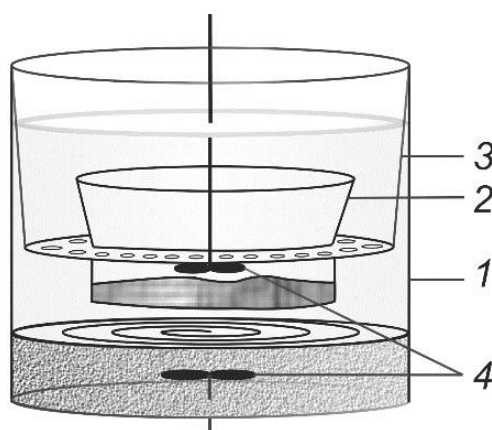


Рисунок 10 – Приспособление для дезактивации ОИОС в присутствии немагнитной РФС: 1 – ёмкость с ОИОС, 2 – ёмкость с РФС, 3 – держатель для ёмкости 2, 4 – мешалка [187]

Использование магнитного композита РФС-М осуществляли следующим образом: навеску ОИОС помещали в ёмкость №1, добавляли к ней раствор и перемешивали в течение заданного времени, после чего проводили разделение. Для этого на стенку ёмкости в нижней трети помещали постоянный магнит плоской формы и после 5 мин перемешивания и примагничивания РФС-М к стенке аккуратно перемещали пульпу, содержащую ОИОС и раствор, в ёмкость №2. Из этой ёмкости раствор перемещали пипеткой в ёмкость №3. Проводили измерения активности трёх емкостей.

Кинетику дезактивации ОИОС-2 в присутствии РФС-М исследовали при соотношении ОИОС:раствор:РФС-М 10:100:1 мл:мл:г. Разделение ОИОС, раствора и РФС-М и измерение активность ^{137}Cs в ОИОС и РФС-М проводили через 1, 2, 4, 6, 8 и 15 ч после начала перемешивания. Процентное содержание ^{137}Cs рассчитывали относительно исходной активности ОИОС.

Дезактивацию ОИОС-1 в присутствии РФС-М проводили при соотношениях ОИОС:раствор:РФС-М 5:50:0,5, 1:50:0,1, 2:50:0,1, 5:50:0,25 и 5:50:0,1 мл:мл:г. Разделение и измерение активности ОИОС проводили через 20 ч после начала перемешивания. В отдельных экспериментах проводили 2 цикла дезактивации без замены раствора. Для этого раствор возвращали в ёмкость с ОИОС, добавляли туда свежую навеску РФС массой, равной массе в первом цикле, после чего повторяли процедуры дезактивации, разделения и измерения.

2.2.3 Дезактивация образца ОИОС-1 с применением схемы кондиционирования стиролдивинилбензольных смол

К 10 мл ОИОС-1 добавили 100 мл дезактивирующего раствора, содержащего 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO₃. Для проведения магнитной сепарации на стенку ёмкости поместили плоский магнит. Через 5 часов произвели разделение магнитных частиц, ОИОС и раствора для измерения активности. Затем раствор вернули обратно в ёмкость с ОИОС и провели щелочную дезактивацию в присутствии РФС-М в трёх циклах. Циклы дезактивации проводили как описано в главе 2.2.2, с использованием двух навесок РФС-М массой 0,4 г, при этом в третьем цикле использовали РФС-М, отделённую в первом цикле и очищенную от ¹³⁷Cs азотной кислотой. Итоговое соотношение ОИОС:раствор:РФС-М после трёх циклов составило 10:100:0,8 мл:мл:г. После отделения раствора в третьем цикле его доочищали с применением РФС-М, использованной во 2-м цикле и очищенной от ¹³⁷Cs азотной кислотой, а ОИОС далее очищали кислым раствором, как описано ниже.

Для проведения кислотной дезактивации к ОИОС, очищенной в присутствии РФС-М, добавили аликвоту 25 мл дезактивирующего раствора с рН 1,2, содержащего 0,05 моль/л ZnNO₃, 0,05 моль/л трилона Б и 2 моль/л NaNO₃. После 20 минут перемешивания раствор отделили пипеткой, измерили активности ОИОС и раствора, а затем к ОИОС добавили свежую аликвоту раствора. Аликвоты растворов после дезактивации анализировали и собирали в отдельной ёмкости для последующей очистки. Провели 6 циклов дезактивации, итоговый объём затраченного раствора составил 150 мл.

Очистку РФС-М от радионуклидов ¹³⁷Cs проводили в статических условиях в полипропиленовых емкостях объёмом 25 мл 0,5 М раствором азотной кислоты аликвотами по 5 мл по 4 раза в течение 20-30 минут на каждую порцию РФС-М. Аликвоты азотной кислоты накапливали в отдельной ёмкости для последующей очистки.

Азотную кислоту очищали на колонке с внутренним диаметром 6 мм, загруженной 1 мл сорбента ФНК-50, при скорости 5 к.о./ч. После окончания эксперимента измерили активность раствора и сорбента, извлечённого из колонки.

Очистку дезактивирующих растворов проводили методом ГТО (как описано в главе 2.3.4). Очистку от радионуклидов ^{137}Cs осуществляли сорбцией на колонке с внутренним диаметром 6 мм, загруженной 1 мл сорбента Термоксид-35, при скорости 15 к.о./ч.

2.3 Процессы в гидротермальных условиях и при повышенной температуре

2.3.1 Устройство и принцип работы экспериментальной установки ГТО

Эксперименты в гидротермальных условиях проводили с использованием проточной установки, изготовленной в ИХ ДВО РАН (рисунок 11), с цилиндрическим реактором из нержавеющей стали марки AISI 316 (аналог в СНГ 08X16H11M3). Характеристики реактора: внутренний диаметр реактора 0,8 см (площадь сечения – $0,5 \text{ см}^2$), толщина стенки – 0,1 см. Эксперименты проводили в двух режимах: гидротермальной обработки (ГТ) без использования H_2O_2 и гидротермального окисления пероксидом водорода (ГТО). Растворы, содержащие органические соединения, подавали в реактор при помощи дозирующего насоса Shimadzu LC 20 AT (Shimadzu, Япония). В экспериментах по ГТО раствор H_2O_2 вводили в реактор при помощи второго насоса Shimadzu LC 20 AT. Растворы вводились восходящим потоком, их смешивание происходило в нижней части реактора (зоне нагрева). Длина зоны рабочей температуры составляла 4 см. Линейная скорость прохождения смеси через реактор и время нахождения раствора в зоне рабочей температуры определялось суммой объёмных скоростей раствора и H_2O_2 . Соотношение объёмной и линейной скоростей, времени выдержки раствора при рабочей температуре и общего времени нахождения раствора в реакторе приведены в таблице 2.

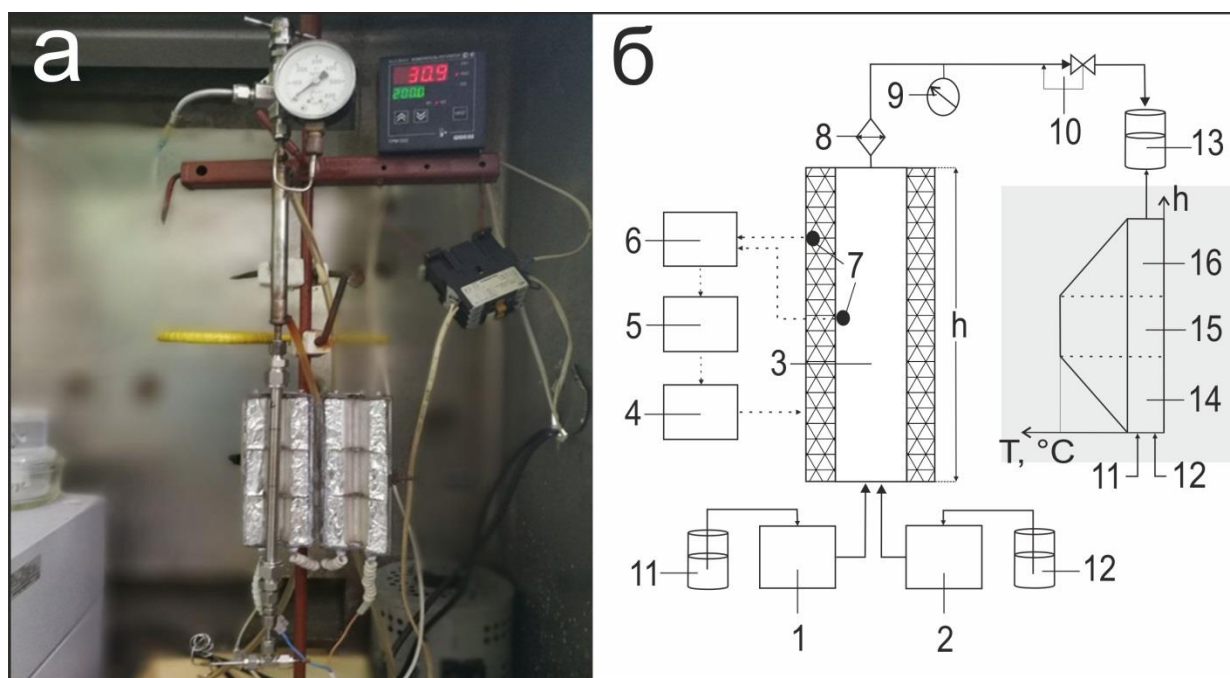


Рисунок 11 – Экспериментальная установка ГТО: а – внешний вид, б – принципиальная схема: насосы высокого давления (1, 2), гидротермальный реактор (3), электродпечь (4), лабораторный автотрансформатор (ЛАТР) (5), регулятор-измеритель (ТРМ) (6), термопара (7), проточный водяной холодильник (8), манометр (9), предохранительный клапан высокого давления (10), ёмкость с раствором органического загрязнителя (11), ёмкость с раствором H_2O_2 (12), приёмная ёмкость (13). На вставке приведена схема зонирования реактора по температуре, где 14 – зона нагрева, 15 – зона рабочей температуры, 16 – зона охлаждения

Таблица 2 – Соотношение объёмной и линейной скоростей растворов и времени нахождения раствора в реакторе

Объёмная скорость, мл/мин	Линейная скорость, см/мин	Время нахождения раствора, мин	
		В реакторе	В зоне рабочей температуры
0,5	1	15	4
1	2	7,5	2
1,5	3	5	1,3

Поскольку в задачи работы не входило определение влияния давления на исследуемые процессы, все эксперименты проводили при фиксированном давлении 10 МПа.

2.3.2 ГТО растворов резорцина и РФС

Растворы резорцина или РФС и раствор H_2O_2 подавали в реактор с одинаковыми объёмными скоростями от 0,25 до 1 мл/мин (таблица 2). ГТО проводили при температурах от 150 до 250 °С. Первые 25 мл раствора на выходе из реактора отбрасывали; следующие 25 мл отбирали, немедленно снимали спектр поглощения и проводили титрование растворов и анализ на содержание органического углерода.

Для исследования разложения H_2O_2 раствор подавали в реактор со скоростью 1 мл/мин, вторым насосом с той же скоростью подавали дистиллированную воду, значение рН предварительно регулировали растворами HNO_3 или NaOH . Концентрацию H_2O_2 определяли йодометрическим титрованием [188].

Содержание карбоновых кислот определяли потенциометрическим титрованием (ПТ) с использованием в качестве титранта 0,02 М раствора NaOH в атмосфере аргона, предварительно рН титруемого раствора доводили раствором HCl до величины 2,0-2,3 для протонирования всех функциональных групп органических кислот. ПТ каждого раствора проводили не менее трёх раз. Значения рК и соответствующие концентрации карбоксильных групп рассчитывали, как описано в [189], предполагая нулевую ширину пиков в распределении рК. Концентрацию карбоновых кислот в растворах рассчитывали как сумму концентраций всех титруемых карбоксильных групп с рК 1-10, рассматривая многоосновные кислоты как смесь одноосновных и относя к сильным кислоты с $\text{pK} \leq 3$. Результаты расчёта концентрации уксусной кислоты (рК 4,7) для растворов, полученных после ГТО 0,025 М раствора резорцина, согласовывались с результатами, полученными с использованием газовой хроматографии, поэтому для оценки содержания уксусной кислоты в растворах использовали результаты ПТ. Результаты обработки кривых ПТ приведены в Приложении.

Содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) в растворах определяли модифицированным методом Тюрина, основанном на дихроматном окислении

[190, 191], следующим образом: к аликвоте анализируемого раствора (0,2-1 мл) добавляли 5 мл раствора, содержащего 0,4 Н $K_2Cr_2O_7$ и концентрированную H_2SO_4 (1:1, по объёму), и выдерживали 20 мин при температуре 150 °С. После охлаждения объем раствора доводили дистиллированной водой до 10 мл и измеряли его оптическую плотность относительно холостого образца при длине волны 590 нм. Калибровочную кривую для концентраций углерода в диапазоне 0,015-2 г/л получали с использованием растворов резорцина, принимая, что в 1 г резорцина содержится 0,65 г $C_{орг}$. Эффективность ГТО (R^*) резорцина и РФС рассчитывали по формуле (16):

$$R^* = \left(\frac{C(C_{орг})_{исх} - C(C_{орг})}{C(C_{орг})_{исх}} \right) \cdot 100 \%, \quad (16)$$

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

Поскольку уксусная кислота, известная как один из продуктов деструкции резорцина [192], практически не окисляется дихроматом [193], то для корректировки содержания $C_{орг}$, определенного методом Тюрина, использовали результаты ПТ и рассчитывали эффективность ГТО (R) с поправкой на содержание уксусной кислоты по формуле 17:

$$R = \left(\frac{C(C_{орг})_{исх} - (C(C_{орг}) + 24 \cdot C_{Ac})}{C(C_{орг})_{исх}} \right) \cdot 100 \%, \quad (17)$$

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

Содержание анионных коллоидов (ммоль/л) определяли как концентрацию титруемых катионным полиэлектролитом функциональных групп в растворах РФС до и после ГТО, в качестве титранта для коллоидного титрования использовали раствор полидиаллилдиметиламмония хлорида (PDADMAC) с молекулярной массой 5 кДа и концентрацией катионных групп 0,001 моль/л; рН

титруемых растворов предварительно доводили до 10,5 для полной ионизации кислотных функциональных групп [189].

Содержание нитрат- и нитрит-ионов в растворах РФС определяли методом ионообменной хроматографии с использованием 9 мМ раствора Na_2CO_3 в качестве элюента.

2.3.3 ГТО растворов, содержащих ЭДТА

При ГТ обработке 0,01 М растворов Co(II)ЭДТА и Co(III)ЭДТА растворы подавали в реактор с объёмными скоростями 0,25, 0,5 и 1 мл/мин при температурах 125, 150, 175, 200, 225, 250 °С. Выходные растворы анализировали на содержание кобальта методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и записывали спектры поглощения в диапазоне длин волн 200-800 нм.

Эксперимент с повторными ГТ обработками комплексов Co(III) проводили следующим образом: 200 мл раствора Co(III)ЭДТА (M:L 1:1, pH 10), содержащего 120 мг кобальта, обработали в реакторе при 225 °С; после определения концентрации кобальта в растворы добавили эквивалентное количество H_2O_2 , выдержали раствор при комнатной температуре в течение 20 часов для окисления всего термически восстановленного Co(II) до Co(III) и снова провели ГТ обработку при 225 °С. Всего провели четыре повторные ГТ обработки с предшествующим добавлением к раствору 0,1; 0,088; 0,074 и 0,063 мл 30%-го раствора H_2O_2 , в результате содержание кобальта, определённое методом ААС, в растворе снизилось последовательно до 104, 87, 74 и 51,5 мг.

Анализ продуктов декарбоксилирования ЭДТА

Раствор с pH 9,3, содержащий 0,01 моль/л Co(III)ЭДТА , обработали в реакторе в режиме ГТ со скоростью 0,5 мл/мин при 225 °С, после чего в полученный раствор добавили 0,01 моль/л H_2O_2 . После выдерживания в течение суток pH раствора довели до 5,5 концентрированной HCl и пропустили последовательно через колонки с анионитом АВ-17-8 в Cl^- форме и с катионитом КУ-2-8 в Na^+ форме со скоростью 5 мл/час. Полученный фильтрат, содержащий около 35% от исходного количества кобальта, анализировали методом ВЭЖХ-МС

на колонке Acclaim Mixed Mode HILIC-1, подвижная фаза: 0,1 М AcNH₄ (pH 4,0) – ацетонитрил. Детектированы комплексы Co(III) с этилендиаминтриацетатом (ed3a³⁻) и компонентами подвижной фазы с m/z в режиме ESI+: 308 ([Coed3aX₁]⁰ + H⁺), 351 ([Coed3aX₂]⁻ + 2H⁺), в режиме ESI- : 342 ([Coed3aX₁]⁰ + Cl⁻), 349 ([Coed3aX₂]⁻), где X₁ – NH₃, X₂ – ацетат-ион. Подобное явление координирования компонентов подвижной фазы выявлено, например, при масс-спектрометрии комплексов Fe(III) с тетрадентатной НТА [194, 195] и Th (IV) с ЭДТА [196]).

ГТ обработку 0,005 М растворов Са(II)ЭДТА с pH 10,5 проводили при температурах 225 °С и 250 °С и объёмной скорости 0.5 мл/мин. Для исследования влияния комплексов Co(III)ЭДТА на осаждение кальция проводили ГТ обработку растворов с pH 9,5, содержащих 0,005 моль/л Са(II)ЭДТА и 0,001, 0,005 или 0,01 моль/л Со(III)ЭДТА, при температуре 225 °С и объёмной скорости 0,5 мл/мин. Для исследования влияния H₂O₂ на осаждение кальция проводили ГТО 0,01 М раствора Са(II)ЭДТА растворами H₂O₂ с концентрацией 0,02, 0,05 и 0,1 моль/л при одинаковых объёмных скоростях раствора (0,25 мл/мин).

Для определения содержания ионных форм кальция и кобальта после ГТ обработок раствора, содержащего по 0,005 моль/л Со(III)ЭДТА и Са(II)ЭДТА, отобрали 200 мл раствора после ГТ обработки при 225 °С, добавили в него 1 мл 1 М раствора H₂O₂, выдержали раствор в течение 10 ч и разделили его на две части по 100 мл. Первую часть пропустили последовательно через колонки с анионитом АВ-17-8 в Cl⁻ форме и катионитом КУ-2-8 в Na⁺ форме со скоростью 5 мл/час. В фильтратах после каждого ионита определили содержание кальция и кобальта. Оставшиеся 100 мл обработали в реакторе при 225 °С, добавили 0,5 мл 1 М раствора H₂O₂, выдержали в течение 10 ч, а затем также пропустили последовательно через колонки с анионитом и катионитом и определили содержание металлов в растворах после фильтрации. После каждой фильтрации содержание ионных форм рассчитывали по разнице исходной концентрации металлов в растворе и концентраций после анионита и катионита.

ГТ обработку растворов Cu(II)ЭДТА (1:1) проводили при 170-275 °С. Эксперименты в отсутствие Со(III)ЭДТА проводили в 0,01 М растворе,

эксперименты в присутствии Co(III)ЭДТА проводили при $225\text{ }^\circ\text{C}$ с использованием $0,005\text{ M}$ раствора Cu(II)ЭДТА и $0,0002$, $0,001$ и $0,005\text{ M}$ растворов Co(III)ЭДТА .

2.3.4 ГТО растворов, содержащих комплексы Co-ЭДТА , с использованием катализаторов

Катализаторы объемом 1 мл помещали в зону рабочей температуры (рисунок 11); фиксация гранул обеспечивалась нижней и верхней запорными сетками из нержавеющей стали толщиной $0,1\text{ мм}$ с окнами $0,1 \times 0,1\text{ мм}$. Растворы с pH 5 и 10 , содержащие $0,005\text{ моль/л}$ CoCl_2 и $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ при соотношениях Co:ЭДТА $1:2$ и $1:20$ без добавления и с добавлением (2 моль/л) нитрата натрия, окисляли 1 M раствором H_2O_2 при температурах $165\text{-}220\text{ }^\circ\text{C}$ при соотношении объемных скоростей раствор/ H_2O_2 , равном 1 , линейной скорости смеси растворов 2 см/мин . В полученных после ГТО растворах методом ААС определяли концентрацию кобальта и металлов, входящих в состав катализаторов. Коэффициент очистки (КО) рассчитывали по формуле (18), а степень очистки – по формуле (19):

$$\text{КО} = \frac{C(\text{Co})_{\text{исх}}}{C(\text{Co})}, \quad (18)$$

$$\text{Степень очистки} = \frac{C(\text{Co})_{\text{исх}} - C(\text{Co})}{C(\text{Co})_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (19)$$

где $C(\text{Co})_{\text{исх}}$ и $C(\text{Co})$ – концентрации кобальта до и после ГТО (мг/л).

ГТ обработку $1,6\text{ mM}$ раствора Co(III)ЭДТА с pH 11 в присутствии катализатора пористого оксида никеля проводили при $165\text{-}225\text{ }^\circ\text{C}$. Раствор пропускали со скоростью $0,5\text{ мл/мин}$. В полученных растворах определяли содержание кобальта и никеля методом ААС.

Для ГТО растворов, образованных после дезактивации образца ОИОС-1, использовали 1 мл макропористого гематита, который помещали в зону рабочей температуры реактора. Растворы и окислитель 1 M H_2O_2 подавали в реактор со

скоростью 0,5 и 0,25 мл/мин, процесс проводили при температурах 190-220 °С. Выходные растворы собирали, записывали их спектры поглощения в диапазоне длин волн 300-800 нм и γ -спектры в диапазоне энергий 0-3060 кэВ.

2.3.5 Исследование кинетики восстановления Co(III) и осаждения ^{57}Co при температуре ниже 100 °С

Для исследования влияния температуры на скорость восстановления Co(III) растворы объёмом 50 мл, содержащие 0,005 моль/л CoCl_2 и 0,01 моль/л $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ с рН 12, поместили в стеклянные бюксы объёмом 50 мл и нагрели до заданной температуры (50, 60, 70, 80 и 90 °С), а затем ввели 0,1 мл 2,5 М раствора H_2O_2 при термостатировании на водяной бане WB-6 (Daihan Scientific, Ю. Корея). Сразу после добавления H_2O_2 и далее с интервалом в 5 мин отбирали аликвоты по 3 мл, помещали их в кварцевые кюветы с длиной оптического пути 1 см, измеряли оптическую плотность горячих растворов при длине волны 380 нм относительно 0,01 М раствора $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$ и немедленно возвращали раствор в бюкс. Общее время, затраченное на отбор, измерение и возврат аликвоты в бюкс, не превышало 0,5 минут.

Для расчёта концентрации ионов Co(III) использовали величину молярного коэффициента поглощения растворов Co(III)ЭДТА при длине волны 380 нм, определённую в отдельном калибровочном эксперименте и составляющую $190 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ при концентрациях Co(III)ЭДТА от 0,0005 до 0,01 моль/л в диапазоне рН 7,3-12,3. Константы скорости $K_{\text{набл}}$ восстановления Co(III) рассчитывали по псевдопервому порядку по тангенсу угла наклона прямолинейного участка графиков зависимости $\ln C_{\text{Co(III)}}$ от времени в минутах.

Энергию активации рассчитывали, используя уравнение Аррениуса в логарифмической форме (20):

$$\ln K_{\text{набл}} = \ln A - \frac{E_a}{RT}, \quad (20)$$

где $K_{\text{набл}}$ – константа скорости при температуре T , К; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, равная $8,314 \text{ Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К})$.

Исследование влияния избытка ЭДТА на осаждение ^{57}Co проводили при 90 °С. Для этого растворы объёмом 25 мл, содержащие 0,25 ммоль ЭДТА и 0,025, 0,0625, 0,125 и 0,1875 ммоль CoCl_2 с рН 12 и удельной активностью ^{57}Co 200 Бк/мл, поместили в стеклянные бюксы, нагрели до 90 °С и добавили в них по 0,1 мл 2,5 М раствора H_2O_2 . Добавление H_2O_2 повторяли каждые 20 мин при термостатировании раствора. Через каждые 2-4 ч растворы фильтровали на фильтре «синяя лента» и определяли в них активность радионуклидов ^{57}Co . Параллельно проводили эксперимент с добавлением H_2O_2 через каждые 10 мин.

2.4 Растворение РФС и оксидов железа, исследование сорбции радионуклидов

Эксперименты по растворению материалов и сорбции радионуклидов проводили при комнатной температуре в статических условиях при непрерывном перемешивании на орбитальном шейкере со скоростью 50 оборотов в минуту.

2.4.1 Растворение оксидов железа

Растворение природного магнетита 0,02 М раствором трилона Б и 3 М раствором HNO_3 проводили при Ж:Т 250 мл/г. Через 3, 8, 10, 13, 20, 24 и 35 сут после начала перемешивания отбирали аликвоты по 0,2 мл и определяли концентрацию железа методом ААС. Выход Fe/реагент (моль/моль) рассчитывали по формуле (21):

$$\text{Выход Fe/реагент} = \frac{C_{\text{Fe}}}{C_{\text{p}}}, \quad (21)$$

где C_{Fe} – концентрация растворённого железа (моль/л), C_{p} – исходная концентрация реагента (трилон Б или азотная кислота), использованного для растворения (моль/л).

Выщелачивание ^{57}Co из модельного оксида железа исследовали следующим образом: в полипропиленовые цилиндры с герметичной крышкой поместили навески оксида массой 0,05 г и добавили к ним по 25 мл 0,05 М раствора

трилона Б, 0,05 М раствора Zn(II)ЭДТА и 0,01 М раствора Zn(II)ЭДТА; после 5 суток перемешивания провели центрифугирование в течение 2 мин при скорости 2000 об/мин с использованием центрифуги МТ-45 (Hangzhou Miu Instruments CO LTD, КНР), после чего измерили рН и отделили пипеткой аликвоты раствора объёмом 20 мл и измерили в них их активность ^{57}Co . Процентное содержание ^{57}Co в растворах рассчитывали по формуле (22):

$$^{57}\text{Co в растворе (\%)} = \frac{A_{\text{ж}} \times 1,25}{A_{\text{т}}} \times 100\%, \quad (22)$$

где $A_{\text{т}}$ – исходная активность навески оксида (Бк), $A_{\text{ж}}$ – активность аликвоты раствора (Бк), 1,25 – коэффициент пересчёта на суммарный объём раствора.

2.4.2 Растворение РФС

Растворение РФС проводили следующим образом: навеску сухой РФС массой 0,5 г поместили в полипропиленовый цилиндр и привели в контакт с 5 мл азотной кислоты. После перемешивания в течении 6 ч раствор отделили пипеткой и поместили в пустой цилиндр, а к РФС добавили 25 мл раствора гидроксида натрия. Через 1, 4 и 10 ч перемешивания отобрали 0,5 мл раствора для определения концентрации органического углерода ($C_{\text{орг}}$). Через 10 ч раствор NaOH перенесли пипеткой в цилиндр с раствором HNO_3 , измерили рН полученного раствора и определили в нём концентрацию $C_{\text{орг}}$ методом Тюрина. В случае неполного растворения, определяли массу остатка РФС после высушивания до постоянного веса при 60 °С; степень растворения рассчитывали по формуле (23):

$$\text{Степень растворения} = \frac{m_{\text{исх}} - m}{m_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (23)$$

где $m_{\text{исх}}$ и m – исходная и остаточная массы РФС соответственно (г).

Указанным образом провели серию экспериментов с использованием 2, 3, 4, 5 и 12 М растворов HNO_3 и 0,1, 1, и 3 М растворов NaOH.

Раствор РФС для проведения ГТО получали следующим образом: к 2 г РФС добавили 13 мл 4М раствора HNO_3 , выдержали 4 ч, раствор отделили и добавили к смоле 52 мл 1 М раствора NaOH . После растворения образца (4 ч) в щелочной раствор добавили раствор, образованный при кислотной обработке. После разбавления полученной смеси в 6 раз получили раствор с рН 3,7, содержащий 1,6 г/л органического углерода и 0,13 моль/л нитрата натрия.

2.4.3 Тестирование РФС в циклах сорбции-регенерации

Сорбцию радионуклидов ^{137}Cs на РФС проводили в статических условиях из модельного раствора, содержащего 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO_3 и метку ^{137}Cs с удельной активностью 177 Бк/мл, при соотношениях Ж:Т 500 (50 мл/0,1 г) и 100 (100 мл/1 г). После 20 часов перемешивания раствор отделяли пипеткой и определяли его активность. После сорбции проводили регенерацию РФС азотной кислотой в статических и динамических условиях.

Регенерацию в статических условиях проводили после сорбции при Ж:Т 500 следующим образом: 0,1 г РФС приводили в контакт с 25 мл 0,5 М раствора HNO_3 . После 20 часов перемешивания кислоту отделяли пипеткой, а РФС промывали 50 мл дистиллированной воды и проводили следующий этап сорбции (всего 4 цикла сорбции-регенерации).

Регенерацию в динамических условиях проводили после сорбции ^{137}Cs при Ж:Т 100 следующим образом: 0,1 г РФС перемещали в колонку с внутренним диаметром 0,5 см, через которую пропускали 200 мл 1 М раствора HNO_3 со скоростью 7,5 к.о./ч. Затем РФС промывали 50 мл дистиллированной воды и проводили следующий цикл сорбции (всего 6 циклов сорбции-регенерации).

Для каждого цикла сорбции-регенерации рассчитывали коэффициент распределения K_d по формуле (24):

$$K_d = \frac{A_{\text{исх}} - A}{A} \times \frac{V}{m} \quad (24)$$

где $A_{\text{исх}}$ и A – активности модельного раствора (Бк/мл) до и после сорбции соответственно, V – объем модельного раствора (мл), m – масса навески РФС (г).

2.4.4 Сорбция радионуклидов ^{57}Co из растворов РФС

Сравнение сорбции ^{57}Co из исходного раствора РФС и раствора после ГТО проводили на катионите КУ-2-8 в Na^+ форме и анионите АВ-17-8 в NO_3^- форме. Для этого в исходный раствор РФС, предварительно разбавленный в 2 раза для учёта разбавления в реакторе при ГТО, и в раствор, полученный после ГТО (условия ГТО: 1 М H_2O_2 , 235 °С, линейная скорость 2 см/мин), внесли метку ^{57}Co , довели рН растворов до величины 5 и привели их в контакт с ионитами при соотношении Ж:Т 50 мл/:мл. Аналогичный эксперимент провели с контрольным раствором, не содержащим органических соединений (0,6 М раствор NaNO_3). После перемешивания в течение 20 ч растворы отделили пипеткой и измерили их удельную активность. Сорбцию кобальта рассчитывали по формуле (25):

$$\text{Сорбция } ^{57}\text{Co} = \frac{A_{\text{исх}} - A}{A_{\text{исх}}} \cdot 100\%, \quad (25)$$

где $A_{\text{исх}}$ и A – активности раствора до и после сорбции (Бк/мл).

2.4.5 Сорбция комплексов ЭДТА анионитом АВ-17-8

Модельные системы, имитирующие растворы, полученные после дезактивации ОИОС, содержали 0,005 моль/л CoCl_2 или FeCl_3 и 0,005 моль/л трилона Б. Сорбцию комплексов Co(II)ЭДТА и Fe(III)ЭДТА анионитом АВ-17-8 в NO_3^- форме исследовали при Ж:Т от 10 до 2000 мл/г. Влияние рН раствора и концентрации NaNO_3 на сорбцию комплексов анионитом исследовали при соотношении Ж:Т 50 (мл/г). Корректировку рН проводили 0,1 М раствором NaOH . Влияние концентрации нитрата натрия исследовали в растворах комплексов, содержащих 50, 100 и 200 г/л NaNO_3 . Для всех систем после перемешивания в течение 48 часов растворы отделяли декантированием и определяли в них остаточное содержание Fe или Co методом ААС. Величину статической обменной ёмкости (СОЕ) рассчитывали по уравнению (26):

$$\text{СОЕ} = \frac{(C_{\text{исх}} - C) \times V}{m}, \quad (26)$$

где $C_{\text{исх}}$ и C – исходная и равновесная концентрации Co или Fe (ммоль/л), V – объем модельного раствора (л), m – масса анионита (г).

2.5 Аналитическое оборудование

Определение радионуклидного состава, измерение активности радионуклидов и запись гамма (γ) спектров осуществляли с помощью гамма-бета-спектрометра МКС-АТ1315 с детектором NaI (Tl) , 63×63 мм (АТОМТЕХ, Беларусь). Активность радионуклидов ^{57}Co (энергия фотопика: 122 кэВ) определяли прямым радиометрическим методом с использованием гамма-радиометра РКГ-АТ1320 с детектором NaI (Tl) , 63×63 мм (АТОМТЕХ, Беларусь). Регистрацию спектров поглощения растворов и определение оптической плотности при заданных длинах волн проводили с использованием сканирующего UV-vis спектрофотометре 1800PC (Shimadzu, Япония). Анализ растворов на содержание металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Solaar 6M (Thermo Electron, USA) с использованием государственных стандартных образцов (ГСО) для приготовления калибровочных растворов. Ионообменную хроматографию растворов, полученных при анализе ОИОС-2, выполняли на хроматографе Shimadzu LC-20A Prominence с кондуктометрическим детектором (Shimadzu, Япония). Ионообменную хроматографию растворов РФС для определения содержания нитратов и нитритов выполняли на хроматографе DIONEX ICS-5000 с кондуктометрическим детектором, колонкой DIONEX IonPac AS9-HC (250×4 мм) и DIONEX IonPac AG9- HC (50×4 мм). ВЭЖХ-ESI-MS растворов Co(III)ЭДТА проводили на хроматографе Shimadzu LC-20 с детектором LCMS-2010EV (Shimadzu, Япония). Газовую хроматографию растворов резорцина для определения концентрации уксусной кислоты выполняли на хроматографе Shimadzu GC-2010 с ионизационным плазменным детектором и колонкой BP624 $30 \times 0,25$ ($T_{\text{инжектора}} 150$ °С, $T_{\text{детектора}} 250$ °С, скорость нагрева 15 °С/мин). Коллоидное титрование выполняли с использованием автоматического титратора SM Titrino 702 (Metrohm, Швейцария), совмещённого с детектором заряда частиц (PCD-03, Mütek, Германия). Потенциометрическое титрование растворов

проводили с использованием автоматического титратора Титрион (Эконикс-Эксперт, Россия) с комбинированным стеклянным электродом. Магнитные характеристики изучали с помощью вибрационного магнитометра (VSM), входящего в состав системы измерения физических свойств (PPMS) (Quantum Design, США). Спектры рентгеновской дифракции регистрировали на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия). ИК-спектры записывали на фурье-спектрометре Shimadzu FTIR Prestige-21 (Shimadzu, Япония). Микрофотографии осадков, образованных в реакторе, получали с использованием сканирующего электронного микроскопа S5500 (Hitachi, Япония). Экспресс-обследование образцов ОИОС проводили с помощью микроскопа ZEISS Axioscope 5 (Carl Zeiss, Германия). Морфологию и элементный анализ поверхности ОИОС исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа TM-3000 (Hitachi, Япония) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометрическим детектором (Bruker Nano GmbH, Германия). Элементный состав отложений на ОИОС определяли методом энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на спектрометре EDX-800-HS, оснащенном рентгеновской трубкой с Rh-анодом (Shimadzu, Япония).

ГЛАВА 3 Оценка применимости ГТО для комплексного решения проблемы кондиционирования ОИОС

Для оценки возможности применения ГТО в схемах кондиционирования отработанных резорцинформальдегидных и стиролдивинилбензольных смол исходили из предположения, что ГТО будет применяться после перевода радионуклидов в раствор. В случае РФС, имеющих химически нестойкие матрицы, перевод радионуклидов в раствор будет осуществляться растворением матрицы, а в случае стиролдивинилбензольных смол с химически стойкими матрицами, будет использоваться их отмывка специально подобранными растворами, то есть дезактивация. Образованные ЖРО будут содержать органические соединения, которые могут препятствовать иммобилизации радионуклидов при переработке ЖРО. Таким образом, применимость ГТО в процессах кондиционирования ОИОС необходимо оценивать с точки зрения возможности разрушения этим методом органических соединений, препятствующих иммобилизации радионуклидов.

3.1 Гидротермальное окисление резорцина

РФС получают поликонденсацией резорцина и формальдегида, поэтому для оценки применимости ГТО при кондиционировании отработанных РФС было исследовано гидротермальное окисление резорцина – модельного элементарного звена РФС [197].

Процесс окисления ароматических спиртов пероксидом водорода, согласно литературным данным [198, 199], включает атаку окислителя на атомы углерода в орто- и пара- положениях относительно спиртовых групп, в результате чего происходит разрыв ароматического кольца с образованием карбоновых кислот, главным образом, малеиновой (и её изомера фумаровой) и щавелевой кислот. Щавелевая кислота легко минерализуется в присутствии окислителей, непредельные кислоты подвергаются расщеплению или декарбоксилированию с укорочением углеродной цепи. Предполагаемая схема окисления резорцина

приведена на рисунке 12. Уксусная кислота является наиболее устойчивым к минерализации продуктом окисления ароматических спиртов [192, 200].

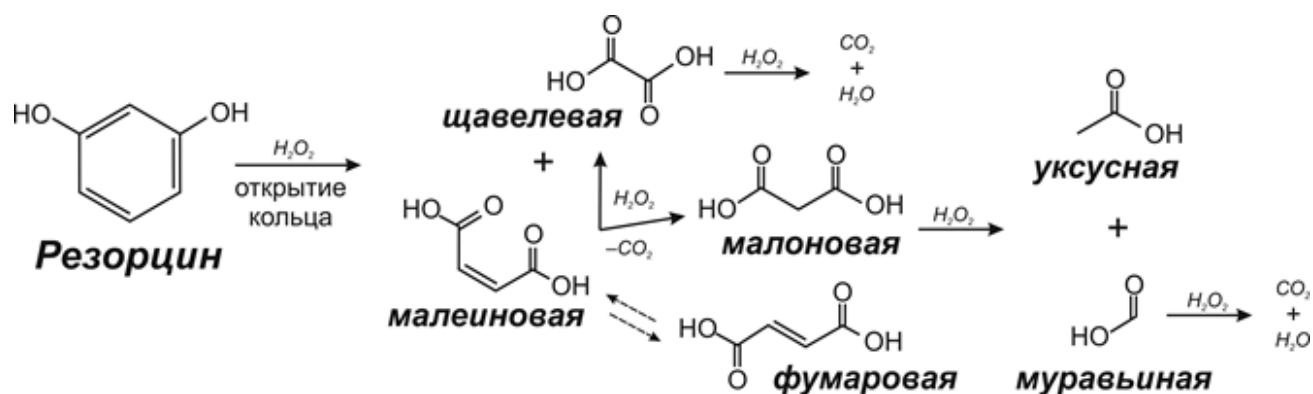


Рисунок 12 – Предполагаемая схема окисления резорцина пероксидом водорода

В гидротермальных условиях деструкция резорцина происходит достаточно быстро. Так, на рисунке 13 приведены результаты спектрофотометрического анализа растворов, полученных после ГТО 0,025 М раствора резорцина (рН 5) 0,25 М раствором H_2O_2 . Видно, что в УФ-спектрах в области поглощения ароматического кольца (250-300 нм) произошли значительные изменения [201].

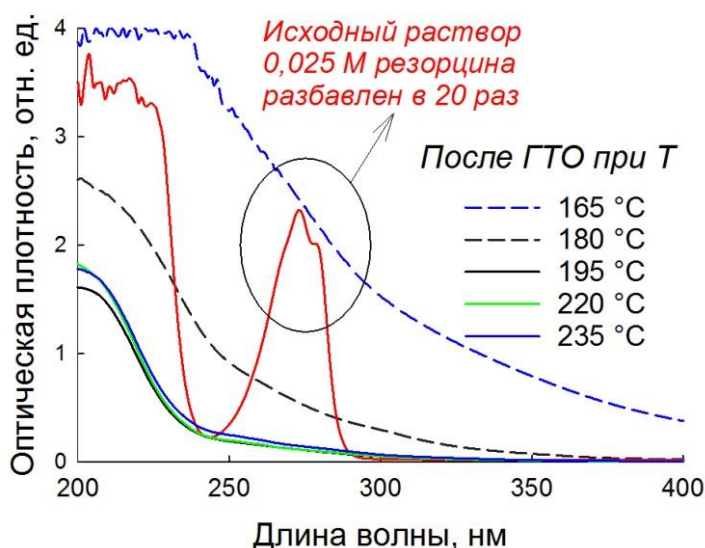


Рисунок 13 – УФ-спектры исходного 0,025 М раствора резорцина (рН 5), разбавленного в 20 раз, и растворов резорцина после ГТО 0,25 М раствором H_2O_2 при температуре 165, 180, 195, 210 и 235 °С (линейная скорость 2 см/мин)

После ГТО при 165 °С оптическая плотность при длине волны 272 нм (максимум поглощения ароматического кольца резорцина) снизилась до значения,

соответствующего двадцатикратному разведению исходного раствора. При повышении температуры ГТО оптическая плотность растворов в исследуемом диапазоне длин волн уменьшалась. При объёмных скоростях растворов резорцина и H_2O_2 по 0,5 мл/мин линейная скорость потока составляет 2 см/мин, что соответствует времени пребывания раствора в реакторе 7,5 мин, а в зоне рабочей температуры – 2 мин (таблица 2). Этого времени достаточно для глубокого разрушения ароматического кольца резорцина при температуре от 180 °С выше.

Образование карбоновых кислот при ГТО резорцина приводило к снижению pH до величины 2,5-2,8. Для оценки содержания кислот, являющихся основными продуктами деструкции, проводили потенциометрическое титрование (ПТ) растворов после ГТО. На рисунке 14 и в таблице П1 Приложения приведены результаты обработки кривых ПТ растворов после ГТО 0,025 М раствора резорцина при температурах 165, 180, 195 и 210 °С. Видно, что с повышением температуры ГТО происходило снижение концентрации сильных кислот с $\text{pK} \leq 3$, что указывает на процессы деструкции фумаровой (pK_{a1} 3,02, pK_{a2} 4,38), малеиновой (pK_{a1} 1,92, pK_{a2} 6,23) и щавелевой кислот (pK_{a1} 1,25, pK_{a2} 3,81) [202]. В то же время концентрация уксусной кислоты (pK_a 4,76) как наиболее стабильного продукта окисления резорцина увеличивалась [197].

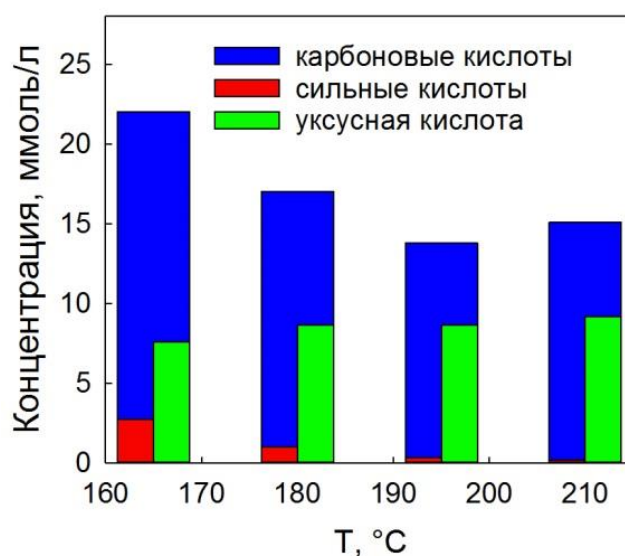


Рисунок 14 – Содержание кислотных продуктов деструкции после ГТО 0,025 М раствора резорцина (pH 5) 0,25 М раствором H_2O_2 (линейная скорость 2 см/мин)

Для оценки эффективности ГТО в растворах определяли содержание органического углерода ($C_{\text{орг}}$) с использованием метода Тюрина, основанного на дихроматном окислении [190]. Резорцин, а также большинство карбоновых кислот (включая малеиновую, фумаровую, щавелевую и муравьиную) полностью минерализуются смесью дихромовой и серной кислот при нагревании, в то время как уксусная кислота устойчива в этой окислительной системе [191, 193]. Следовательно, присутствие уксусной кислоты приводит к занижению данных при определении содержания $C_{\text{орг}}$ и завышению данных при расчёте эффективности ГТО. Учёт содержания уксусной кислоты в растворах позволяет более достоверно оценить эффективность ГТО. На рисунке 15 показано, как соотносятся результаты расчёта эффективности ГТО без учёта (R^*) и с учётом (R) содержания уксусной кислоты в полученных растворах.

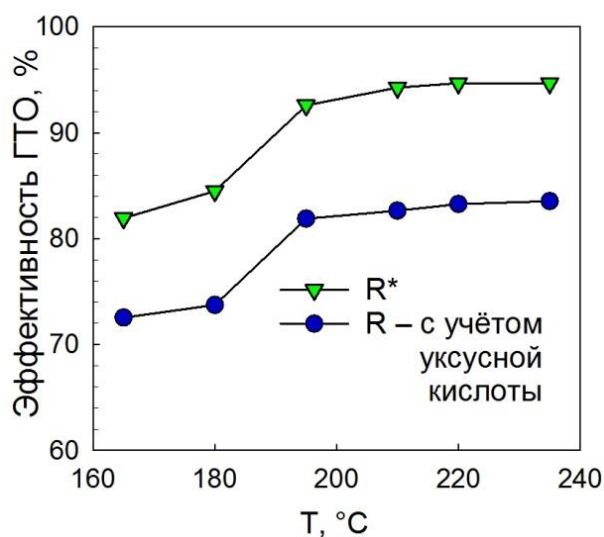
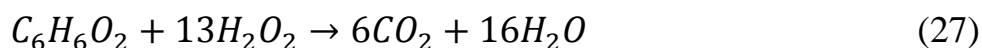


Рисунок 15 – Влияние температуры на эффективность ГТО 0,025 М раствора резорцина (рН 5) 0,25 М раствором H_2O_2 без учёта (R^*) и с учётом (R) образования уксусной кислоты (линейная скорость 2 см/мин)

Величина R^* показывает, что при 165 °C было минерализовано более 80 % определяемого методом Тюрина $C_{\text{орг}}$, а с повышением температуры со 165 до 195 °C содержание такого $C_{\text{орг}}$ снизилось ещё на 10 %. Дальнейшее повышение температуры до 235 °C не привело к заметному снижению содержания $C_{\text{орг}}$. Величина R , рассчитанная с учётом уксусной кислоты, была ниже на 10-12 %.

Малый прирост величин R^* и R при повышении температуры от 195 до 235 °С можно объяснить недостатком в системе пероксида водорода. Во-первых, теоретически для полной минерализации органического углерода по реакции (27)



необходимо молярное соотношение H_2O_2 /резорцин не менее 13, в то время как в описываемом эксперименте использовали молярное соотношение H_2O_2 /резорцин 10, т.е. 77 % от теоретически необходимого. Во-вторых, с повышением температуры ускоряется разложение H_2O_2 в побочных реакциях взаимодействия со стальными стенками реактора [203, 204]. Увеличение исходных молярных соотношений H_2O_2 /резорцин за счёт снижения концентрации резорцина при фиксированной концентрации H_2O_2 приводит к глубокой деструкции органических кислот; при молярном соотношении H_2O_2 /резорцин от 20 основным кислотным продуктом ГТО резорцина является уксусная кислота (рисунок 16, таблица П2 Приложения).

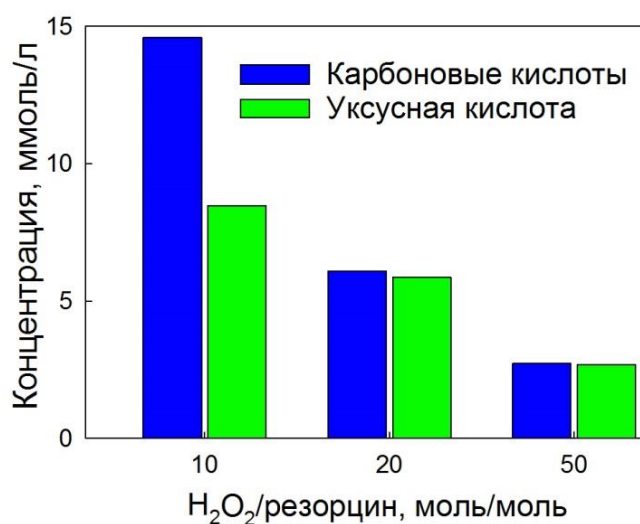


Рисунок 16 – Содержание кислотных продуктов в растворах после ГТО 0,025, 0,0125 и 0,005 М растворов резорцина (рН 5) 0,25 М раствором H_2O_2 при 210 (линейная скорость 2 см/мин)

Влияние исходного рН растворов выражается в повышении эффективности ГТО с увеличением кислотности среды (рисунок 17).

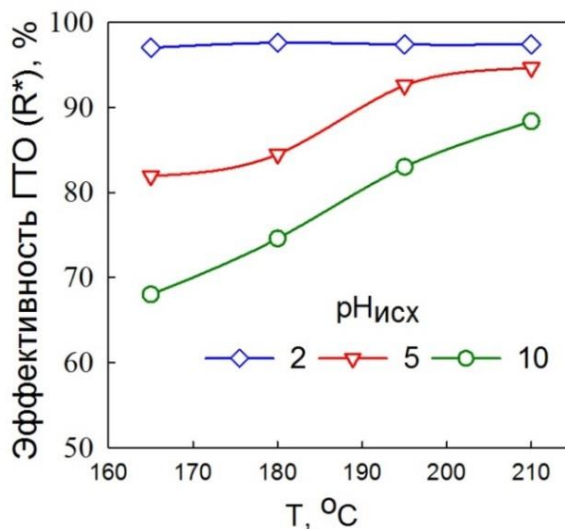


Рисунок 17 – Влияние температуры и исходного значения pH ($pH_{исх}$) 0,025 М раствора резорцина на эффективность ГТО 0,25М раствором H_2O_2 (линейная скорость 2 см/мин)

Влияние pH на эффективность ГТО резорцина во многом связано с чувствительностью к pH окислителя – пероксида водорода. Исследование его гидротермального разложения при разных pH в отсутствие органических соединений показало, что в сильнокислой и сильнощелочной средах происходит полное разложение H_2O_2 при температурах, более низких по сравнению с рабочими температурами ГТО резорцина, а в щелочной среде H_2O_2 разлагается быстрее, чем в слабокислой. При построении для полученных растворов зависимости остаточного содержания H_2O_2 от равновесного pH обнаруживается, что с повышением температуры диапазон pH, при котором в растворе остаётся неразложившийся пероксид водорода, сужается, а максимум концентрации H_2O_2 приходится на область pH 3-4 (рисунок 18). Процесс разложения H_2O_2 зависит от pH не только количественно, но и качественно, т.к. образуются разные по окислительной способности продукты: в щелочной среде это в основном молекулярный кислород, а в кислой – более реакционноспособные частицы – радикалы [205].

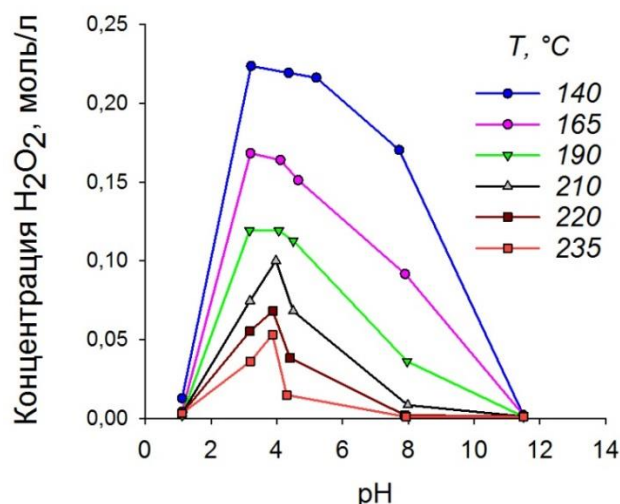


Рисунок 18 – Зависимость концентрации H₂O₂ от равновесного pH и температуры обработки в растворах после гидротермальной обработки 0,25 М раствора H₂O₂ (линейная скорость 2 см/мин)

Таким образом, исследование ГТО резорцина показало, что процесс его минерализации протекает достаточно легко при температуре от 195 °С. В таблице 3 приведено сравнение эффективности окисления резорцина различными методами.

Таблица 3 – Эффективность (R) окисления резорцина различными методами

Метод (окислитель, катализатор)	Окислитель/ резорцин, моль/моль	T, °C	Время, мин	R, %	Ref.
Фотоокисление (H ₂ O ₂ , Fe ²⁺)	9	25	240	5	[206]
Фотоокисление УФ/TiO ₂ (O ₂)	6000	25	120	76	[206]
Фотоокисление УФ/TiO ₂ (O ₂ , Cu ²⁺)	3000	25	60	98	[207]
ЖФО (H ₂ O ₂ , Cu ²⁺)	16	70	240	81	[199]
ЖФО (O ₂)	5	250	180	59	[192]
СКВО (O ₂)	18-175	460	<0,1	10-97	[208]
ГТО (H ₂ O ₂)	10	195	2	82	

Из таблицы 3 видно, что ГТО имеет следующие преимущества: высокая эффективность и скорость окисления при относительно низких расходе

окислителя и температуре [197, 209]. Это позволяет сделать вывод о перспективности применения ГТО при кондиционировании отработанных РФС.

3.2 Гидротермальное окисление модельных дезактивирующих растворов, содержащих ЭДТА

В отличие от РФС, стиролдивинилбензолные смолы имеют очень прочные полимерные матрицы, поэтому перевод радионуклидов с ОИОС в раствор целесообразно проводить отмывкой зерен, то есть дезактивацией. Задачу усложняет локализация радионуклидов в неорганических отложениях. Причины образования отложений на смолах, используемых в фильтрах аппаратов спецводоочистки АЭС, рассмотрены в главе 1.1.4.

Исследование образца ОИОС Курской АЭС (ОИОС-1), показало, что частицы неорганической природы присутствовали в нём как в виде отдельной фазы, так и на поверхности зёрен смолы (рисунок 19).

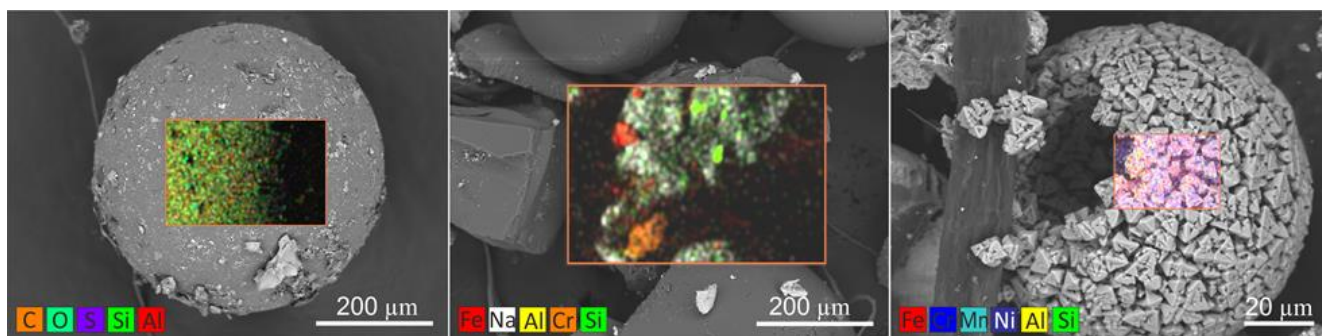


Рисунок 19 – СЭМ-изображение частиц из образца ОИОС-1

Радиохимический анализ показал, что из-за неоднородности распределения неорганических частиц удельная активность разных проб ОИОС-1 различалась, средняя удельная γ -активность составляла около $3,1 \cdot 10^4$ Бк/г, при этом основной вклад вносили радионуклиды ^{137}Cs (таблица 4). В то же время удельная γ -активность отложений, механически отделённых от ОИОС-1, была в три раза выше активности смолы, при этом основной вклад в активность отложений вносили радионуклиды ^{60}Co . Удельная активность коррозионных радионуклидов ^{60}Co и ^{94}Nb в отложениях была более чем на порядок выше активности смолы.

Таблица 4 – Удельные активности радионуклидов в ОИОС-1 и в отложениях, механически отделённых от зёрен ионитов

	Удельная активность, Бк/г			
	^{137}Cs	^{60}Co	^{94}Nb	$\Sigma\gamma$
ОИОС-1	$27 \cdot 10^3$	$3 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^2$	$3,1 \cdot 10^4$
Отложения на ОИОС-1	$27,5 \cdot 10^3$	$64,3 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^3$	$9,7 \cdot 10^4$

Сопоставление результатов рентгенофлуоресцентного анализа (таблица 5), γ -спектрометрии и СЭМ указывает на значительное содержание в отложениях оксидов железа, с которыми могут быть связаны коррозионные радионуклиды [210]. Поэтому при дезактивации необходимо растворить оксиды железа.

Таблица 5 – Элементный состав (массовые %) отложений на ОИОС-1

	Fe	Si	Al	S	Zr	Na	K	Cr	Cu	Ca	Mn	Ni	Ti	Zn	Nb	Sr
%	76	10	3,8	2,1	2,1	1,8	0,9	0,9	0,8	0,4	0,4	0,3	0,2	0,2	0,1	0,02

Применение растворов минеральных кислот не обеспечивает необходимой полноты растворения оксидов железа, кроме того, может вызвать коррозию оборудования [68, 211]. Альтернативой минеральным кислотам являются карбоновые и аминополикарбоновые органические кислоты с хорошими хелатирующими свойствами [212–215], среди которых выделяется ЭДТА, широко используемая в процессах дезактивации оборудования. Так, на рисунке 20 представлены кинетические кривые растворения образца природного магнетита растворами азотной кислоты и динатриевой соли ЭДТА (трилона Б). Видно, что десорбция железа из оксида в присутствии комплексона происходит значительно эффективнее [216]. Это объясняется различием механизмов растворения в зависимости от состава раствора: в присутствии минеральных кислот (азотной, серной) растворение оксидов происходит в основном при участии протонов, в то время как в присутствии органических лигандов доминируют процессы комплексообразования и переноса заряда [217].

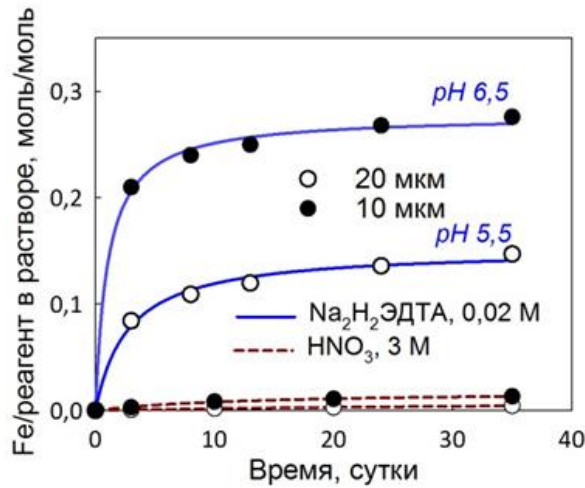


Рисунок 20 – Относительное содержание железа в 0,02 М растворе трилона Б и 3 М растворе HNO₃ при растворении природного магнетита со средним размером частиц 10 и 20 мкм; Ж:Т – 250 мл/г

Анионные комплексы ЭДТА с радионуклидами, образованные в результате растворения отложений на ОИОС, могут сорбироваться на функциональных группах ОИОС. Мы установили, что комплексы Co(II)ЭДТА и Fe(III)ЭДТА хорошо сорбируются анионитом АВ-17-8 (рисунок 21). Обменная ёмкость анионита возрастает при повышении pH модельных дезактивирующих растворов, т. е. по мере повышения заряда комплексного аниона. Однако сорбция снижается после введения в растворы конкурирующих нитрат-ионов, а при повышении концентрации нитрата натрия до 2 моль/л практически полностью подавляется [218]. Следовательно, нитрат-ионы (или другие неорганические анионы, за исключением хлорид-ионов, применение которых на АЭС строго лимитировано из-за угрозы коррозии оборудования) необходимо вносить в дезактивирующие растворы для предотвращения сорбции на ОИОС радионуклидов из растворённых отложений. Хорошая растворимость ЭДТА в присутствии нитрат-ионов по сравнению с другими органическими кислотами [219, 220] является ещё одним преимуществом использования ЭДТА в составе дезактивирующих растворов.

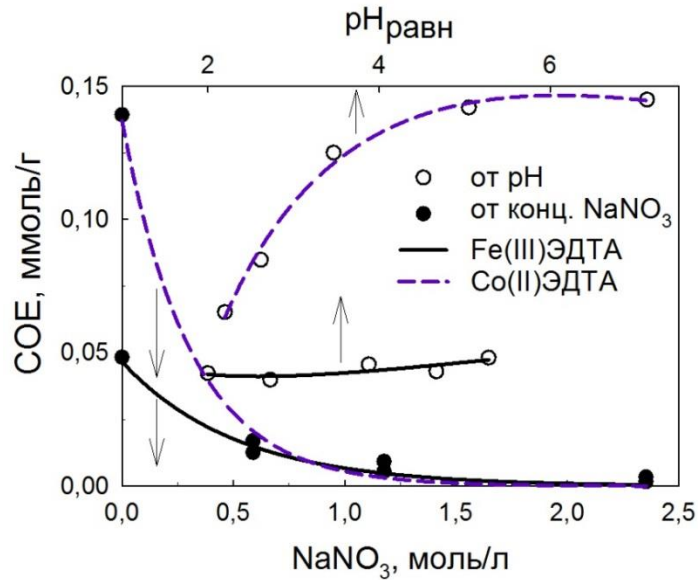


Рисунок 21 – Сорбция комплексов Co(II)ЭДТА и Fe(III)ЭДТА анионитом АВ-17-8 (NO_3^- форма) в зависимости от pH и содержания нитрата натрия (COE – статическая обменная ёмкость)

Использование ЭДТА при дезактивации ОИОС приводит к образованию ЖРО, содержащих трудноокисляемые этилендиаминтетраацетатные комплексы радионуклидов. Проблема переработки таких ЖРО, рассмотренная в главе 1.2, может ограничивать применение ЭДТА при дезактивации ОИОС. Однако эту проблему можно решать с использованием метода ГТО [221, 222], показавшего высокую эффективность при переработке кубовых остатков АЭС, содержащих комплексы ЭДТА с радионуклидами коррозионной группы, включая наиболее устойчивые комплексы Co(III)ЭДТА.

Кубовый остаток, как правило, имеет щелочной pH, поэтому ранее эффективность ГТО комплексов Co(III)ЭДТА в нейтральных и кислых растворах не исследовалась. Проведенные нами эксперименты показали, что высокая степень иммобилизации радионуклидов кобальта при ГТО растворов, содержащих ЭДТА, достигается в широком диапазоне pH и ионной силы (рисунок 22). Это открывает широкие возможности использования, во-первых, ЭДТА для дезактивации ОИОС, во-вторых, ГТО для иммобилизации радионуклидов из образованных ЖРО – кислых и щелочных дезактивирующих растворов.

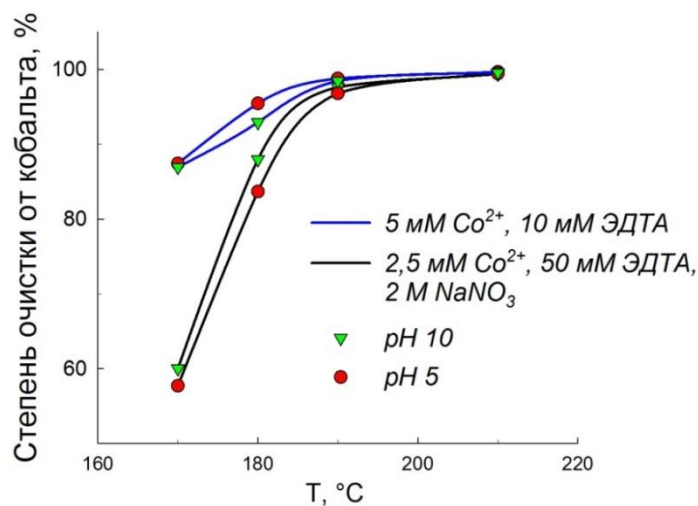


Рисунок 22 – Имобилизация кобальта при ГТО растворов Со-ЭДТА, 1 М раствором Н₂О₂; соотношение объемных скоростей раствор/Н₂О₂ 0,5/0,5 (мл/мин)

Заключение к главе 3

Показано, что при температуре 195 °С и выше эффективность ГТО резорцина – модельного элементарного звена РФС – превышает 80%, а основной вклад в неминерализованное органическое вещество вносит уксусная кислота. По сравнению с другими методами окисления резорцина, ГТО имеет следующие преимущества: высокая эффективность и скорость окисления при относительно низком расходе окислителя и температуре. Это позволяет сделать вывод о перспективности применения ГТО для кондиционирования отработанных РФС.

По сравнению с предложенными ранее методами дезактивации стиролдивинилбензолных ОИОС растворами минеральных кислот, растворы ЭДТА более эффективно растворяют железоксидные отложения, в которых локализуются радионуклиды коррозионной группы. Проблему очистки ЖРО, образующихся в результате использования ЭДТА при дезактивации, можно решить методом ГТО, позволяющим полностью иммобилизовать радионуклиды кобальта из растворов в широком диапазоне pH и ионной силы, что обосновывает применимость ГТО при кондиционировании стиролдивинилбензолных ОИОС.

ГЛАВА 4 Исследование механизма гидротермальной деструкции комплексов Со-ЭДТА

Понимание процессов, приводящих к иммобилизации радионуклидов кобальта при гидротермальном окислении жидких радиоактивных отходов, необходимо для оптимизации технологии и обоснованного выбора катализаторов. Ранее в работах лаборатории сорбционных процессов ИХ ДВО РАН [4] предполагали, что процесс ГТО комплексов Со(II)ЭДТА начинается с окисления центрального атома с образованием в щелочной среде гидроксокомплексоната Со(III)(ОН)ЭДТА, что сопровождается размыканием одного из глицинатных циклов, а затем происходит окисление свободной карбоксильной группы пероксидом водорода. Однако достаточного объема данных, подтверждающих такое течение процесса окисления, получено не было.

Для уточнения механизма гидротермальной деструкции комплексов Со-ЭДТА был проведён ряд экспериментов, направленных на исследование их термического поведения.

4.1 Термическое восстановление Со(III) в комплексах Со(III)ЭДТА

В экспериментах по гидротермальной обработке растворов Со(II)ЭДТА в щелочной среде в отсутствие окислителя при температурах 125-250 °С обнаружилось, что они обладают термической устойчивостью в этом диапазоне температур.

Напротив, гидротермальная обработка растворов Со(III)ЭДТА приводит к изменению спектров поглощения (рисунок 23): интенсивность пиков, характерных для комплексов Со(III)ЭДТА (λ_{380} и λ_{537}) [97], снижается с возрастанием температуры и времени гидротермальной обработки (рисунок 23а), а спектр поглощения раствора, полученного при 225 °С, практически совпадает со спектром раствора Со(II)ЭДТА с такой же концентрацией кобальта (рисунок 23 б). В то же время концентрация кобальта, определенная методом атомно-абсорбционной спектроскопии, не изменяется и осаднения кобальта не

происходит. Добавление в полученные растворы пероксида водорода приводит к возрастанию максимумов λ_{380} и λ_{537} практически до исходных значений (рисунок 23б). Обратимое изменение оптических характеристик растворов, полученных после ГТ обработки комплексов Co(III)ЭДТА, указывает на восстановление ионов Co(III) до Co(II) в процессе ГТ обработки [223].

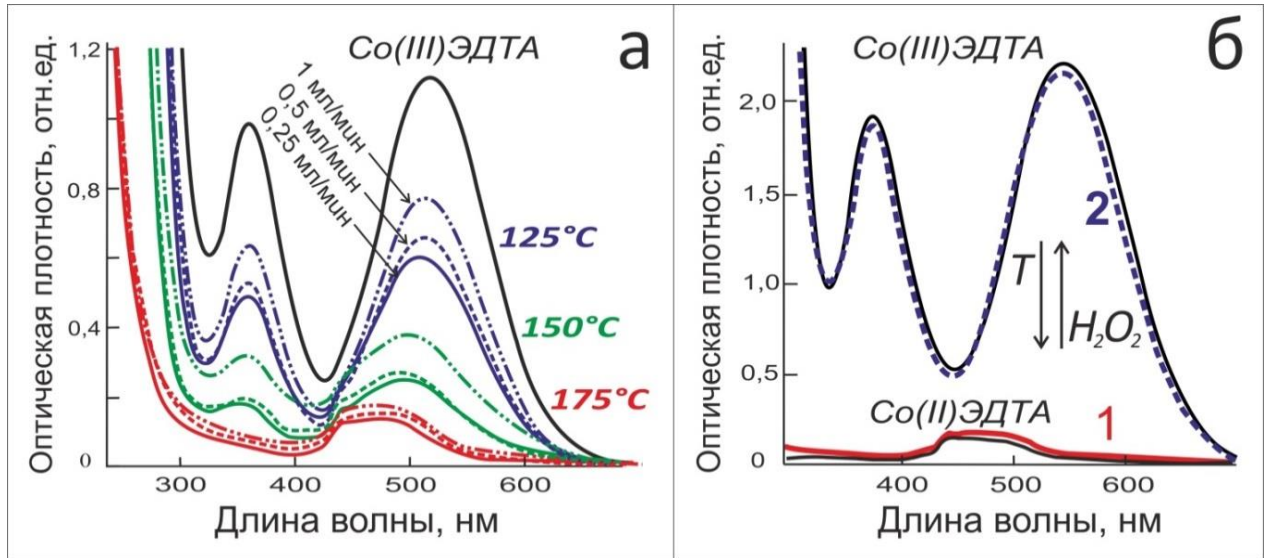


Рисунок 23 – Спектры поглощения: а – 5 мМ раствора Co(III)ЭДТА до и после ГТ обработки при температурах 125, 150 и 175 °С и объёмных скоростях раствора 0,25, 0,5 и 1 мл/мин; б – 10 мМ растворов Co(II)ЭДТА и Co(III)ЭДТА и раствора, полученного после ГТ обработки 10 мМ раствора Co(III)ЭДТА при 225 °С до (1) и после добавления H₂O₂ (2)

В работе [146] исследовано термическое поведение комплексов ЭДТА с ионами Fe(III) и Cu(II) и показано, что восстановление иона-комплексообразователя происходит в результате переноса электрона с карбоксильной группы лиганда, что сопровождается декарбоксилированием ЭДТА с образованием этилендиаминтриацетата $ed3a^{3-}$. Наиболее вероятно, что в случае комплекса Co(III)ЭДТА происходит аналогичный процесс, на что указывают результаты анализа раствора, полученного после ГТ обработки 0,01 М раствора Co(III)ЭДТА (1:1) при 225 °С. В этом растворе присутствовали комплексные ионы [Co(II)ed3a], которые после добавления в раствор пероксида водорода были выделены фильтрацией через иониты в форме незаряженных частиц [Co(III)ed3a]. При ВЭЖХ-МС анализе фильтрата эти частицы

детектировались в составе смешанно-лигандных комплексных ионов, образованных при координировании ионами Co(III) дополнительной электроно-донорной группы из введённого при анализе буферного раствора ацетата аммония (таблица 6).

Таблица 6 – Результаты ВЭЖХ-МС анализа 0,01 М раствора Co(III)ЭДТА (1:1) после гидротермальной обработки при 225 °С

ESI –		ESI +	
m/z	частица	m/z	частица
349	$[\text{Co}(\text{ed3a})\text{CH}_3\text{COO}]^-$	351	$[\text{Co}(\text{ed3a})\text{CH}_3\text{COO}]^- + 2\text{H}^+$
342	$[\text{Co}(\text{ed3a})\text{NH}_3] + \text{Cl}^-$	308	$[\text{Co}(\text{ed3a})\text{NH}_3] + \text{H}^+$

Предполагаемая схема декарбоксилирования аниона edta^{4-} в присутствии ионов Co(III) представлена на рисунке 24 [224]. Согласно литературным данным [146, 225], образование ed3a^{3-} из edta^{4-} происходит вследствие переноса двух электронов с лиганда на ионы металла, затем происходит гидролиз связи $\text{N}-\text{CH}_2^+$ в частице $(\text{ed3a}-\text{CH}_2^+)^{3-}$ с образованием ed3a^{3-} и формальдегида CHO с выделением протона H^+ .

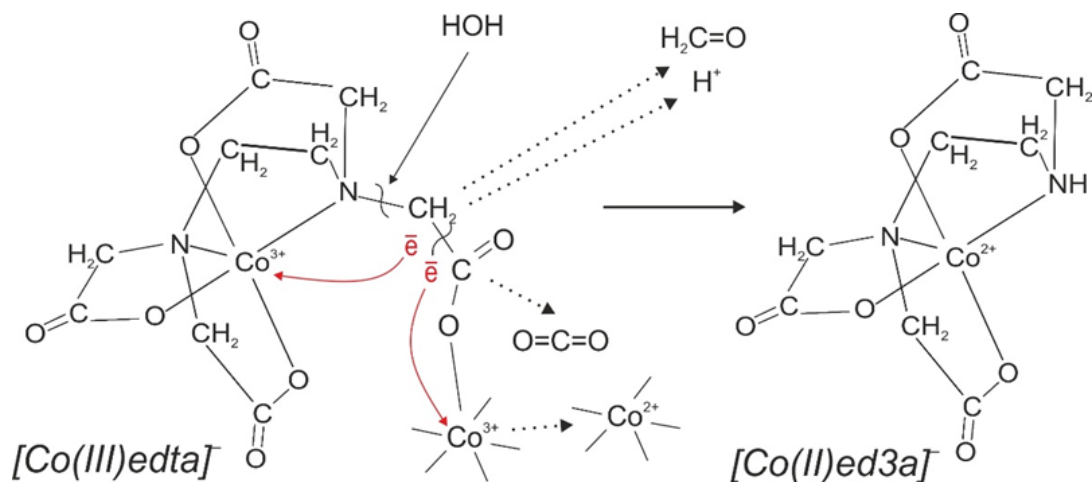


Рисунок 24 – Схема декарбоксилирования лиганда при ГТ обработке растворов Co(III)ЭДТА

При температуре ниже 100 °С процесс термического восстановления Co(III) идёт достаточно медленно, что позволяет оценить его кинетику. На рисунке 25а показано изменение во времени оптической плотности растворов (λ_{380}) после добавления двукратного избытка H_2O_2 к раствору Co(II)ЭДТА при разных температурах. Видно, что сначала происходит быстрое окисление ионов Co(II) и постепенное расходование избытка H_2O_2 на окисление термически восстановленных ионов Co(II) , чему соответствует плато на кинетических кривых, которое укорачивается при повышении температуры и практически исчезает при 90 °С. После расходования пероксида начинается необратимое восстановление ионов Co(III) . Кинетика восстановления ионов Co(III) , начиная от точки его максимальной концентрации, может быть рассчитана по псевдопервому порядку (рисунок 25б) [224].

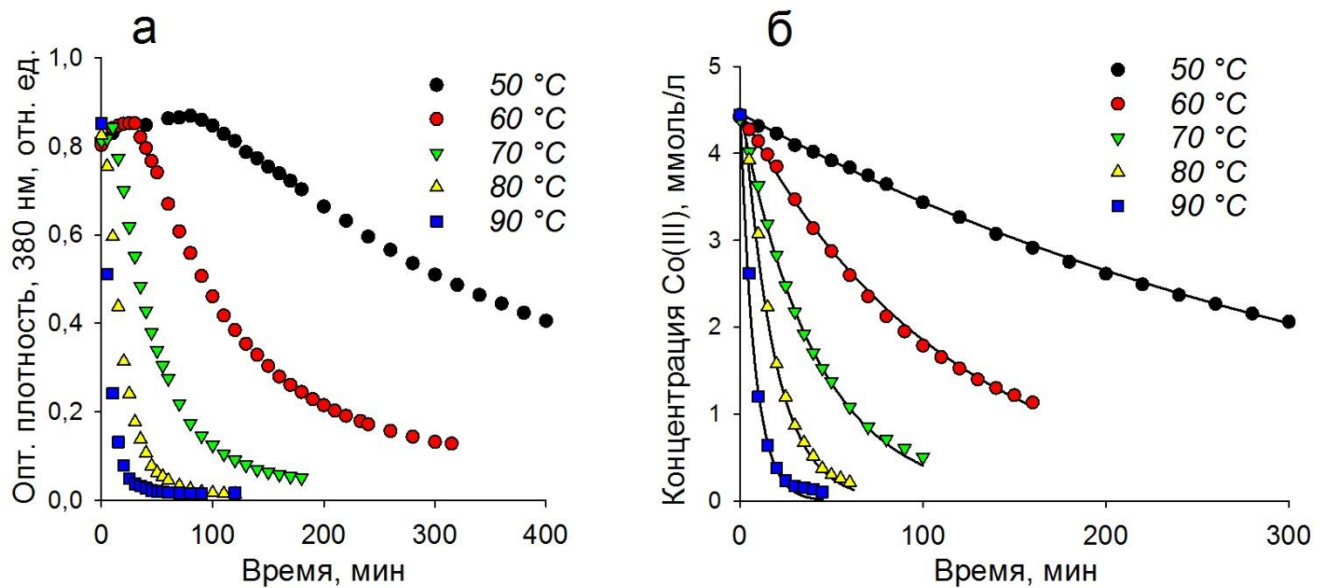


Рисунок 25 – Кинетика восстановления Co(III) в 0,005 М растворе Co-ЭДТА : а – изменение оптической плотности; б – изменение концентрации Co(III) (точки – эксперимент, линии – модель для кинетики псевдопервого порядка)

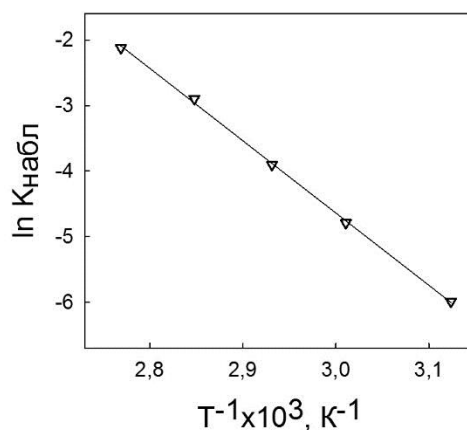
В таблице 7 приведены значения времени полупревращения $t_{1/2}$ ионов Co(III) , рассчитанные по псевдопервому порядку для различных температур. Видно, что при температурах ≥ 200 °С $t_{1/2}$ составляет доли секунды.

Таблица 7 – Время полупревращения* $t_{1/2}$ ионов $\text{Co(III)} \rightarrow \text{Co(II)}$ ($\text{pH} \sim 12$)

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

*расчёт по псевдопервому порядку

На рисунке 26 приведена зависимость логарифма константы скорости восстановления Co(III) $K_{\text{набл}}$ от обратной температуры. Рассчитанная величина энергии активации для реакции восстановления Co(III) до Co(II) составляет 91,8 кДж/моль.

Рисунок 26 – Зависимость $\ln K_{\text{набл}}$ от $1/T$ при $\text{pH} 12$

4.2 Причины, приводящие к осаждению кобальта

Как показано в главе 4.1, окисление лиганда с отрывом одной карбоксильной группы не приводит к осаждению кобальта, т. к. образованные в растворе согласно рисунку 24 комплексы Co(II) с этилендиаминтриацетатом, вероятно, обладают достаточной устойчивостью. После добавления к раствору пероксида водорода ионы Co(II) окисляются, а после гидротермальной обработки вновь восстанавливаются. Эксперимент показал, что циклическое повторение этих процессов при добавлении в каждом цикле эквивалентного кобальту

количества H_2O_2 приводит к постепенному осаждению кобальта при последующей гидротермальной обработке в реакторе (рисунок 27) [224].

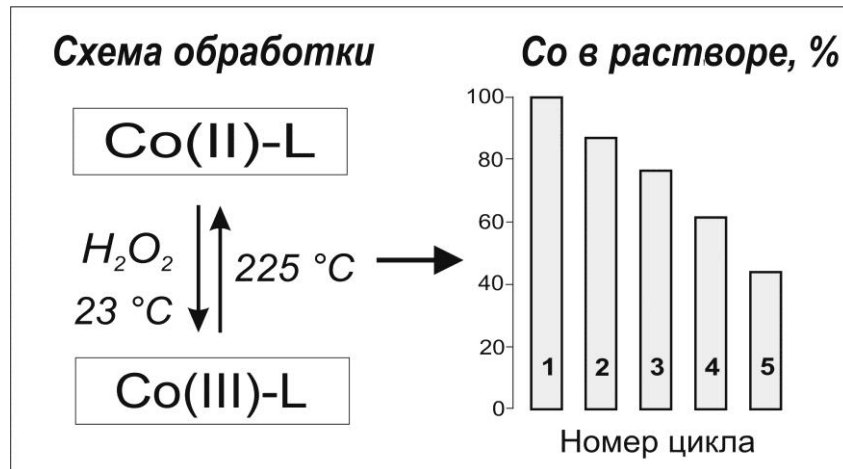


Рисунок 27 – Влияние повторных гидротермальных обработок на содержание кобальта в растворе; исходный раствор 0,01 М Co(III)ЭДТА (1:1)

В контексте предложенного механизма окисления ЭДТА ионами Co(III) можно выделить 2 причины, приводящие к осаждению кобальта в данной системе. Во-первых, при понижении заряда ионов кобальта при переходе от аминополикарбоксилатных комплексов Co(III) к комплексам Co(II) с этими же лигандами константа устойчивости комплекса снижается на 23-25 порядков [226]. Во-вторых, в результате декарбоксилирования происходит деградация хелатной структуры комплексов из-за снижения дентатности лиганда. Например, при переходе от комплекса Co(II)ЭДТА к комплексу Co(II) с этилендиаминдиацетатом потеря двух глицинатных циклов приводит к снижению константы устойчивости на 5 порядков [100].

Роль пероксида водорода в ГТО комплексов Co-ЭДТА заключается в окислении термически восстановленных ионов Co(II) и обеспечении цикличности редокс-процесса с увеличением глубины деструкции лиганда (рисунок 28).

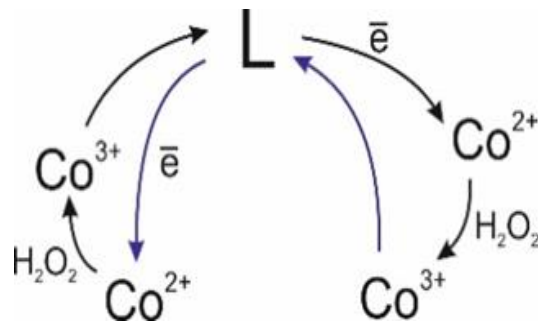


Рисунок 28 – Схема циклического редокс-процесса окисления-восстановления ионов кобальта при ГТО комплексов Со-ЭДТА

Как видно из рентгенограммы осадка, образованного в реакторе после пятикратной гидротермальной обработки раствора Со(III)ЭДТА по схеме на рисунке 27, при добавлении эквивалентного кобальту количества пероксида водорода в осадке преобладают восстановленные формы кобальта (рисунок 29, спектр 1). В случае гидротермального окисления растворов Со(II)ЭДТА в присутствии избытка пероксида водорода формируется фаза смешанного оксида Co_3O_4 (рисунок 29, спектр 2).

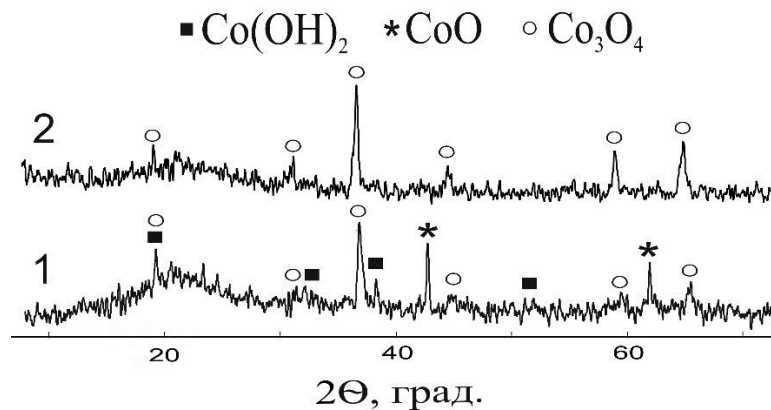


Рисунок 29 – Рентгенограммы осадков, образованных в реакторе после пяти циклов гидротермальной обработки раствора Со(III)ЭДТА с добавлением эквивалентного кобальту количества H_2O_2 (1) и после гидротермального окисления раствора Со(II)ЭДТА при избытке H_2O_2 (2)

4.3 Влияние избытка ЭДТА на осаждение кобальта

Как правило, в ЖРО по отношению к комплексам Со-ЭДТА содержится значительный избыток ЭДТА в виде свободных анионов и комплексов с другими металлами. Установлено, что свободные анионы ЭДТА затрудняют осаждение

кобальта, увеличивая расход пероксида водорода. Так, согласно результатам эксперимента по осаждению ^{57}Co из растворов с различными соотношениями $\text{Co}/\text{ЭДТА}$ (рисунок 30а), при снижении соотношения $\text{Co}/\text{ЭДТА}$ количество окислителя, необходимого для осаждения кобальта, увеличивается. Вероятнее всего, ионы кобальта по мере декарбокислирования исходных комплексов образуют новые комплексы с неокисленными анионами ЭДТА, присутствующими в избытке, а осаждение кобальта начинается только после окисления избытка ЭДТА.

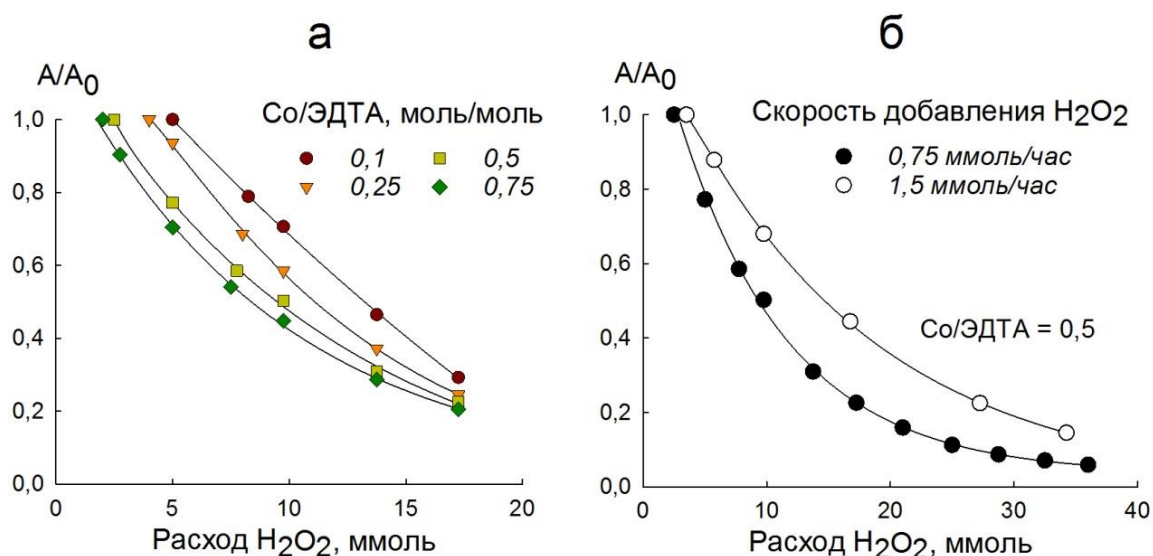


Рисунок 30 – Относительная активность ^{57}Co в растворах после добавления H_2O_2 : а – при скорости 0,75 ммоль/час к растворам, содержащим 0,25 ммоль трилона Б и 0,025, 0,0625, 0,125 и 0,1875 ммоль CoCl_2 , б – при скоростях 0,75 и 1,5 ммоль/час к раствору, содержащему 0,25 ммоль трилона Б и 0,125 ммоль CoCl_2 ; Т 90 °С, A_0 и A – исходная и остаточная активности ^{57}Co (Бк) соответственно

Можно предположить, что вклад пероксида водорода в деструкцию ЭДТА проявляется в большей степени в окислении ионов $\text{Co}(\text{II})$, чем в прямой атаке на ЭДТА, так как увеличение расхода окислителя не приводит ускорению осаждения кобальта (рисунок 30б).

При исследовании влияния комплексов ЭДТА с другими металлами на иммобилизацию кобальта определяли особенности гидротермального поведения комплексов с металлами различной природы: непереходными и переходными на примере ионов Ca^{2+} и Cu^{2+} [224].

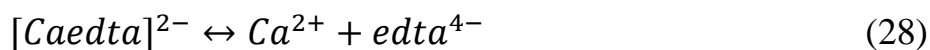
Ранее в литературе [144] было показано, что комплексы Ca(II)ЭДТА термически устойчивы в растворах вплоть до 300 °С, что согласуется с результатами эксперимента по гидротермальной обработке 0,01 М растворов Ca(II)ЭДТА (1:1, рН 10,5), показавшими, что снижения концентрации кальция и изменения рН раствора при 250 °С не происходит.

Добавление пероксида водорода при тех же условиях ГТ обработки приводит к осаждению карбоната кальция, степень осаждения кальция возрастает пропорционально концентрации окислителя (таблица 8). В данном случае, очевидно, реализуется механизм деструкции комплекса через атаку окислителя на органическую часть комплекса.

Таблица 8 – Осаждение кальция при ГТ обработке 0,05 М раствора Ca(II)ЭДТА в присутствии H₂O₂ и Co(III)ЭДТА (1:1) при 225 °С; рН 9,5

H ₂ O ₂ : Ca(II)ЭДТА (моль/моль)	Степень осаждения Ca, %	Co(III)ЭДТА : Ca(II)ЭДТА (моль/моль)	Степень осаждения Ca, %
2	16	0,25	12
5	57	1	40
10	86	2	86

Однако, когда в растворы Ca(II)ЭДТА вводили комплексы Co(III)ЭДТА, то карбонат кальция также осаждался (рентгенограммы осадков, образованных в реакторе в присутствии H₂O₂ и Co(III)ЭДТА приведены на рисунке 31). Из таблицы 8 видно, что 86% кальция удаляется из раствора при молярном отношении Co:Ca, равном 2, в то время как в системе с пероксидом водорода для осаждения такого же количества кальция требуется 10-кратный избыток окислителя. Увеличение степени осаждения кальция при введении комплексов Co(III)ЭДТА можно объяснить вытеснением ионов кальция из комплексов Ca(II)ЭДТА ионами кобальта после того, как произошло декарбоксилирование комплексов Co-ЭДТА. Кроме того, карбонат-ионы, образованные в растворе после декарбоксилирования ЭДТА, смещают равновесие (28)



вправо, и в растворе появляется избыток свободной ЭДТА.

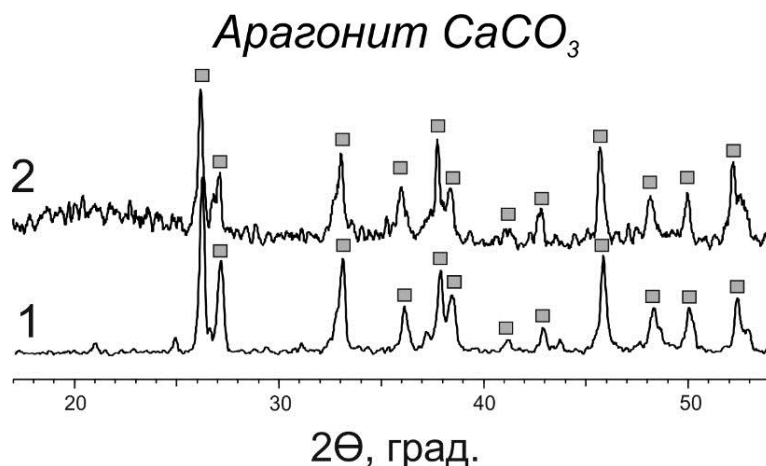


Рисунок 31 – Рентгенограммы осадков, образованных в реакторе после ГТ обработки раствора Ca(II)ЭДТА в присутствии H₂O₂ при молярном соотношении H₂O₂:Ca, равном 2 (1) и в присутствии Co(III)ЭДТА при молярном соотношении Co:Ca 0,25 (2); T 225 °C

После гидротермальной обработки раствора, содержащего Co(III), Ca(II) и ЭДТА при молярном 0,5:0,5:1, и добавления пероксида водорода был проведён анализ содержащихся в нём ионных форм (таблица 9). Как видно из таблицы, весь кобальт присутствовал в растворе в анионных и нейтральных, т.е. связанных в комплексы, формах, в то время как 40% кальция перешло в осадок и только 42% осталось в растворе в анионной форме. Повторная ГТ обработка этого раствора с предварительно окисленным кобальтом привела к дополнительному осаждению кальция и к полному исчезновению его анионных форм, в то время как кобальт не осаждался и присутствовал в растворе преимущественно в виде комплексов. Этот пример показывает, что наличие в ЖРО комплексов непереходных металлов с ЭДТА так же, как и свободной ЭДТА, приводит к дополнительному расходу пероксида водорода для иммобилизации кобальта при ГТО.

Таблица 9 – Распределение ионных форм кобальта и кальция в растворах, полученных после двух последовательных ГТ обработок раствора, содержащего Co(III), Ca(II) и ЭДТА при соотношении 0,5:0,5:1

	Металл	Всего в растворе, %	Содержание ионных форм, %		
			«-»	«+»	нейтральные
ГТ-1	Co	100	72	0	28
	Ca	60	42	18	0
ГТ-2	Co	100	78	2	20
	Ca	16	0	16	0

При гидротермальной обработке раствора Cu(II)ЭДТА (1:1, pH 11) обнаружено, что осаждение меди начиналось при температуре 180 °С (рисунок 32а), а при температуре 275 °С более 90% меди осаждалось в реакторе в виде металлической меди (рисунок 32б, спектр 1). Это согласуется с литературными данными и указывает на схожесть термического поведения комплексов Cu(II)ЭДТА и Co(III)ЭДТА: термическое восстановление иона металла с декарбоксилированием лиганда. Различие заключается в том, что в случае Cu(II)ЭДТА возможен перенос двух электронов с карбоксильной группы на один атом меди с образованием Cu(0) [146]. В случае переноса одного электрона образуются неустойчивые комплексы Cu(I), в результате чего Cu(I) диспропорционирует на Cu(0) и Cu(II) [227]. В присутствии H₂O₂ осаждение меди из раствора происходит при более высоких температурах, чем без окислителя. В данном случае, вероятнее всего, имеет место окисление ионов Cu(I) пероксидом водорода с образованием более устойчивых комплексов двухвалентной меди (рисунок 32а); при относительно низких температурах из-за кинетических ограничений ионы Cu(II) не успевают окислить большое количество карбоксильных групп, а при повышении температуры от 210 до 280 °С реакция переноса электрона ускоряется, и в осадке обнаруживается окисленная форма меди (рисунок 32б).

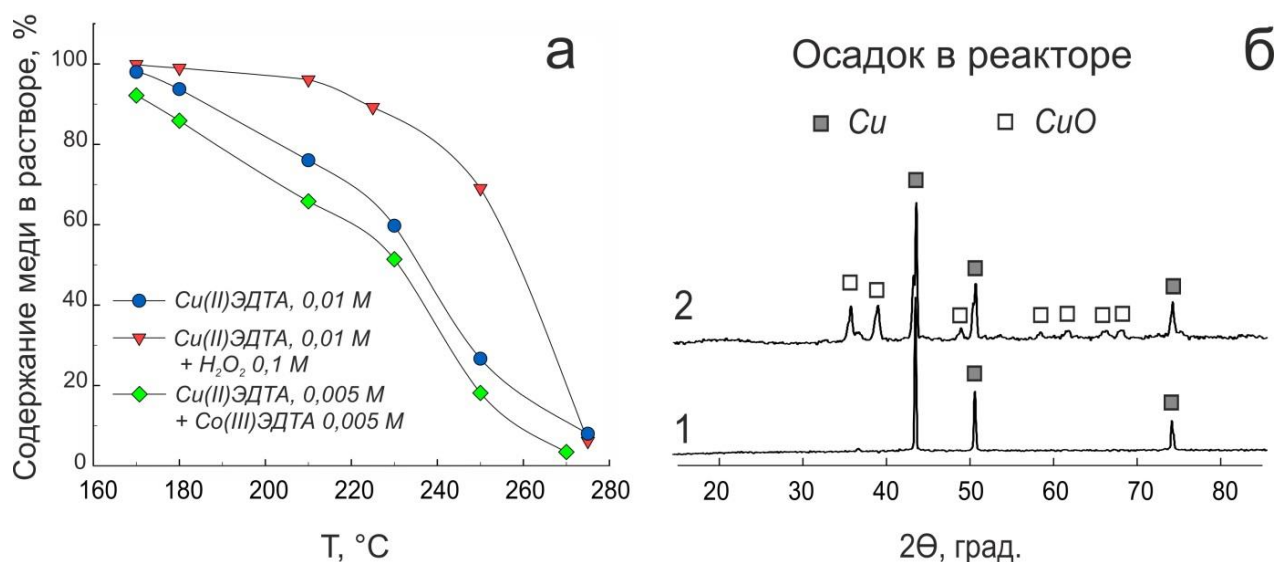


Рисунок 32 – Осаждение меди из растворов Cu(II)ЭДТА: а – содержание меди в растворах после ГТ обработки в отсутствии и в присутствии H₂O₂ и Co(III)ЭДТА, б – рентгенограмма осадка, образованного в реакторе в отсутствии (1) и в присутствии (2) H₂O₂

При ГТ обработке растворов Cu(II)ЭДТА в присутствии комплексов Co(III)ЭДТА при соотношении 1:1 наблюдается снижение температуры осаждения меди (рисунок 32а), а увеличение относительного содержания комплекса Co(III)ЭДТА способствует более полному осаждению меди (рисунок 33), что объясняется вытеснением кобальтом неустойчивых в растворе восстановленных форм меди. Несмотря на то, что при ГТ обработках растворов Co(III)ЭДТА кобальт не осаждался как в присутствии Ca(II)ЭДТА, так и в присутствии Cu(II)ЭДТА, важно отметить, что в первом случае окисление ЭДТА происходило только с участием ионов Co(III), а во втором ионы Cu(II) тоже окисляли ЭДТА. Это позволяет рассматривать присутствие в ЖРО ионов переходных металлов как фактор, снижающий избыток ЭДТА и облегчающий иммобилизацию кобальта при ГТО, а материалы, содержащие ионы переходных металлов, – как потенциальные гетерогенные катализаторы ГТО.

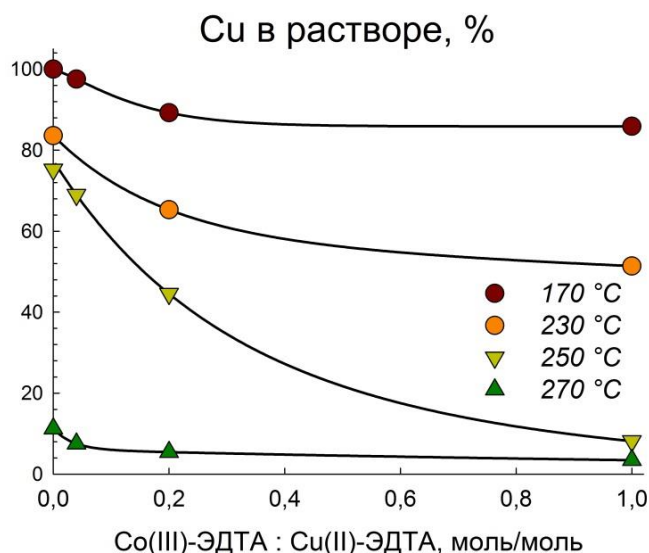


Рисунок 33 – Зависимость концентрации меди от концентрации кобальта в растворах, полученных после ГТ обработки 0,01 М раствора Cu(II)ЭДТА в присутствии комплекса Co(III)ЭДТА

4.4 Критерии выбора катализаторов ГТО

Эксперименты по ГТО модельных ЖРО в интервале температур 165-220 °C на металлических частицах (нержавеющая сталь, нихром, никель) показали что, вероятнее всего, частицы проявляют каталитическую активность только после оксидирования их поверхности в реакторе, при этом активность увеличивается с увеличением времени нахождения катализатора в реакторе. При сравнении эффективности очистки от кобальта раствора, содержащего избыток ЭДТА, установлено, что наиболее высокие коэффициенты очистки достигались при использовании материалов, содержащих ионы Fe(III) и Ni(II). Из них наиболее эффективны оксидные материалы, полученные темплатным синтезом (рисунок 34). Однако механизмы иммобилизации кобальта на оксидах никеля и железа, вероятнее всего, различны. В растворах, полученных после ГТО на никелевых материалах, было обнаружено высокое содержание никеля, особенно в начале температурной кривой. Следовательно, никелевые материалы растворялись. Это происходило за счёт образования комплексов никеля со свободной ЭДТА и вытеснения ионов Co(II) из комплексов (на этом эффекте основан вытеснительный метод, описанный в главе 1.2.3).

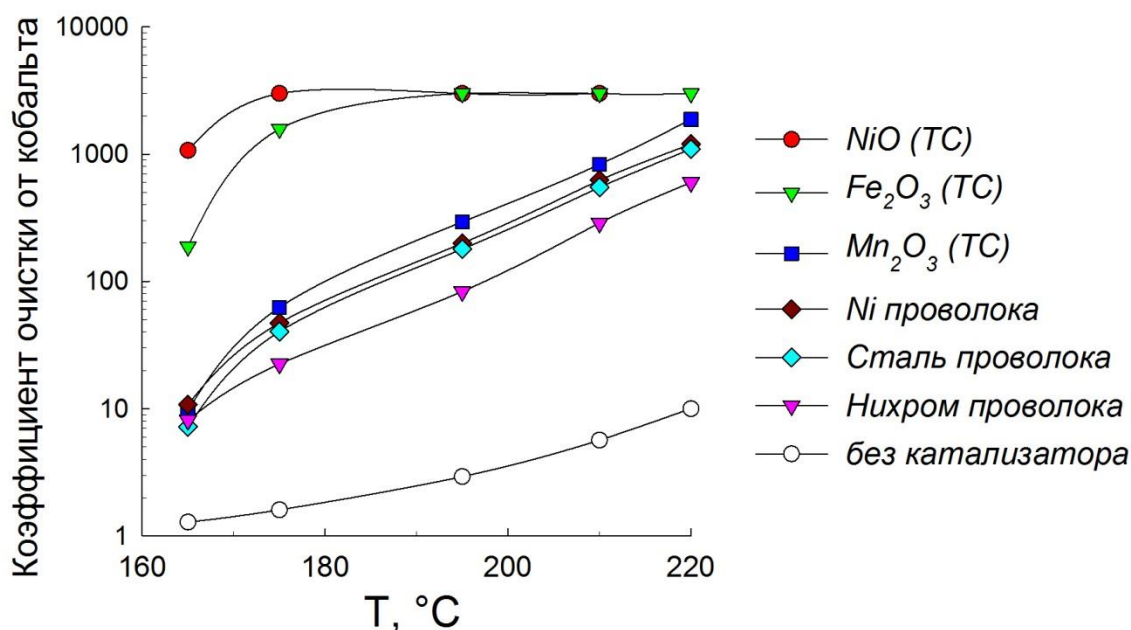


Рисунок 34 – Сравнение эффективности катализаторов при ГТО раствора, содержащего 5 ммоль/л CoCl_2 и 10 ммоль/л трилона Б (рН 9,3); соотношение объёмных скоростей раствор/ H_2O_2 0,5/0,5 (мл/мин), концентрация H_2O_2 0,5 моль/л; ТС – темплатный синтез

В эксперименте по ГТ обработке раствора Co(III)ЭДТА (1:1) в реакторе с оксидом Ni(II) в отсутствие H_2O_2 примерно половина кобальта осаждалась, а в раствор переходило эквимольное количество никеля за счёт вытеснения термически восстановленных ионов Co(II) из комплексов (рисунок 35).

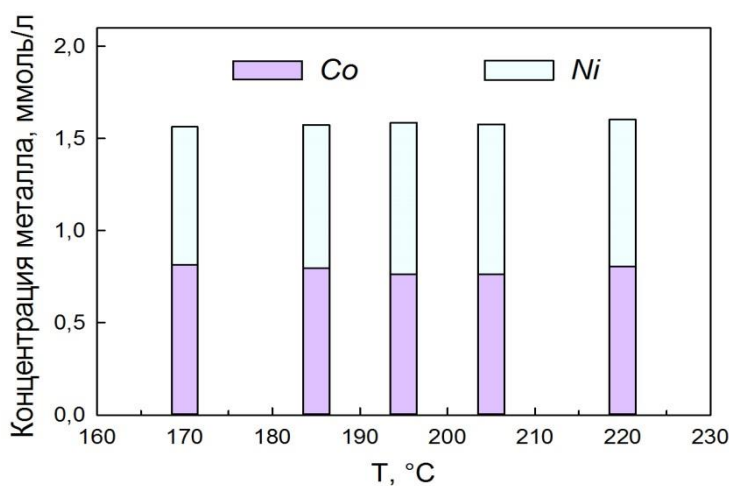


Рисунок 35 – Содержание кобальта и никеля в растворе после ГТ обработки 1,6 мМ раствора Co(III)ЭДТА (1:1, рН 11) в реакторе с оксидом никеля; объёмная скорость 0,5 мл/мин

При использовании Fe_2O_3 и стали железо в растворах после ГТО отсутствовало при сравнимых с никелевыми материалами коэффициентах очистки. Исходя из этого мы предположили, что при иммобилизации кобальта на материалах, содержащих железо, реализовалась схема, приведённая на рисунке 36, а на никелевых материалах значительную роль играло вытеснение кобальта из комплексов, что указывает на неполное окисление ЭДТА.

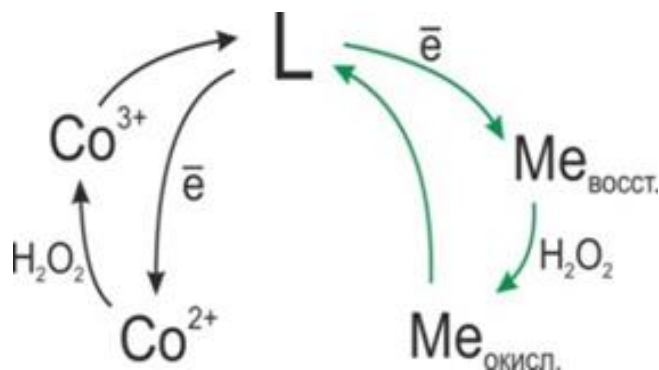


Рисунок 36 – Схема циклических процессов, происходящих при ГТО комплексов Co-ЭДТА в присутствии ионов переходных металлов

При использовании частиц стали и нихрома было обнаружено окрашивание растворов в желтый цвет с появлением в них хрома. Можно предположить, что хром сначала переходил с поверхности частиц в раствор в виде катиона в комплексе с ЭДТА, а затем окислялся пероксидом водорода до хромат-ионов, то есть не участвовал в декарбонизации ЭДТА.

Таким образом, эффективность деструкции ЭДТА определяется способностью ионов металла в материале катализатора в окисленной форме к термическому восстановлению электронами ЭДТА, а в восстановленной – к окислению пероксидом водорода. Кроме того, необходимо, чтобы ионы металлов в окисленных и восстановленных формах образовывали стабильные комплексы с ЭДТА и хелатирующими продуктами её декарбонизации для поддержания циклического процесса (рисунок 36), приводящего к глубокой деструкции ЭДТА за счёт её декарбонизации. Этим требованиям в наибольшей степени соответствуют ионы железа.

Заключение к главе 4

Установлено, что в основе процесса гидротермальной деструкции комплексов Со-ЭДТА лежит термическое окисление ЭДТА ионами Со(III), сопровождающееся декарбоксилированием ЭДТА. Величина энергии активации реакции восстановления ионов Со(III), рассчитанная по псевдопервому порядку, составила 91,8 кДж/моль. Присутствие пероксида водорода в гидротермальных условиях обеспечивает циклический процесс окисления и термического восстановления ионов кобальта, что приводит к глубокой деструкции ЭДТА и иммобилизации кобальта.

Иммобилизация кобальта затрудняется в присутствии избытка свободной ЭДТА, а влияние комплексов ЭДТА с другими металлами зависит от природы металла. Непереходные металлы не участвуют в реакциях окисления ЭДТА, и присутствие их комплексов в ЖРО можно рассматривать как избыток свободной ЭДТА. Переходные металлы, которые в окисленных формах могут термически восстанавливаться электронами лиганда, должны повышать эффективность гидротермального окисления комплексов ЭДТА с радионуклидами. Оксиды этих металлов могут быть эффективными катализаторами ГТО, при этом необходимо, чтобы восстановленные и окисленные ионы металла образовывали стабильные комплексы с ЭДТА и хелатирующими продуктами ее декарбоксилирования для обеспечения глубокой деструкции лигандов. Исследование ГТО комплексов Со-ЭДТА на материалах, содержащих железо, никель, марганец и хром, показало, что наиболее эффективным катализатором ГТО является пористый оксид Fe_2O_3 .

ГЛАВА 5 Кондиционирование резорцинформальдегидных ОИОС

Исследование ГТО растворов резорцина показали перспективность использования этого метода окисления при кондиционировании РФС (глава 3.1). Однако предварительно необходимо полностью растворить катионит с разрушением полимерной сетки, что в настоящей работе предложено осуществлять с использованием растворов азотной кислоты и гидроксида натрия. Выбор реагентов и последовательность их использования основывались на экспериментальном наблюдении, что при многократном использовании РФС для очистки щелочных ЖРО очищаемый раствор приобретал желтовато-бурую окраску, нарастающую по мере увеличения количества циклов сорбции после регенерации 0,5-1,0 М раствором HNO_3 . Окрашивание растворов указывает на растворение РФС в щелочной среде, важную роль в этом играет предшествующее воздействие кислоты [197].

Схема, предлагаемая для кондиционирования РФС, приведена на рисунке 37: растворение РФС осуществляется последовательной обработкой растворами HNO_3 и NaOH , образованный раствор перерабатывается методом ГТО, а финальная стадия иммобилизации радионуклидов проводится традиционными методами, применяемыми для очистки ЖРО.

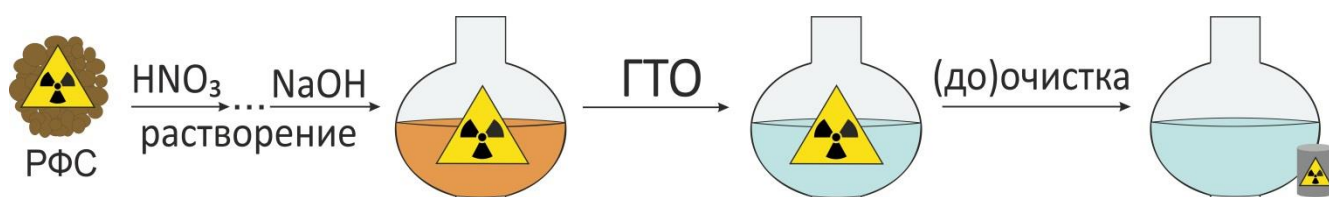


Рисунок 37 – Схема кондиционирования РФС

5.1 Растворение резорцинформальдегидной смолы

Для определения оптимальных условий растворения РФС её обрабатывали в два этапа: на первом использовали 2, 3, 4, 5 и 12 М растворы HNO_3 , на втором – 0,1, 1 и 3 М растворы NaOH . Кислотную обработку проводили 6 часов, щелочную – 10 часов. Результаты эксперимента приведены в таблице 10 и на рисунке 38.

Таблица 10 – Влияние концентрации азотной кислоты и гидроксида натрия на процесс растворения РФС в Na^+ форме; масса РФС 0,5 г, $\text{HNO}_3/\text{РФС}$ 10 мл/г (время обработки 6 ч), $\text{NaOH}/\text{РФС}$ 50 мл/г (время обработки 10 ч); pH_p – pH после растворения и смешивания реагентов

Номер образца	Концентрация реагента, моль/л		Степень растворения*, %	$\text{C}_{\text{орг}}$ в растворе**, мг/мл	pH_p
	HNO_3	NaOH			
1	2	0,1	5,7	0,045	0,4
2	2	1	5,8	0,104	12,7
3	2	3	5,6	0,090	12,8
4	5	0,1	33	0,288	<0,1
5	5	1	100	5,33	5,7
6	5	3	100	5,33	12,7
7	3	1	100	5,31	12,8
8	4	1	100	5,33	12,7
9	12	0,1	100	0,785	<0,1
10	12	1	100	1,91	<0,1
11	12	3	100	2,01	12,4

* определено гравиметрическим методом
 ** определено методом Тюрина

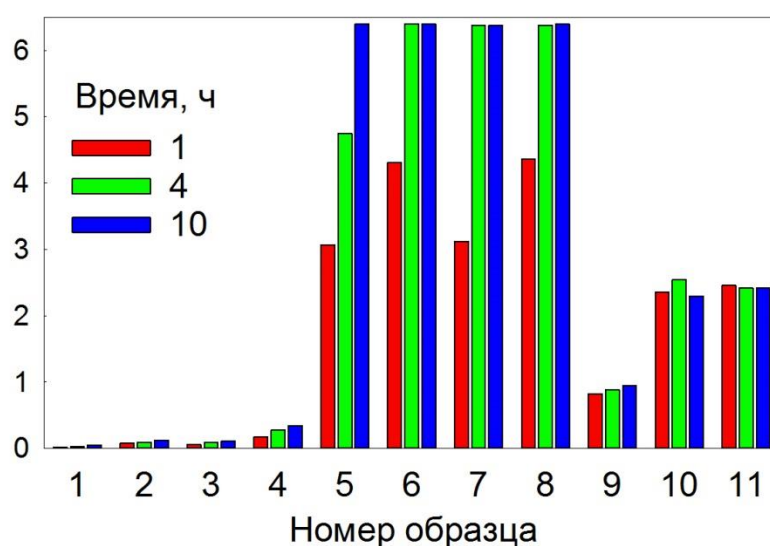


Рисунок 38 – Содержание органического углерода ($\text{C}_{\text{орг}}$) в растворах NaOH через 1, 4 и 10 часов обработки РФС в зависимости от концентрации HNO_3 и NaOH (см. табл. 10); $\text{NaOH}/\text{РФС}$ 50 мл/г

Видно, что при использовании 2 М раствора HNO_3 (образцы 1-3) степень растворения РФС после 10 ч щелочной обработки была незначительной. Увеличение концентрации HNO_3 до 3-5 моль/л на первом этапе способствовало последующему растворению в щелочи (образцы 4-8), а скорость и полнота растворения зависели от концентрации щелочи. В 0,1 М растворе NaOH (образец 4) через 10 ч обработки масса РФС снижалась лишь на 33%, тогда как в 1 М и 3 М растворах NaOH полное растворение РФС наблюдалось через 4 ч (образцы 6-8). Единственным исключением была комбинация 5 М HNO_3 и 1 М NaOH (образец 5), для которой через 4 ч растворение не было полным, что, скорее всего, связано с частичной нейтрализацией щелочи кислотой, оставшейся в фазе катионита после первой стадии обработки. При повышении концентрации HNO_3 до 12 моль/л ее взаимодействие с РФС приводило к значительному нагреву раствора и выделению бурого газа (NO_x), свидетельствующему об окислении РФС кислотой (образцы 9-11). Для этих образцов растворы после щелочной обработки имели более низкое содержание органического углерода по сравнению с образцами, предварительно обработанными 3-5 М растворами HNO_3 (образцы 5-8), хотя во всех случаях растворение РФС было полным.

На основе анализа экспериментальных и литературных данных предложена общая схема растворения РФС, которая приведена на рисунке 39 [197]. Растворение происходит в результате разрушения трёхмерной сетки катионита, содержащей диметиленовые эфирные (рисунок 39, структурный мотив 1) и метиленовые мостики (рисунок 39, структурный мотив 2) между атомами углерода резорциновых звеньев в орто- и пара- положениях относительно спиртовых групп. Согласно литературным данным [228–230], при обработке катионита азотной кислотой возможно окисление и нитрование диметиленовых эфирных мостиков и связанных с ароматическим кольцом метильных и метилольных групп, не участвующих в сшивке. Кроме того, возможно нитрование резорциновых звеньев в орто- и пара- положениях относительно спиртовых групп в результате электрофильного замещения и электрофильного присоединения. В последнем случае происходит утрата ароматичности в звеньях [228].

Интенсивность процессов окисления и нитрования зависит от концентрации азотной кислоты. Согласно экспериментальным данным (таблица 10), при комнатной температуре концентрация HNO_3 2 моль/л является пороговой для начала окислительных процессов, приводящих к разрушению катионита. При повышении концентрации кислоты происходят процессы деструкции, ускоряющие растворение смолы в щелочной среде, где мостики могут окисляться растворенным кислородом [231]: ионы натрия диффундируют в полимер, сохраняя свою гидратную оболочку, поэтому происходит набухание смолы, благодаря чему облегчается доступ кислорода вглубь полимерной сетки. В результате в щелочной среде возможен отрыв олигомерных фрагментов, в отличие от кислой среды, в которой полимерная сетка сжата и происходит постепенное растворение РФС по поверхности частиц [230].

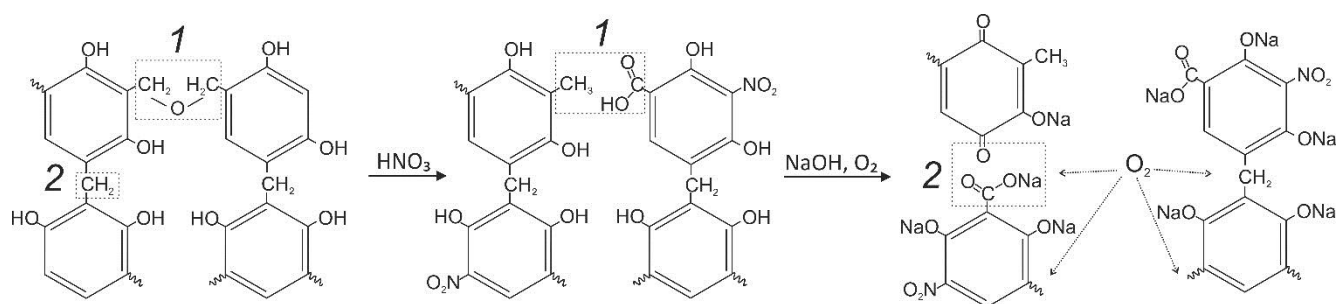


Рисунок 39 – Предполагаемая схема деструкции полимера РФС

Таким образом, оптимальные концентрации реагентов для полного растворения РФС без нежелательного разогрева раствора и выделения токсичных газов составляют 3-5 моль/л для HNO_3 и 1 моль/л для NaOH .

5.2 Гидротермальное окисление растворов РФС

Для проведения экспериментов по ГТО растворение РФС осуществлялось с использованием 4 М раствора HNO_3 и 1 М раствора NaOH , как описано в главе 2.4.2. Получили раствор с pH 3,7, содержащий 1,6 г/л органического углерода и 0,13 моль/л нитрата натрия (далее по тексту – раствор РФС). Оценку эффективности ГТО органических соединений, способных затруднить

сорбционную очистку раствора от радионуклидов, проводили с использованием тех же подходов, что и при исследовании ГТО резорцина (раздел 3.1.); дополнительно, содержание олигомерных и полимерных продуктов деструкции РФС определяли методом коллоидного титрования. Совместное использование потенциометрического (ПТ) и коллоидного (КТ) титрований показало, что раствор РФС имел сложный химический состав, включающий многоосновные карбоновые кислоты, ароматические мономерные и олигомерные продукты окисления полимера. Концентрация карбоновых кислот в растворе составила 18,7 ммоль/л (по данным ПТ), из них по данным КТ 10,2 ммоль/л, т.е. 54,5%, было ассоциировано с коллоидной фракцией (рисунок 40а, исходный раствор). Присутствие карбоновых кислот и анионных коллоидов в растворах РФС может затруднять иммобилизацию радионуклидов методами сорбции и осаждения из-за комплексообразования или загрязнения поверхности сорбентов [24, 232, 233]. Удаление органических соединений, затрудняющих очистку, осуществляется методом ГТО.

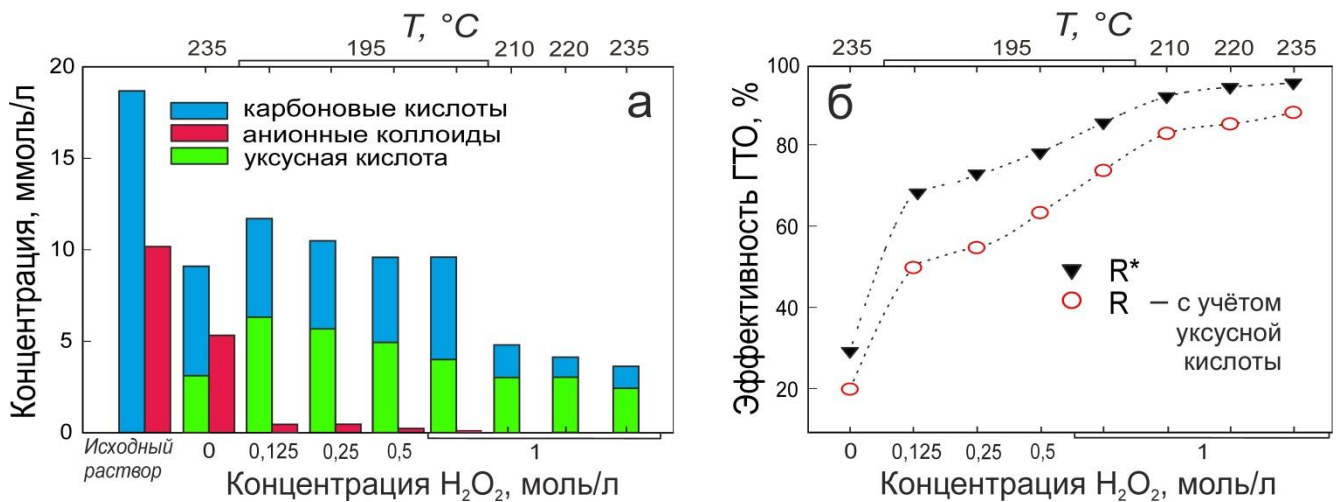


Рисунок 40 – ГТО раствора РФС: а – содержание кислотных продуктов (численные данные приведены в таблице ПЗ Приложения) и анионных коллоидов до и после ГТО; б – эффективность ГТО без учёта (R*) и с учётом (R) накопления уксусной кислоты; $pH_{исх}$ 3,7 (линейная скорость 2 см/мин)

Установлено, что часть соединений, содержащихся в растворе РФС, являются термически нестойкими: обработка раствора при температуре 235 °C в отсутствие H₂O₂ привела к снижению содержания карбоновых кислот в 2,5 раза, а

коллоидов в 2 раза с незначительным снижением содержания $C_{\text{орг}}$ и эффективностью ГТО менее 30% (рисунок 40б). Применение пероксида водорода даже в относительно низких концентрациях привело к деструкции термически стабильных коллоидов при более низкой температуре и значительному увеличению эффективности ГТО, рассчитанной как без учёта, так и с учётом присутствия уксусной кислоты (R^* и R соответственно). Так, при температуре 195 °С и концентрации H_2O_2 в реакционной смеси 0,125 моль/л величина R^* достигает 70 %, а содержание анионных коллоидов после обработки снижается в 20 раз. С повышением концентрации H_2O_2 до 1 моль/л величина R^* возрастает до 86 %, а содержание коллоидной фракции снижается в 160 раз. Дальнейшее повышение температуры приводит к исчезновению коллоидной фракции и углублению процесса деструкции кислот, в результате чего величины R^* и R возрастают, а их разность снижается; в растворе обнаруживаются незначительные количества ацетат-ионов (менее 3 ммоль/л), наиболее устойчивых к окислению.

Как видно из температурных зависимостей (рисунок 41), эффективность ГТО растворов РФС существенно возрастала по мере снижения исходного рН ($pH_{\text{исх}}$).

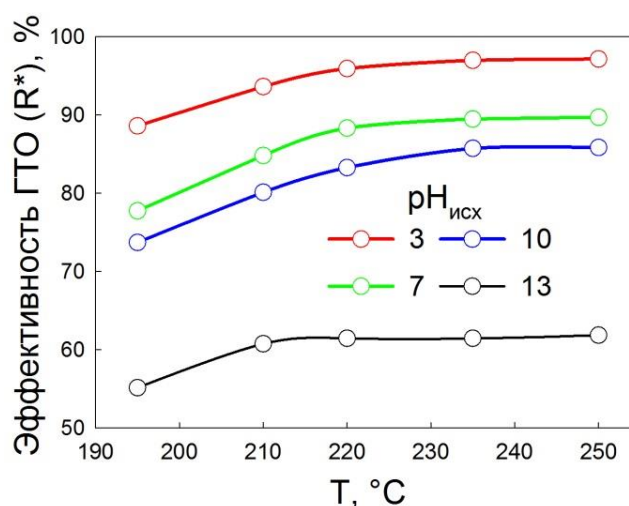


Рисунок 41 – Влияние температуры и $pH_{\text{исх}}$ раствора РФС на эффективность (R^*) ГТО 1 М раствором H_2O_2 (линейная скорость 2 см/мин)

Эти данные свидетельствуют о том, что подкисление растворов РФС перед ГТО обеспечит более глубокую минерализацию органического углерода при

более низкой температуре. ПТ и КТ растворов после ГТО при $\text{pH}_{\text{исх}}$ 3, 7, 10 и 13 показало, что глубина деструкции анионных коллоидов и карбоновых кислот увеличивается со снижением $\text{pH}_{\text{исх}}$ (рисунок 42, таблица П4 Приложения).

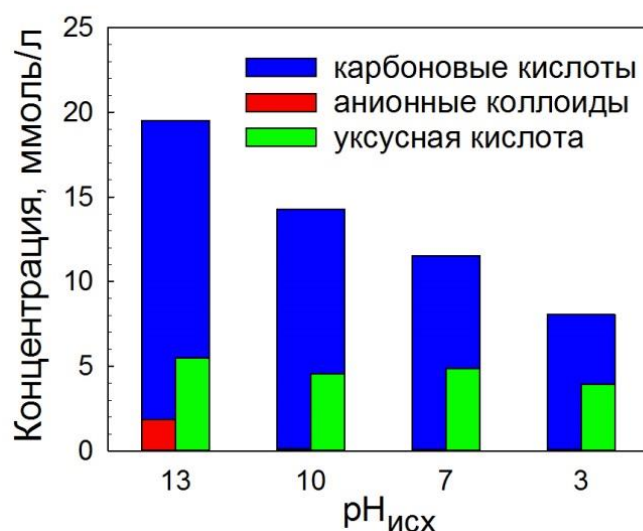


Рисунок 42 – Влияние $\text{pH}_{\text{исх}}$ растворов РФС на состав продуктов деструкции после ГТО 1 М раствором H_2O_2 при T 195 °С (линейная скорость 2 см/мин)

Сравнение УФ-спектров растворов, полученных после ГТО растворов РФС, с $\text{pH}_{\text{исх}}$ 3, 7, 10 и 13, со спектром разбавленного в 20 раз исходного раствора РФС указывает на значительные изменения состава в результате ГТО (рисунок 43а).

В УФ-спектрах растворов в диапазоне 250-400 нм выделяются две области поглощения. Первая характерна для поглощения ароматических соединений и нитрат-ионов (максимум при λ 301 нм, молярный коэффициент поглощения $7,06 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [234]). Так как при растворении РФС использовали азотную кислоту, то можно утверждать, что поглощение в этой области обусловлено присутствием фоновых нитратов (около 65 ммоль/л), а не ароматических соединений. Это подтверждается результатами анализа растворов методом ионообменной хроматографии (ИОХ). Содержание нитратов в растворах РФС после ГТО для растворов с $\text{pH}_{\text{исх}}$ 3, 7, 10 и 13 составило 69, 59, 62 и 55 ммоль/л соответственно.

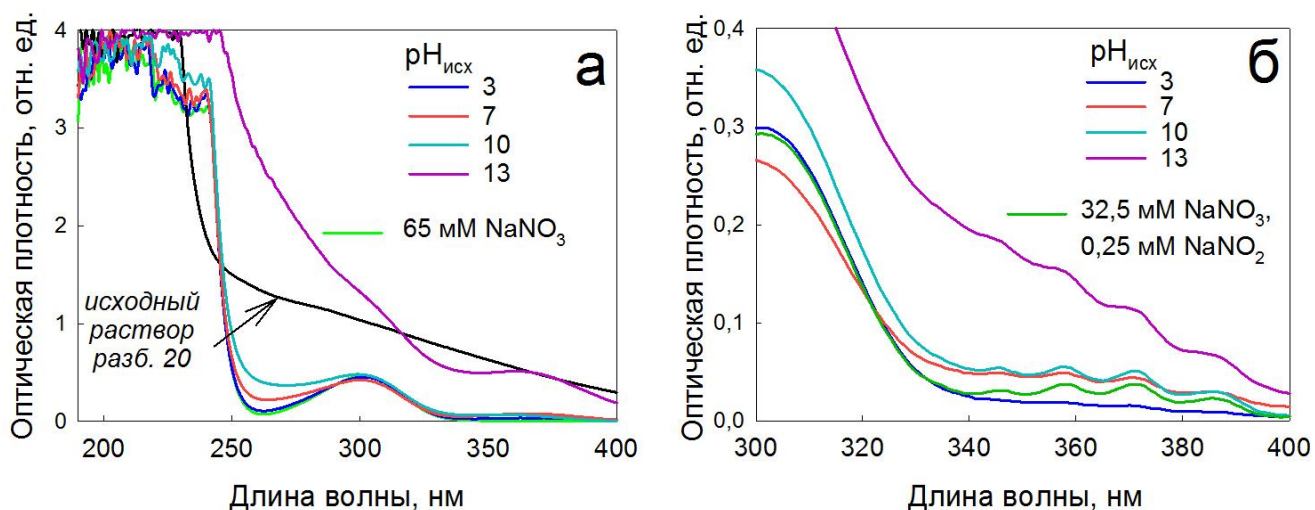


Рисунок 43 – УФ-спектры: а – раствора РФС (рН 3,7, разбавлен в 20 раз), растворов РФС после ГТО (рН_{исх} 3, 7, 10 и 13), и 65 мМ раствора NaNO₃; б – растворов РФС после ГТО (рН_{исх} 3, 7, 10, 13) и раствора состава: 32,5 мМ NaNO₃, 0,25 мМ NaNO₂, после добавления к ним 50 ммоль/л HCl. ГТО: 1 М H₂O₂, Т 250 °С (линейная скорость 2 см/мин)

Вторую область (340-400 нм) следует относить к поглощению нитрит-ионов. Присутствие нитрит-ионов в растворах после ГТО подтверждается результатами анализа методом ИОХ: обнаружено 4, 30, 65 и 75 мг/л нитрит-ионов для растворов с рН_{исх} 3, 7, 10 и 13 соответственно. Кроме того, при подкислении растворов (рисунок 43б) появились четыре максимума поглощения, характерные для HNO₂ (346, 358, 371 и 386 нм) [235, 236]. Нитрит-ионы образуются как в процессе растворения РФС из азотной кислоты, так и при ГТО нитросоединений, образованных при растворении РФС. При ГТО нитросоединений возможен механизм, включающий электрофильное замещение нитрогрупп на ·ОН радикалы с высвобождением в раствор нитрит-ионов, которые окисляются до нитратов пероксидом водорода [237].

Повышение концентрации нитритов в растворах после ГТО с ростом рН_{исх} указывает на увеличение дефицита пероксида водорода. Дефицит окислителя является основной причиной снижения эффективности ГТО при повышении рН, как показано в главе 3.1.

Линейная скорость растворов в реакторе является важным технологическим параметром, определяющим производительность проточной гидротермальной установки (объём очищенного раствора в единицу времени). При снижении линейной скорости можно ожидать повышения эффективности ГТО за счёт увеличения времени нахождения растворов в зоне рабочей температуры с возможностью снижения рабочей температуры. Исследование влияния линейной скорости растворов на эффективность ГТО R^* при разных исходных концентрациях H_2O_2 показало, что оптимальной является скорость 2 см/мин, что соответствует 2 минутам нахождения раствора в рабочей зоне реактора. При увеличении скорости эффективность ГТО снижается из-за малого времени обработки, а при снижении скорости небольшое возрастание эффективности не компенсирует значительного снижения производительности гидротермальной установки (рисунок 44).

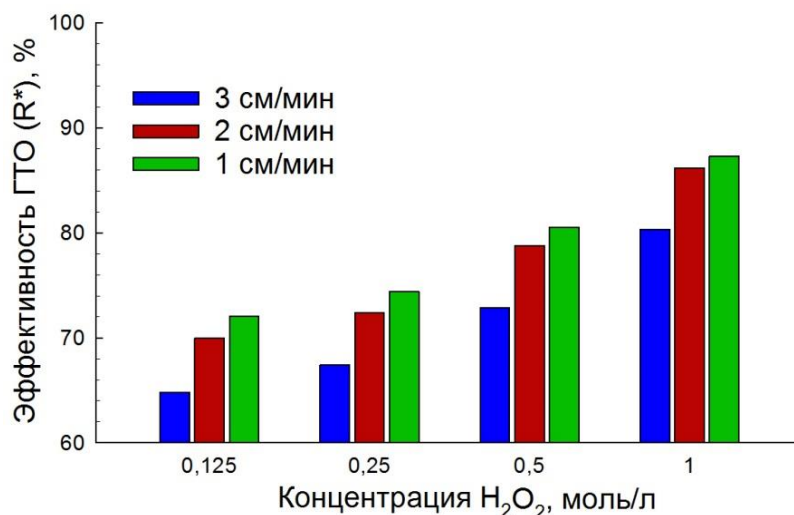


Рисунок 44 – Влияние линейной скорости и концентрации H_2O_2 на эффективность ГТО раствора РФС ($pH_{исх}$ 3,7, T 195 °С)

Таким образом, установлено, что более 85 % органического углерода удаляется из раствора РФС с $pH_{исх}$ 3,7 при следующих параметрах процесса ГТО: температура 235 °С, линейная скорость 2 см/мин, концентрация пероксида водорода в реакционной смеси 1 моль/л (что соответствует соотношению $H_2O_2/C_{орг}$ 1,25 моль/г) [197, 238]. В полученном растворе отсутствуют соединения,

связывающие радионуклиды. Как видно из таблицы 11, радионуклиды ^{57}Co практически не сорбируются катионитом из исходного раствора РФС, так как находятся в нём в связанном органическими соединениями состоянии. Из раствора после ГТО ^{57}Co сорбируется в количествах, сравнимых с сорбцией из раствора нитрата натрия, не содержащего органических соединений. Следовательно, благодаря использованию ГТО очистка растворов РФС методами, основанными на иммобилизации свободных катионных форм, существенно упрощается.

Таблица 11 – Сорбция радионуклидов ^{57}Co ионообменными смолами из раствора РФС до и после ГТО (235 °С) и из раствора нитрата натрия; Ж:Т 50 мл/мл, время сорбции 20 ч

Ионит	Сорбция ^{57}Co , %		
	без ГТО	после ГТО	NaNO_3 , 0,06 М
АВ-17-8 (NO_3^-)	1,9	1,6	0,8
КУ-2-8 (Na^+)	0,25	70,8	71,5

Заключение к главе 5

Резорциноформальдегидные ионообменные смолы полностью растворяются при комнатной температуре при последовательной обработке небольшими объемами растворов азотной кислоты и гидроксида натрия с оптимальной концентрацией 3-5 и 1 моль/л соответственно. Частичное окисление РФС, происходящее при кислотной обработке, способствует растворению смолы в щелочной среде с образованием раствора, содержащего сложную смесь карбоновых кислот и анионных коллоидов, представленных частично деполимеризованными окисленными фрагментами РФС.

Присутствие анионных коллоидов и низкомолекулярной органики в растворах радиоактивно загрязненных отработанных РФС может затруднить удаление радионуклидов селективными сорбентами из-за комплексообразования

или загрязнения поверхности сорбентов. Гидротермальное окисление растворов РФС обеспечивает глубокую деструкцию органических коллоидов, фенольных соединений и многоосновных карбоновых кислот, способных связывать радионуклиды, что значительно облегчает иммобилизацию радионуклидов сорбентами. Глубокое окисление раствора РФС ($\text{pH}_{\text{исх}} 3,7$) с удалением более 85 % органического углерода достигается при соотношении $\text{H}_2\text{O}_2/\text{C}_{\text{орг}}$ 1,25 моль/г за 2 минуты пребывания раствора в области рабочей температуры 235 °С. Основным устойчивым к минерализации продуктом окисления являются ацетат-ионы, которые не образуют устойчивых комплексов с радионуклидами и не препятствуют иммобилизации радионуклидов сорбционным методом.

ГЛАВА 6 Кондиционирование стиролдивинилбензольных ОИОС

Как было показано в главе 1.1.3, наиболее приемлемым способом кондиционирования стиролдивинилбензольных ОИОС является их глубокая дезактивация с переводом радионуклидов в раствор и последующей иммобилизацией радионуклидов из образованных ЖРО. Однако эффективность дезактивации снижается из-за присутствия на смолах неорганических отложений с локализованными в них радионуклидами. Химическая природа этих отложений будет определять стратегию выбора дезактивирующих растворов.

6.1 Щелочная дезактивация ОИОС

Как правило, наибольший вклад в активность отработанных смол аппаратов СВО вносят радионуклиды ^{137}Cs . Их накопление связано с алюмосиликатными отложениями, которые имеют высокое сродство к ионам цезия и не растворяются при кислотной регенерации смол [80, 239]. Так, СЭМ-изображение образца ОИОС-2, загрязнённого радионуклидами цезия, указывает на присутствие в смоле значительного количества кремния и алюминия (рисунок 45а).

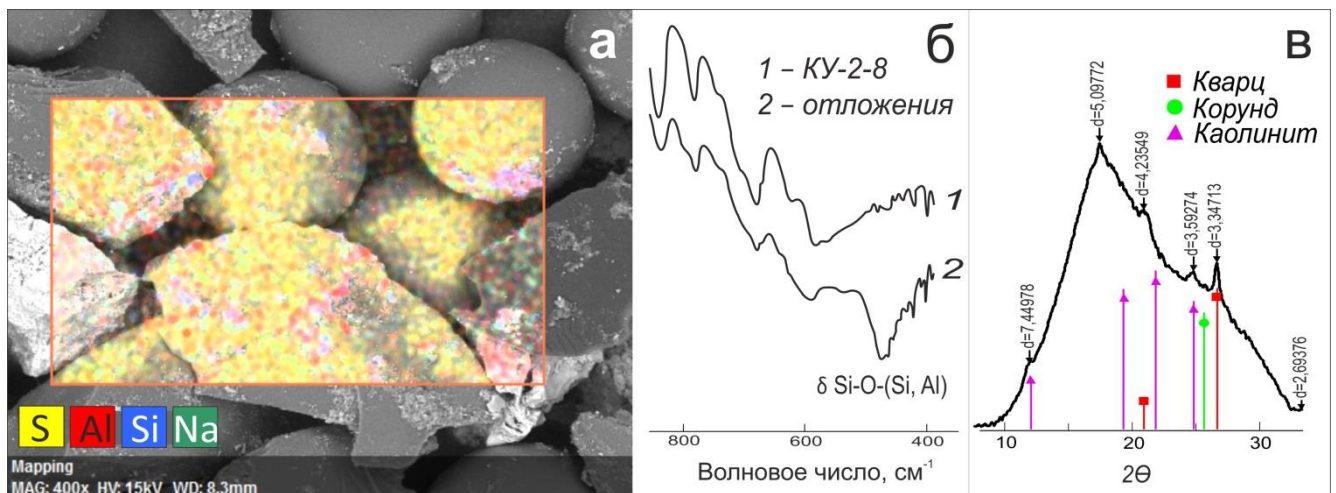


Рисунок 45 – образец ОИОС-2: а – СЭМ-изображение и элементный состав поверхности, б – ИК-спектры зерен катионита (1) и отложений, отделённых от ОИОС-2 механически (2), в – фрагмент дифрактограммы отложений

В ИК-спектре отложений, отделённых от зёрен смолы (рисунок 45б, спектр 2), присутствовали характерные полосы деформационных Si-O колебаний [240]. В отложениях преобладала рентгеноаморфная фаза, однако на дифрактограмме (рисунок 45в), снятой в режиме накопления сигнала в течение 48 часов, были обнаружены слабые рефлексы кристаллических фаз кварца, корунда и каолинита. Удельная активность ^{137}Cs в отделённых от ОИОС-2 отложениях (150 Бк/г) была на порядок выше удельной активности образца (12 Бк/г), что указывает на локализацию радионуклидов ^{137}Cs в силикатных отложениях.

Результаты эксперимента по дезактивации ОИОС-2 в кислых, нейтральных и щелочных растворах приведены в таблице 12. Как видно из таблицы, коэффициент дезактивации в щелочных растворах возрастал со сменой раствора, в то время как при дезактивации кислыми и нейтральными растворами десорбция цезия существенно замедлялась.

Таблица 12 – Зависимость коэффициента дезактивации ОИОС-2 от состава раствора; соотношение раствор:ОИОС при каждой обработке 4 мл:мл

Состав раствора	Коэффициент дезактивации	
	После первой обработки	После 3-кратной обработки
NaNO_3 (3 М)	1,8	2,2
HNO_3 (4 М)	1,8	2,5
HNO_3 (4М), NaNO_3 (2,25 М)	1,8	2,5
NaOH (1 М)	1,4	2,5
NaOH (0,25 М), NaNO_3 (2,25 М)	2	5
NaOH (0,75 М), NaNO_3 (2,25 М)	2,8	10
NaOH (3 М)	2	6,7

Силикатные отложения достаточно хорошо растворяются в щелочной среде и, вероятно, с этим связана предпочтительная дезактивация щелочными растворами. Снизить концентрацию щелочного реагента в дезактивирующем растворе без потери в эффективности дезактивации позволило введение нитрата натрия, при этом наиболее высокие коэффициенты дезактивации были

достигнуты при использовании раствора, содержащего 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO₃ [241].

Такой результат объясняется как растворением силикатных отложений в щелочных средах с десорбцией цезия в раствор, так и высоким содержанием конкурирующих ионов Na⁺, которые препятствуют повторной сорбции высвобожденных из отложений ионов ¹³⁷Cs⁺ функциональными группами катионита. На рисунке 16 представлены изображения ОИОС-2 до и после щелочной дезактивации раствором, содержащим 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO₃, при суммарном соотношении Ж:Т, равном 12: отложения с поверхности зёрен полностью удалены, что указывает на перспективность использования раствора такого состава при дезактивации ОИОС с силикатными отложениями [242].

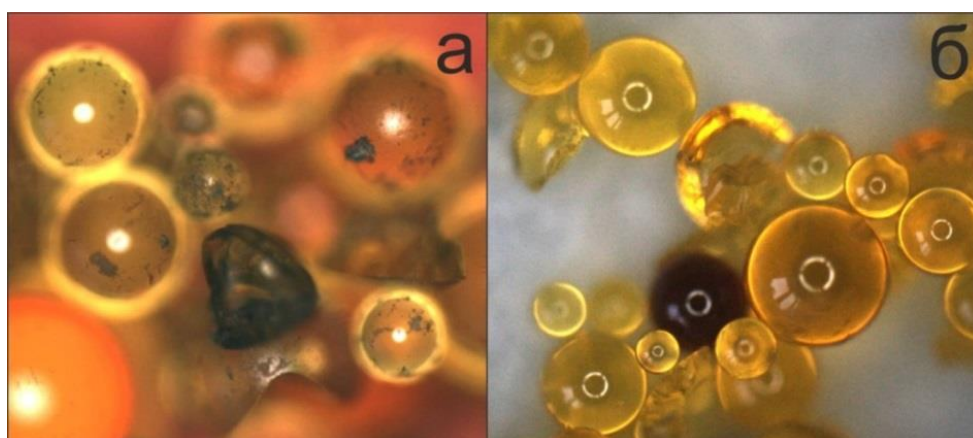


Рисунок 46 – Микрофотографии ОИОС-2: до (а) и после (б) очистки раствором, содержащим 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO₃

Для ускорения десорбции радионуклидов цезия с ОИОС и увеличения эффективности дезактивации в пульпу ввели РФС, селективную к цезию и химически стабильную в щелочной среде. На рисунке 47 на примере катионита КУ-2-8 приведена общая схема процессов, происходящих при дезактивации ОИОС в присутствии РФС. В результате протекания нескольких конкурирующих ионообменных процессов с разными коэффициентами распределения (K_d) ионов цезия, ионообменное равновесие смещалось в сторону десорбции цезия с ОИОС и накопления его на высокоселективной РФС.

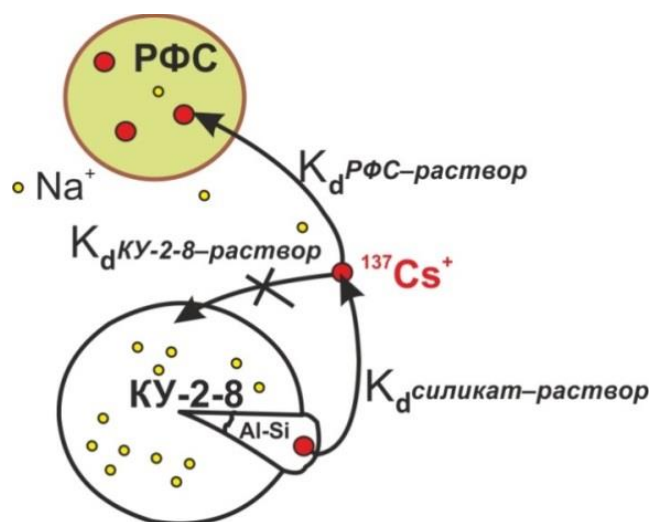


Рисунок 47 – Схема процессов, происходящих при дезактивации ОИОС с использованием РФС [242]

На рисунке 48 приведены кинетические кривые дезактивации ОИОС-2. Видно, что в результате введения РФС улучшалась кинетика и повышался коэффициент дезактивации ОИОС.

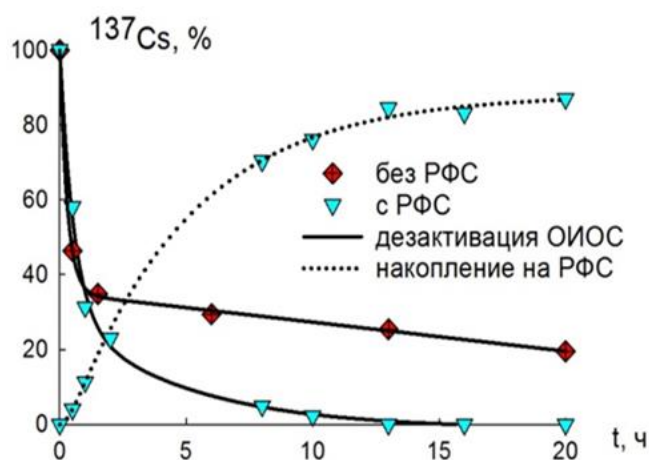


Рисунок 48 – Кинетика дезактивации ОИОС-2 раствором, содержащим 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO₃, при соотношении раствор:ОИОС 100:10 мл:мл в отсутствии и в присутствии РФС (соотношение ОИОС:РФС 10:1 мл:г)

Важным преимуществом использования РФС при дезактивации ОИОС является возможность многократного использования этого катионита после регенерации кислотой с сохранением высоких значений коэффициента распределения K_d . Так, в таблице 13 приведены результаты тестирования РФС в циклах сорбции–элюирования цезия (в каждом цикле после сорбции ¹³⁷Cs из

модельного дезактивирующего раствора проводилось его элюирование азотной кислотой). Из таблицы видно, что с увеличением количества циклов K_d снижается незначительно, и его величина после 4-6 циклов превышает 10^4 .

Таблица 13 – Коэффициенты распределения K_d РФС в циклах сорбции ^{137}Cs из раствора, содержащего 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO_3 , после регенерации азотной кислотой

Ж:Т	$K_d \cdot 10^{-3}$ при сорбции в цикле, мл/г					
	1	2	3	4	5	6
500*	18,8	19,2	17,9	15,2	-	-
100**	26,8	23,5	19,8	18,4	17,5	19,3

*регенерация в статических условиях 0,5 М раствором HNO_3
 **регенерация в динамических условиях 1 М раствором HNO_3

Технически задача дезактивации в присутствии РФС решалась с использованием специальной конструкции, схематически изображенной на рисунке 10, что обеспечивало пространственное разделение ОИОС и РФС. Однако еще более заметное повышение эффективности дезактивации было достигнуто за счет перемешивания смол и использования магнитного композита РФС-М, отделение которого проводилось магнитной сепарацией (рисунок 49).

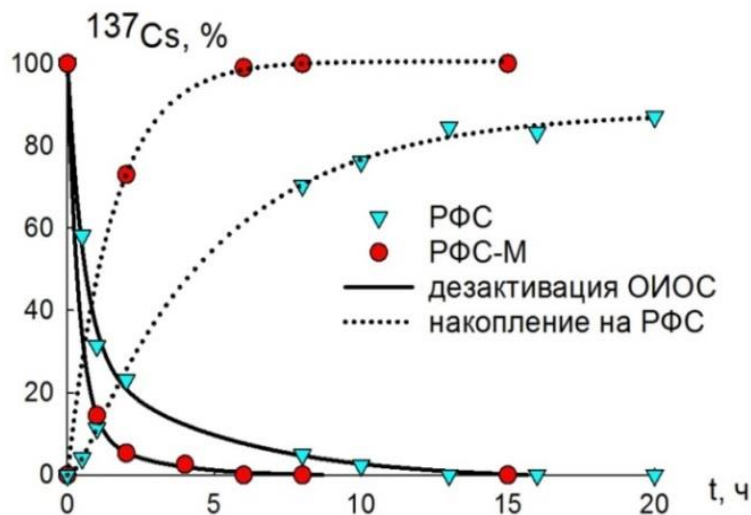


Рисунок 49 – Кинетика дезактивации ОИОС-2 раствором, содержащим 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO_3 , в присутствии РФС и магнитного композита РФС-М при соотношении раствор:ОИОС:РФС, равном 100:10:1 мл:г:г

При дезактивации образца ОИОС-1 применение РФС-М обеспечило увеличение коэффициента дезактивации более чем на порядок и снижение объёмов дезактивирующих растворов по сравнению с дезактивацией в статических и динамических условиях без применения РФС (таблица 14) [241, 187].

Таблица 14 – Зависимость коэффициента дезактивации ОИОС-1 от объёма затраченного дезактивирующего раствора, содержащего 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO₃, при разных режимах дезактивации

Режим дезактивации	Коэффициент дезактивации по ¹³⁷ Cs при соотношении раствор:ОИОС				
	10	20	30	40	50
Статические условия без РФС	2,6	4,0	5,0	5,6	5,6
Динамические условия, без РФС	9,1	22,2	27,0	–	–
Статические условия, ОИОС:РФС-М~10 мл:г	500	–	–	–	–

Поскольку идея дезактивации с применением РФС основана на смещении ионообменного равновесия, эффективность перехода ¹³⁷Cs из ОИОС в РФС будет определяться соотношением ОИОС:раствор:РФС. Влияние выбранных соотношений ОИОС:раствор:РФС-М на эффективность дезактивации показано в таблице 15.

Таблица 15 – Коэффициенты дезактивации ОИОС-1 щелочным раствором, содержащим 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO₃, в присутствии РФС-М при различных соотношениях ОИОС:раствор:РФС-М (мл:мл:г)

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

Из таблицы 15 видно, что увеличение соотношений РФС-М:раствор и РФС-М:ОИОС-1 облегчает переход ^{137}Cs из ОИОС-1 на РФС-М. Значительное снижение остаточной активности ^{137}Cs было достигнуто уже после первого цикла дезактивации, и этот результат улучшился во 2-м цикле, после того как загрязнённый цезием РФС-М удалили и добавили в емкость с ОИОС-1 и раствором свежую порцию РФС-М. Таким образом, можно повысить коэффициенты дезактивации ОИОС посредством введения новых порций РФС-М без изменения объёма дезактивирующего раствора. Для снижения объёма отходов РФС-М, катионит можно регенерировать азотной кислотой и использовать повторно [222].

В процессе экспериментов по дезактивации ОИОС-1 было обнаружено, что при отделении РФС-М захватывается часть магнитных отложений, содержащих ^{60}Co и ^{94}Nb . Эти радионуклиды удаляются именно механически, а не в результате сорбции на РФС-М, т. к. они не переходят в раствор азотной кислоты при регенерации РФС-М (рисунок 50).

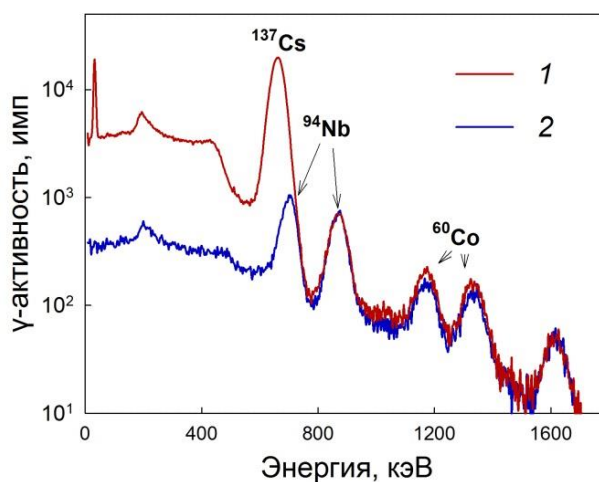


Рисунок 50 – γ -спектры РФС-М, использованного при дезактивации образца ОИОС-1, до (1) и после (2) очистки 0,5 М раствором HNO_3

Чтобы снизить загрязнение РФС-М магнитными отложениями, перед его использованием целесообразно проводить магнитную сепарацию. Наиболее привлекательным является применение метода «мокрой» магнитной сепарации после набухания ОИОС в щелочном дезактивирующем растворе. Набухание

способствует лучшему механическому отрыву магнитных частиц от поверхности зерен ОИОС по сравнению с «сухой» магнитной сепарацией, что снижает вероятность захвата зерен ОИОС при разделении. Кроме того, при проведении мокрой сепарации одновременно протекают процессы щелочной дезактивации, включая растворение силикатных отложений, что позволяет снизить общее время дезактивации по сравнению с «сухой» магнитной сепарацией [222].

Частицы, удалённые магнитной сепарацией с набухшей ОИОС-1, отличались по морфологии и химическому составу и были образованы, предположительно, в активной зоне в результате коррозии конструкционных материалов: нержавеющей стали (рисунок 51 а-в) и сплавов Zr-Nb (рисунок 51г).

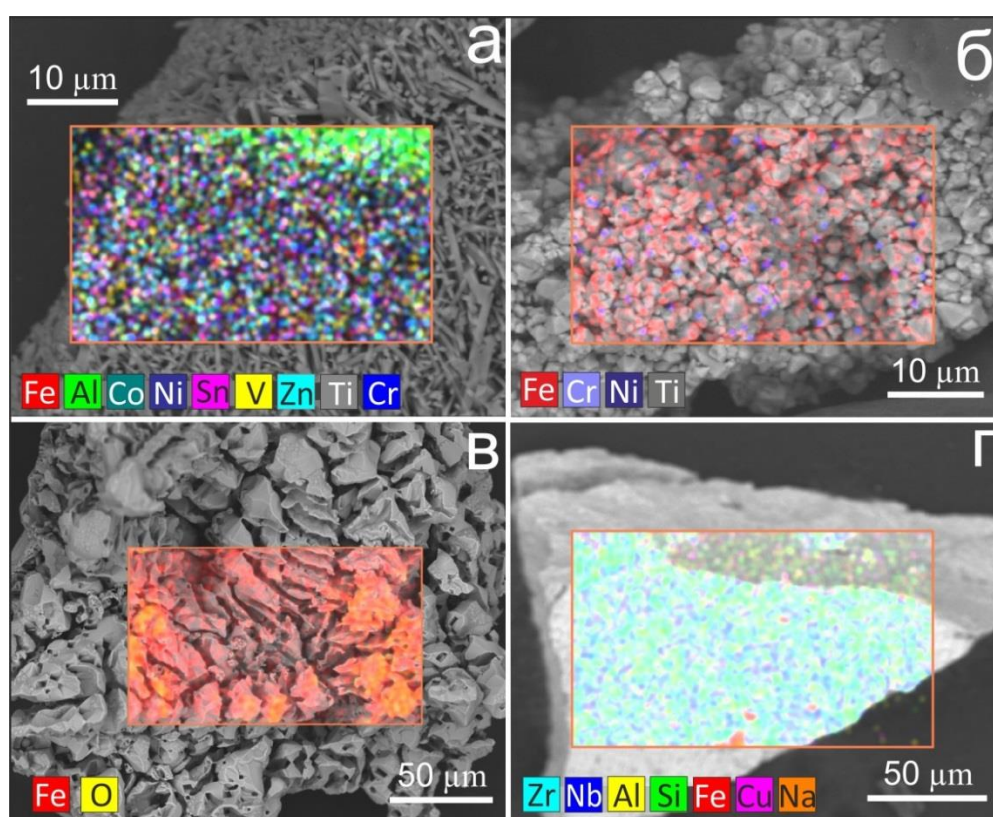


Рисунок 51 – СЭМ-изображение и элементный состав магнитных отложений, удалённых с ОИОС-1 магнитной сепарацией

Для оценки эффективности разработанного подхода был проведён эксперимент по щелочной дезактивации образца ОИОС-1 объёмом 10 мл при объёмном соотношении раствор:ОИОС, равном 10. Использовали раствор, содержащий 0,75 моль/л NaOH и 2,25 моль/л NaNO₃ и 0,02 моль/л трилона Б.

Трилон Б добавляли для устранения выпадения в щелочной среде осадка гидроксидов. После набухания смолы провели магнитную сепарацию, затем добавили РФС-М и провели три цикла щелочной дезактивации в присутствии РФС-М, причём в третьем цикле использовали тот же РФС-М, что и в первом, предварительно регенерировав его 0,5 М раствором азотной кислоты. Суммарное соотношение ОИОС:РФС-М (мл:г) составило 10:0,8. В результате щелочной дезактивации суммарная γ -активность образца ОИОС-1 снизилась в 18,9 раз, а активность ^{137}Cs – в 215 раз (таблица 16).

Таблица 16 – Коэффициенты дезактивации ОИОС-1 раствором, содержащим 0,75 моль/л NaOH, 2,25 моль/л NaNO₃ и 0,02 моль/л трилона Б, в присутствии РФС-М при соотношении ОИОС:раствор:РФС-М (мл:мл:г), равном 10:100:0,8

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

Эффективность десорбции ^{137}Cs из РФС-М, использованного при дезактивации образца, в 0,5 М раствор HNO₃ была очень высокой, тогда как загрязнение РФС-М коррозионными радионуклидами было незначительным за счет предварительной магнитной сепарации коррозионных отложений. Раствор HNO₃ с удельной активностью по ^{137}Cs $3,8 \cdot 10^6$ Бк/л очищали сорбцией в динамических условиях на селективном к цезию ферроцианидном сорбенте ФНК-50. Удельная активность раствора после очистки составила 860 Бк/л, что соответствует коэффициенту очистки $4,4 \cdot 10^3$ (γ -спектры раствора HNO₃ до и после очистки и сорбента ФНК-50 приведены на рисунке 52). Высокая степень очистки азотной кислоты обеспечивает возможность её циклического использования для элюирования цезия, однако периодическая корректировка концентрации кислоты может потребоваться из-за расходования протонов H⁺.

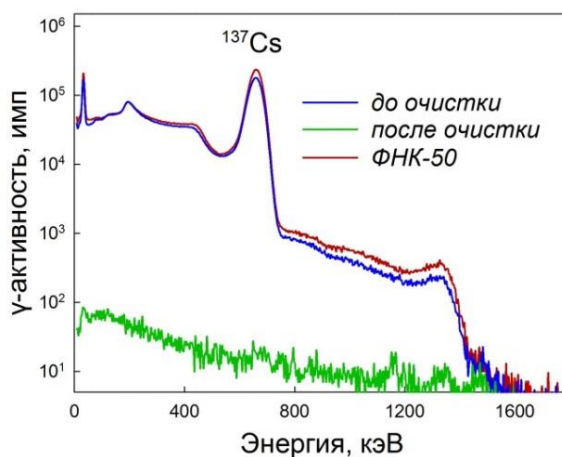


Рисунок 52 – γ -спектры раствора азотной кислоты до и после очистки и сорбента ФНК-50, использованного для очистки

6.2 Кислотная дезактивация ОИОС

Как видно из таблицы 16, после магнитной сепарации и трёх циклов щелочной дезактивации в присутствии магнитного композита РФС-М в образце ОИОС-1 осталось 50% от исходной активности ^{60}Co . В то же время в образце всё ещё присутствовали железосодержащие частицы отложений (рисунок 53).

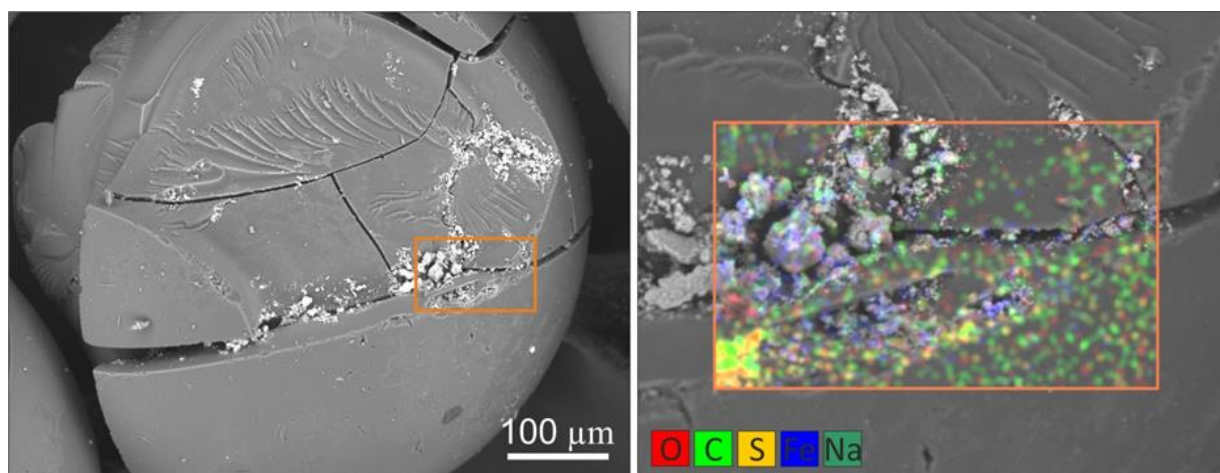
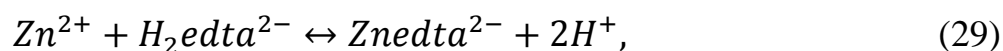


Рисунок 53 – СЭМ-изображение и элементный состав отложений на ОИОС-1 после магнитной сепарации и щелочной дезактивации в присутствии РФС-М

Предположительно, радионуклиды ^{60}Co , оставшиеся в ОИОС-1, были связаны с нерастворимыми в щелочной среде немагнитными коррозионными отложениями, содержащими железо. Как показано в разделе 3.2, такие отложения могут быть растворены составами, содержащими ЭДТА. Известно, что

растворение оксидов переходных металлов при участии ЭДТА происходит за счет комплексообразования с переносом заряда, а протон-протонированное растворение не реализуется в полной мере из-за относительно высокого рН растворов трилона Б. Для повышения эффективности дезактивации мы предложили усилить вклад протон-протонированного растворения оксидов за счёт снижения рН дезактивирующих растворов. Однако коррекция рН растворов трилона Б минеральными кислотами приводит к выпадению в осадок малорастворимой протонированной формы ЭДТА [90, 91]. Чтобы избежать выпадения осадка в дезактивирующем растворе и одновременно достичь достаточно низкого рН, в настоящей работе был разработан альтернативный подход к коррекции рН растворов трилона Б, заключающийся во введении ионов Zn(II) [221, 243]. Снижение рН раствора трилона Б происходит вследствие вытеснения протонов при образовании комплекса по уравнению (29):



при этом амфотерность цинка обеспечивает возможность чередования, при необходимости, кислотных и щелочных обработок ОИОС без риска выпадения осадка гидроксида. Перспективность предлагаемого подхода подтверждают результаты эксперимента по растворению маггемита, допированного меткой ^{57}Co . Как видно из таблицы 17, процесс растворения сопровождался расходом протонов и протекал более эффективно в растворах Zn(II)ЭДТА, чем в растворе трилона Б.

Таблица 17 – Выщелачивание ^{57}Co из синтетического маггемита, Ж:Т 500

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

Таким образом, после щелочной дезактивации ОИОС предлагается проводить дезактивацию кислым раствором, содержащим 0,05 моль/л Zn(II)ЭДТА

и 2 моль/л NaNO_3 (рН 1,2). Кислотную дезактивацию образца ОИОС-1 проводили после магнитной сепарации и щелочной дезактивации в присутствии РФС-М. Для более углубленного понимания процесса дезактивацию проводили в шесть этапов, используя на каждом свежую аликвоту дезактивирующего раствора при объёмном соотношении раствор:ОИОС, равном 2,5. Было обнаружено, что дезактивация происходила постадийно: изменялся цвет растворов, их рН и радиохимический состав (рисунок 54). В первую аликвоту десорбировался преимущественно ^{137}Cs , т. к. её рН увеличился до значения 8,9 в результате нейтрализации кислоты щелочью из внутреннего пространства ОИОС (рисунок 54а). Во второй аликвоте рН снизился до 2,76, при этом в растворе содержалась значительная доля активности ^{60}Co . Кроме того, характерная для комплексов Cu(II) интенсивная синяя окраска второй аликвоты свидетельствовала о возможной десорбции ионов Cu(II) (рисунок 54б). В третьей и следующих аликвотах активность радионуклидов постепенно снижалась. Результаты кислотной дезактивации образца ОИОС-1, приведены в таблице 18.

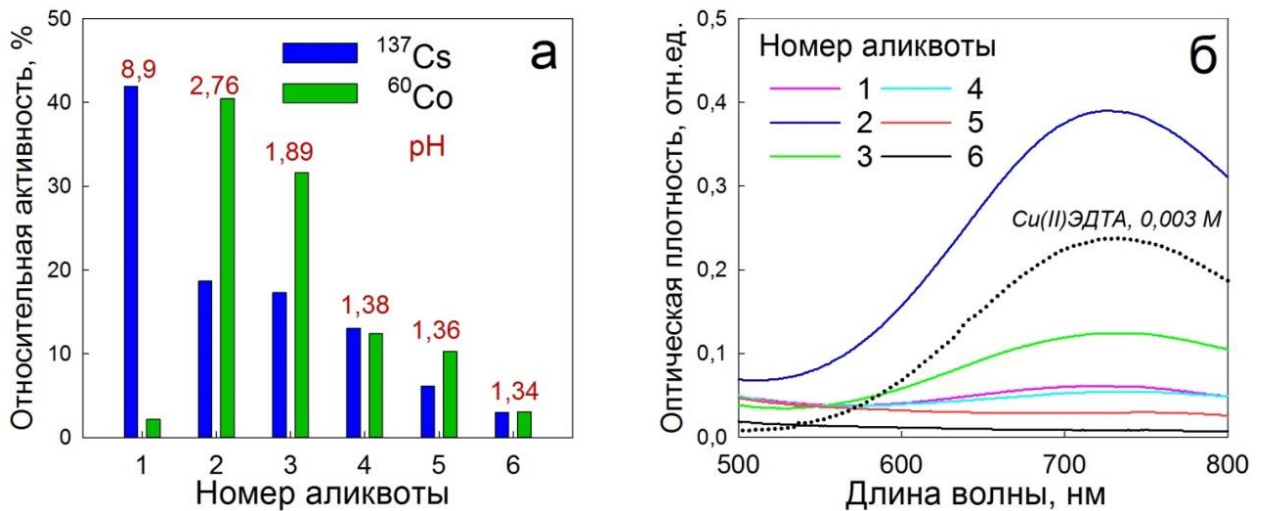


Рисунок 54 – Результаты анализа дезактивирующего раствора, полученного после кислотной дезактивации ОИОС-1: а – распределение активности ^{137}Cs и ^{60}Co в аликвотах (в % от их суммарного содержания при объединении аликвот), б – спектры поглощения аликвот

Таблица 18 – Коэффициенты дезактивации образца ОИОС-1 раствором, содержащим 0,05 моль/л Zn(II)ЭДТА и 2 моль/л NaNO₃, при суммарном объёмном соотношении раствор:ОИОС, равном 15

Коэффициент дезактивации			
¹³⁷ Cs	⁶⁰ Co	⁹⁴ Nb	Σγ
18,4	366	16,1	100

6.3 Иммобилизация радионуклидов из дезактивирующих растворов

Отработанные дезактивирующие растворы после щелочной и кислотной дезактивации образца ОИОС-1 были загрязнены радионуклидами ¹³⁷Cs и ⁶⁰Co и содержали ЭДТА. Иммобилизацию радионуклидов из этих ЖРО проводили методами гидротермального окисления и селективной сорбции (рисунок 55).

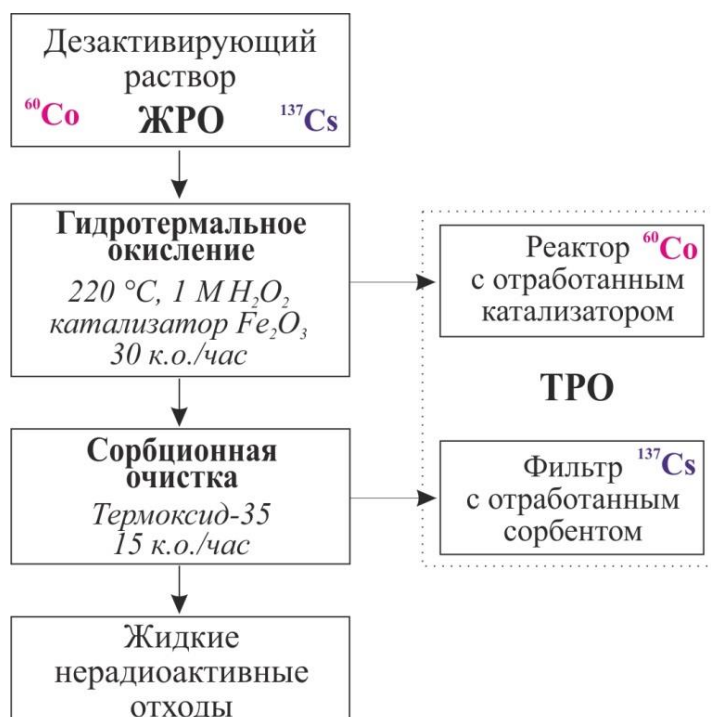


Рисунок 55 – Схема иммобилизации радионуклидов из дезактивирующих растворов

Эксперименты по очистке отработанных щелочного (pH ~13) и кислого (pH 2,12) дезактивирующих растворов, а также раствора, образованного после их смешивания (pH 9,5), показали, что применение ГТО на катализаторе пористом гематите позволяет разрушить комплексы ⁶⁰Co-ЭДТА с полной иммобилизацией

^{60}Co в реакторе; сорбционная очистка на ферроцианидном сорбенте Термооксид-35 обеспечивает полное удаление радионуклидов ^{137}Cs . Так, на рисунке 56а приведены γ -спектры аликвоты кислого дезактивирующего раствора до очистки и после применения ГТО и фильтрации через Термооксид-35. Видно, что раствор очищен до фоновых значений активности.

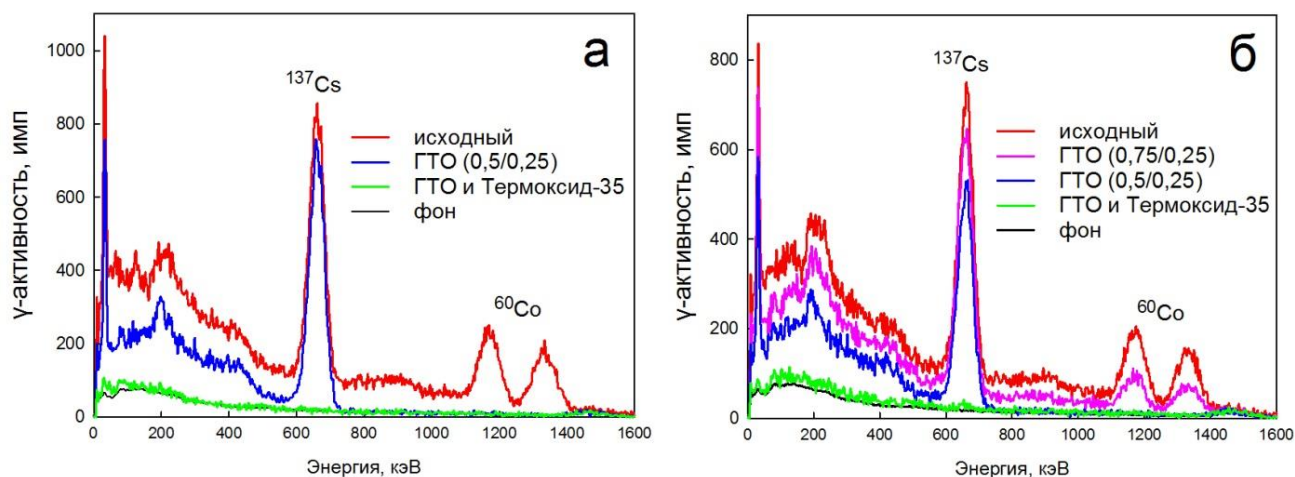


Рисунок 56 – γ -спектры аликвот дезактивирующих растворов до очистки, после ГТО 1 М раствором H_2O_2 при 220°C и после доочистки на сорбенте Термооксид-35; $\text{pH}_{\text{исх}}$ 2,12 (а) и 9,5 (б); в скобках на графиках приведены соотношения объёмных скоростей раствор/ H_2O_2 при ГТО

На рисунке 56б приведен γ -спектр аликвоты раствора, полученного после смешивания щелочного и кислого дезактивирующих растворов, и результаты его очистки. Видно, что в процессе ГТО при увеличении соотношения объёмных скоростей раствор/ H_2O_2 с 0,5/0,25 до 0,75/0,25 полной очистки от ^{60}Co не происходит. Снижение эффективности очистки связано как со снижением концентрации H_2O_2 в смеси, так и с увеличением суммарной объёмной скорости смеси в реакторе. Преимуществом дизайна проточной установки ГТО является возможность быстро корректировать скорости подачи раствора и окислителя, а также температуру процесса для достижения необходимой глубины очистки растворов.

Объём РАО в результате ГТО и сорбционной очистки растворов снизился в 125 раз: радионуклиды из 250 мл ЖРО были иммобилизованы в 2 мл твердых матриц (1 мл макропористого гематита и 1 мл Термоксида-35).

Для исследования состава осадков, образованных на поверхности катализатора – макропористого гематита, был проведён эксперимент по ГТО модельного дезактивирующего раствора, содержащего 0,05 моль/л трилона Б, 2 моль/л NaNO_3 и ионы металлов (ммоль/л): Co^{2+} – 2, Fe^{3+} – 1,5, Cu^{2+} – 0,85 и Zn^{2+} – 11. После ГТО 400 мл раствора 1 М раствором H_2O_2 на катализаторе были обнаружены новые фазы оксидов Co_3O_4 , и ZnO . СЭМ-изображение частицы катализатора после ГТО приведено на рисунке 57.

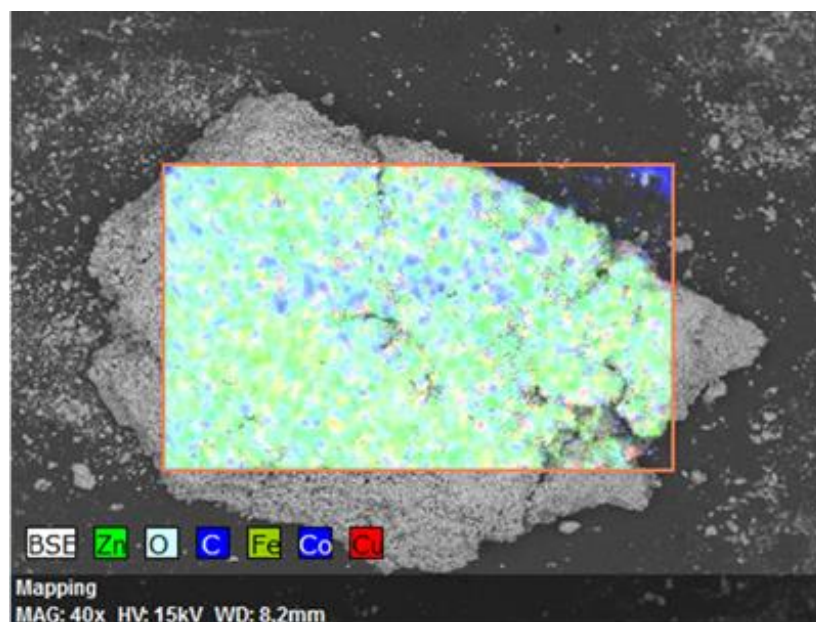


Рисунок 57 – СЭМ-изображение и элементный состав поверхности частицы гематита после ГТО модельного дезактивирующего раствора

Нужно отметить, что сорбционная очистка ЖРО, образованных после дезактивации, с применением ферроцианидных сорбентов должна проводиться после ГТО, так как присутствие ЭДТА в растворах может приводить к разрушению сорбентов (связыванию в комплекс и мобилизации катионов из структуры сорбента). Об этом свидетельствует появление в спектрах поглощения дезактивирующего раствора, профильтрованного через Термоксид-35 (гексацианоферрат(II) никеля-калия) без предварительного ГТО, максимумов,

характерных для комплекса Ni(II)ЭДТА. В растворах, фильтрованных после ГТО, таких максимумов не наблюдалось (рисунок 58).

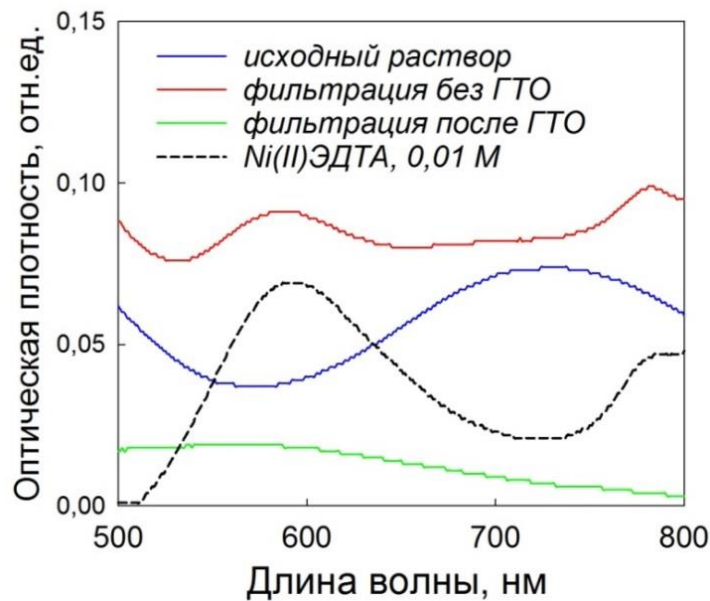


Рисунок 58 – Спектры поглощения дезактивирующего раствора до очистки на Термоксиде -35 и после очистки: без предварительного ГТО и после ГТО; для сравнения приведен спектр 0,01 М раствора Ni(II)ЭДТА

6.4 Схема кондиционирования ОИОС

Принципиальная схема кондиционирования ОИОС, образованных на АЭС при эксплуатации аппаратов СВО, представлена на рисунке 59. Схема включает блок дезактивации, блок регенерации РФС-М и блок очистки дезактивирующих растворов. Дезактивация начинается с магнитной сепарации в щелочном растворе, содержащем 0,75 моль/л NaOH, 2,25 моль/л NaNO₃ и 0,02 моль/л трилона Б, далее к ОИОС и раствору добавляется РФС-М и проводится необходимое для максимального удаления ¹³⁷Cs количество циклов дезактивации с магнитной сепарацией РФС-М после каждого. Затем ОИОС обрабатывается кислым дезактивирующим раствором, содержащим 0,05 моль/л Zn(II)ЭДТА и 2 моль/л NaNO₃. Регенерация РФС-М перед каждым повторным использованием проводится азотной кислотой, которая затем очищается на ферроцианидном сорбенте и используется многократно с периодической коррекцией pH. Дезактивирующие растворы очищаются методами ГТО и селективной сорбции.

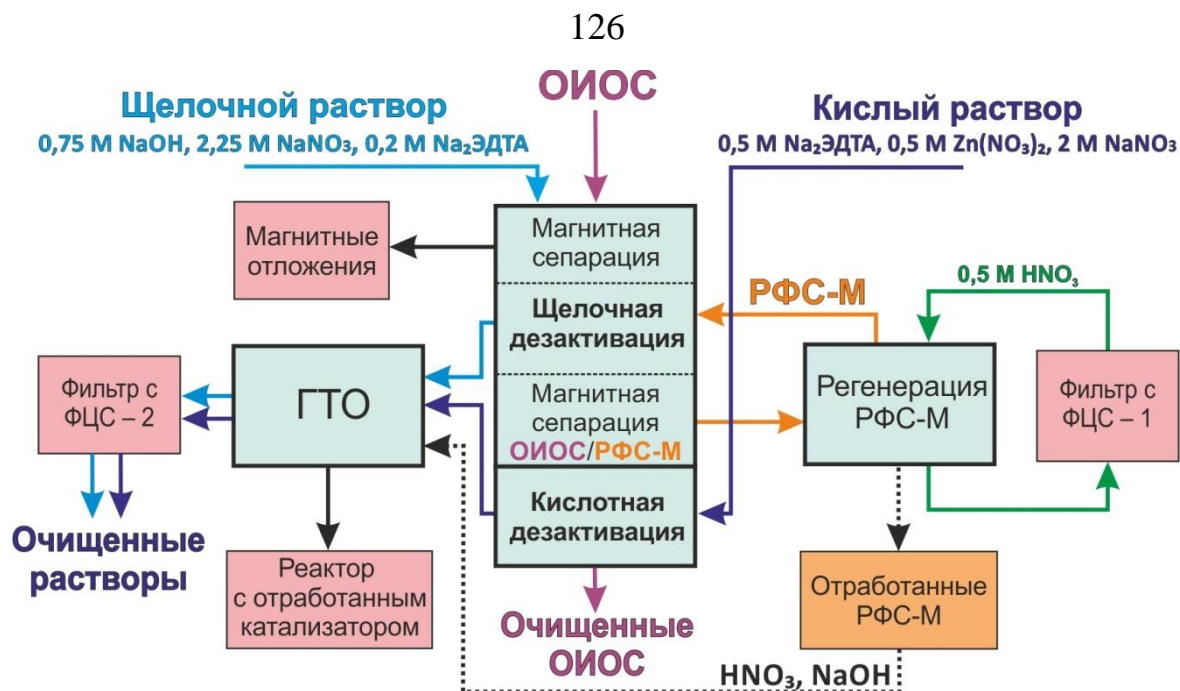


Рисунок 59 – Схема кондиционирования ОИОС аппаратов СВО АЭС (ФЦС – ферроцианидный сорбент, ДР – дезактивирующий раствор)

В результате дезактивации образца среднеактивной ОИОС-1 по предложенной схеме его суммарная γ -активность снизилась в 1824 раза (таблица 19). Очищенный образец ОИОС-1 по классификации МАГАТЭ может быть отнесён к очень низкоактивным отходам (ОНАО) [244]. Эта категория пригодна для приповерхностного захоронения на объектах с ограниченным регулирующим контролем [245].

Таблица 19 – Удельная активность образца ОИОС-1 на этапах дезактивации и суммарный коэффициент дезактивации

	Удельная активность (Бк/г)			
	^{137}Cs	^{60}Co	^{94}Nb	$\Sigma\gamma$
Исходная	$27 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^3$	$7 \cdot 10^2$	$3,1 \cdot 10^4$
После дезактивации				
Магнитная сепарация	21000	1700	170	$2,3 \cdot 10^4$
Щелочная дезактивация с РФС-М (3 цикла)	127	1500	95	$1,7 \cdot 10^3$
Кислотная дезактивация	6,9	4,1	5,9	17
<i>Суммарный коэффициент дезактивации</i>	<i>3913</i>	<i>756</i>	<i>129</i>	<i>1824</i>

К твердым радиоактивным отходам (ТРО), образованным после кондиционирования образца ОИОС-1 по предложенной схеме, относятся ферроцианидные сорбенты, отработанный катализатор ГТО и частицы отложений, отделенные магнитной сепарацией. Радионуклиды распределены в ТРО следующим образом: ^{137}Cs – на ферроцианидных сорбентах, ^{60}Co – на катализаторе ГТО, ^{60}Co и ^{94}Nb – в магнитных отложениях (рисунок 60).

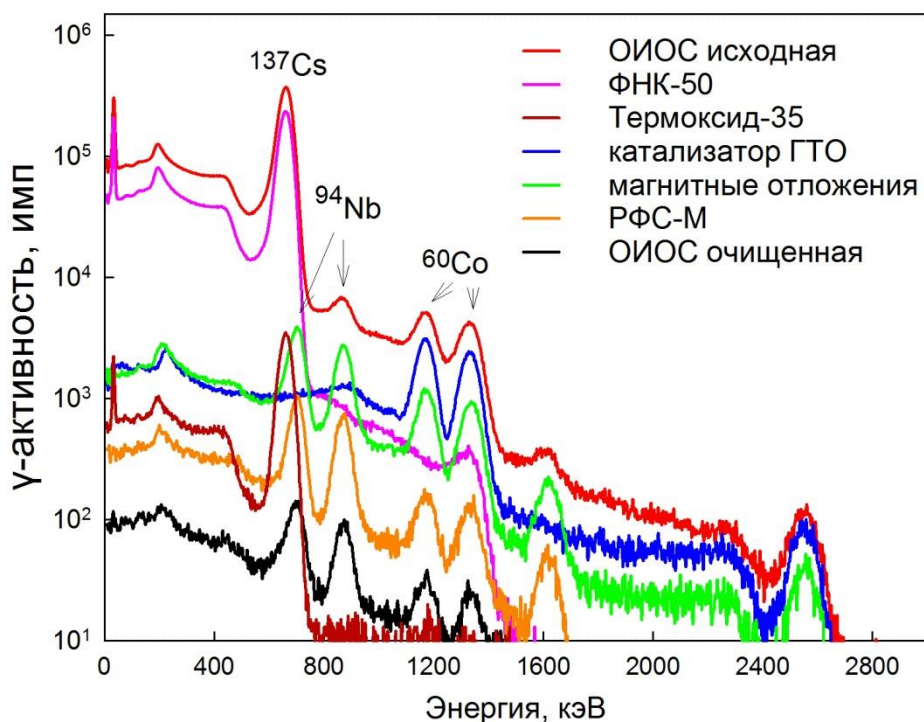


Рисунок 60 – γ -спектры исходного и очищенного образца ОИОС-1 и ТРО, образованных после кондиционирования

Кондиционирование отработанного РФС-М после исчерпания сорбционного ресурса может быть проведено с использованием схемы, предложенной в главе 5, т. е. растворением катионита с последующей переработкой раствора методом ГТО и доочисткой методом селективной сорбции. Нерастворимая неорганическая фракция из РФС-М (синтетический магнетит и магнитные отложения) может быть отнесена к ТРО.

Жидкие нерадиоактивные отходы (очищенные дезактивирующие растворы) могут использоваться повторно после коррекции химического состава.

Коэффициент сокращения РАО при кондиционировании образца ОИОС-1 превысил 2,5. Учитывая, что ресурс сорбентов и катализатора не был исчерпан, можно прогнозировать значительный рост коэффициента при увеличении объёма очищаемых ОИОС. Поскольку для большинства методов, предлагаемых для кондиционирования ОИОС, коэффициент сокращения РАО не превышает единицы, полученный результат в сочетании с высокими коэффициентами дезактивации доказывает перспективность разработанного подхода.

Заключение к главе 6

Разработаны составы растворов для дезактивации стиролдивинилбензолных ОИОС, загрязнённых радионуклидами, локализованными в силикатных и коррозионных отложениях. Силикатные отложения на ОИОС эффективно растворяются при щелочной дезактивации раствором, содержащим 2,25 моль/л, 0,75 моль/л NaOH, с добавлением трилона Б для предотвращения образования осадков гидроксидов. Использование РФС при щелочной дезактивации позволяет сместить ионообменное равновесие и существенно усилить десорбцию радионуклидов цезия со смол при снижении объёма образующихся вторичных ЖРО, при этом использование магнитного композита РФС-М улучшает кинетику дезактивации и облегчает процесс разделения ОИОС и РФС после дезактивации. Для дезактивации ОИОС, загрязнённых отложениями активированных продуктов коррозии, разработан состав кислого раствора, содержащий 2 моль/л NaNO_3 , 0,05 моль/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, и 0,05 моль/л трилона Б. Введение ионов Zn(II) позволяет существенно снизить pH растворов трилона Б и увеличить эффективность дезактивации ОИОС.

Разработана схема кондиционирования ОИОС с использованием указанных составов. При использовании схемы на образце среднеактивных ОИОС коэффициенты дезактивации превысили 10^3 для ^{137}Cs и 10^2 для ^{60}Co и ^{94}Nb . Образованные ЖРО были полностью очищены от радионуклидов кобальта методом ГТО и от радионуклидов цезия селективной сорбцией. Коэффициент сокращения РАО при кондиционировании образца ОИОС превысил 2,5.

ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. International Atomic Energy Agency (IAEA). New Development and improvements in processing of problematic radioactive waste // Tecdoc-1579. 2007. P. 1–49.
2. Савкин А.Е., Карлина О.К. Разработка технологии кондиционирования отработавших ионообменных смол // Радиоактивные отходы. 2018. Т. 1. № 2. С. 54–61.
3. Немытов С.А., Корчагин Е.Ю., Зиннуров Б.С. Обращение с отработанными ионообменными смолами на АЭС ОАО «Концерн Росэнергоатом» // Материалы IVIII Международной выставки и конференции «АтомЭко-2015». 2015. С. 1–15.
4. Avramenko V.A., Voit A. V., Dmitrieva E.E., Dobrzhanskii V.G., Maiorov V.S., Sergienko V.I., Shmatko S.I. Hydrothermal oxidation of Co-EDTA complexes // Dokl. Chem. 2008. Vol. 418. № 1. P. 19–21.
5. Avramenko V.A., Bratskaya S.Y., Voit A. V., Dobrzhanskiy V.G., Egorin A.M., Zadorozhniy P.A., Mayorov V.Y., Sergienko V.I. Implementation of the continuous-flow hydrothermal technology of the treatment of concentrated liquid radioactive wastes at nuclear power plants // Theor. Found. Chem. Eng. 2010. Vol. 44. № 4. P. 592–599.
6. Копылов А.С., Верховский В.И. Спецводоочистка на атомных электростанциях. М.: Высшая школа, 1988. 208 с.
7. Коростелев Д.П. Водный режим и обработка радиоактивных вод атомных электростанций. М.: Энергоатомиздат, 1983. 240 с.
8. International Atomic Energy Agency. Application of ion exchange processes for the treatment of radioactive waste and management of spent ion exchangers // Technical reports series. 2002. № 408. 115 p.
9. Сорокин В.Т., Демин А.В., Прохоров Н.А., Великина С.А., Гатауллин Р.М., Медеяев И.А., Перегудов Н.Н., Шарафутдинов Р.Б. Хранение отработавших ионообменных смол низкого и среднего уровня удельной

- активности в контейнерах типа НЗК без включения в матрицу // Ядерная и радиационная безопасность. 2009. Т. 19. № 4. С. 19–21.
10. Ivanov V.A., Kargov S.I., Gavlina O.T. Selective ion-exchange sorbents for caesium extraction from alkaline radioactive solutions. Review // Condensed Matter and Interphases. Voronezh State University, 2022. Vol. 24. № 3. P. 287–299.
 11. Patent US 5441991. Cesium-specific phenolic ion exchange resin / Jane P.B., Richard M.W. № 07/963,965; заявл. 21.10.1992; опубл. 15.08.1995.
 12. Fiskum S.K., Arm S.T., Edwards M.K., Steele M.J., Thomas K.K. Storage and aging effects on spherical resorcinol-formaldehyde resin ion exchange performance // Richland (United States): Pacific Northwest National Lab. 2007. № Pnnl-16832. P. 1–63.
 13. 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. № 1. С. 34–41.
 14. 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.
 15. Fiskum S.K., Pease L.F., Peterson R.A. Review of ion exchange technologies for cesium removal from caustic tank waste review of ion exchange technologies for cesium removal // Solvent Extr. Ion Exch. 2020. Vol. 38. № 6. P. 573–611.
 16. Hubler T. L., Franz J. A., Shaw W. J., Hogan M. O., Hallen R. T., Brown G. N., Linehan J. C. Structure/function studies of resorcinol-formaldehyde (RF) and phenol-formaldehyde (PF) copolymer ion-exchange resins. Richland (USA): Pacific Northwest National Lab. 1996. № PNNL-11347. P. 1–41.
 17. Favre-Réguillon A., Dunjic B., Lemaire M., Chomel R. Synthesis and evaluation of resorcinol-based ion-exchange resins for the selective removal of cesium // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19. № 1. P. 181–191.
 18. Li T., Cao M., Liang J., Xie X., Du G. Mechanism of base-catalyzed resorcinol-

- formaldehyde and phenol-resorcinol-formaldehyde condensation reactions: A theoretical study // *Polymers*. 2017. Vol. 9. № 9. P. 426.
19. Fiskum S.K., Blanchard D.L., Steele M.J., Thomas K.K., Trangle T., Thorson M.R. Spherical resorcinol-formaldehyde resin testing for cesium removal from hanford tank waste simulant // *Sep. Sci. Technol.* 2006. Vol. 41. № 11. P. 2461–2474.
 20. Miller H.S., Kline G.E. Reactions of cesium in trace amounts with ion-exchange resins // *J. Am. Chem. Soc.* 1951. Vol. 73. № 6. P. 2741–2743.
 21. Kargov S.I., Shelkownikova L.A., Ivanov V.A. The nature of ion exchange selectivity of phenol-formaldehyde sorbents with respect to cesium and rubidium ions // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2012. Vol. 86. P. 860–866.
 22. Samanta S.K., Ramaswamy M., Misra B.M. Studies on cesium uptake by phenolic resins // *Sep. Sci. Technol.* 1992. Vol. 27. № 2. P. 255–267.
 23. Hubler T.L., Franz J.A., Shaw W.J., Bryan S.A., Hallen R.T., Brown G.N., Bray L.A., Linehan J.C. Synthesis, structural characterization, and performance evaluation of resorcinol-formaldehyde (RF) ion-exchange resin. Richland (USA): Pacific Northwest Lab. 1996. № PNL-10744. 81 p.
 24. Wang J., Zhuang S. Removal of cesium ions from aqueous solutions using various separation technologies // *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*. 2019. Vol. 18. № 2. P. 231–269.
 25. Fiskum S.K., Colburn H.A., Rovira A.M., Allred J.R., Smoot M.R., Peterson R.A., Landon M.R., Colosi K.A. Cesium removal from AP-105 Hanford tank waste using spherical resorcinol formaldehyde resin // *Sep. Sci. Technol.* 2019. Vol. 54. № 12. P. 1932–1941.
 26. Burgeson I.E., Deschane J.R., Cook B.J., Blanchard D.L., Weier D.L. Evaluation of elution parameters for cesium ion exchange resins // *Sep. Sci. Technol.* 2006. Vol. 41. № 11. P. 2373–2390.
 27. Smith F.G., Hamm L.L., Aleman S.E., Johnson M.E. Modeling ion-exchange for cesium removal from alkaline radioactive waste solutions // *Sep. Sci. Technol.* 2009. Vol. 44. № 13. P. 2983–3012.

28. Brown G.N., Russell R.L., Peterson R.A. Small-column cesium ion exchange elution testing of spherical resorcinol-formaldehyde. Richland (USA): Pacific Northwest National Lab. 2011. № PNNL-20603. P. 1–196.
29. Delegard C.H., Levitskaia T.G., Fiskum S.K. Evaluations of mechanisms for Pu uptake and retention within spherical resorcinol-formaldehyde resin columns. Richland (USA): Pacific Northwest National Lab. 2016. № PNNL-25810. 83 p.
30. Flach G.P., Kaplan D.I., Nichols R.L., Seitz R.R., Serne R.J. Solid secondary waste data package supporting Hanford Integrated Disposal Facility Performance Assessment. Aiken (USA): Savannah River National Laboratory. 2016. № SRNL-STI-2016-00175. 183 p.
31. International Atomic Energy Agency (IAEA). Treatment of spent ion-exchange resins for storage and disposal // Technical Reports Series. 1985. № 254. 120 p.
32. Wang J., Wan Z. Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry // Prog. Nucl. Energy. 2015. Vol. 78. P. 47–55.
33. Morimoto Y., Okazaki J., Mihara S., Shimojo M., Sasaki T., Numata M., Motoyama M., Teramoto S., Yamazaki K., Taniguchi K., Yamamoto T., Satou Y., Nojiri K., Wada H., Ooura H. Development of spent ion exchange resin processing in nuclear power stations // Proc. Int. Conf. Nucl. Eng. 2011. P. 1943.
34. Junfeng L., Gang Z., Jianlong W. Solidification of low-level-radioactive resins in ASC-zeolite blends // Nucl. Eng. Des. 2005. Vol. 235. № 7. P. 817–820.
35. Li J., Wang J. Advances in cement solidification technology for waste radioactive ion exchange resins: A review // J. Hazard. Mater. 2006. Vol. 135 № 1–3. P. 443–448.
36. Sun Q., Li J., Wang J. Solidification of borate radioactive resins using sulfoaluminate cement blending with zeolite // Nucl. Eng. Des. 2011. Vol. 241. № 12. P. 5308–5315.
37. Plecas I., Dimović S. Influence of natural sorbents on the immobilization of spent ion exchange resins in cement // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2006. Vol. 269. № 1. P. 181–185.
38. Dyer A., Morgan P.D. The immobilisation of anion exchange resins in polymer

- modified cements // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 1999. Vol. 240. № 2. P. 603–611.
39. Abdel Rahman R.O., Ojovan M.I. Toward sustainable cementitious radioactive waste forms: Immobilization of problematic operational wastes // *Sustain*. 2021. Vol. 13. № 21. P. 11992.
40. Naskar M., Chaki T.K., Reddy K.S. Effect of waste plastic as modifier on thermal stability and degradation kinetics of bitumen/waste plastics blend // *Thermochim. Acta*. 2010. Vol. 509. № 1–2. P. 128–134.
41. Ahner S., Kutscher U., Hoelker G. Concept for processing radioactive wastes in NPP with VVER reactors using Balakovskaya NPP as example // *Trans. Am. Nucl. Soc.* 1993. Vol. 67. P. 333-341.
42. Савкин А.Е., Осташкина Е.Е., Павлова Г.Ю., Карлина О.К. Опытная переработка отработавших ионообменных смол // *Вопросы атомной науки и техники. серия материаловедение и новые материалы*. 2016. Т. 3. № 86. С. 40–49.
43. Moriyama N., Dojiri S., Emura S., Sugo T., Machi S. Incorporation of radioactive spent ion exchange resins in plastics // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1975. Vol. 12. № 6. P. 362–369.
44. Fan X., Lin M., Li H., Tan J., Chang Y., Liu L. Study on the immobilization of spent resins with polyester // *Atomic Energy Sci. Technol.* 1994. Vol. 28. № 4. P. 348–355.
45. Luca V., Bianchi H.L., Manzini A.C. Cation immobilization in pyrolyzed simulated spent ion exchange resins // *J. Nucl. Mater.* 2012. Vol. 424. № 1–3. P. 1–11.
46. Braehler G., Slametschka R. Pyrolysis of spent ion exchange resins-12210 // *Proc. WM2012 Conference. Phoenix (USA)*. 2012. P. 1–7.
47. Kinoshita K., Hirata M., Yahata T. Treatment of ion-exchange resins by fluidized bed incinerator equipped with copper oxide catalyst: fundamental studies // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1991. Vol. 28. № 3. P. 228–238.
48. Chun U.K., Choi K., Yang K.H., Park J.K., Song M.J. Waste minimization

- pretreatment via pyrolysis and oxidative pyrolysis of organic ion exchange resin // *Waste Manag.* 1998. Vol. 18. № 3. P. 183–196.
49. Matsuda M., Funabashi K., Yusa H., Kikuchi M. Influence of functional sulfonic acid group on pyrolysis characteristics for cation exchange resin // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1987. Vol. 24. № 2. P. 124–128.
 50. Antonetti P., Claire Y., Massit H., Lessart P., Pham Van Cang C., Perichaud A. Pyrolysis of cobalt and caesium doped cationic ion-exchange resin // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2000. Vol. 55. № 1. P. 81–92.
 51. Bibler N.E., Orebaugh E.G. Iron-catalyzed dissolution of polystyrenesulfonate cation-exchange resin in hydrogen peroxide // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1976. Vol. 15. № 2. P. 136–138.
 52. Zahorodna M., Bogoczek R., Oliveros E., Braun A.M. Application of the Fenton process to the dissolution and mineralization of ion exchange resins // *Catal. Today.* 2007. Vol. 129. № 1–2. P. 200–206.
 53. Hafeez M.A., Singh B.K., Yang S.H., Kim J., Kim B., Shin Y., Um W. Recent advances in Fenton-like treatment of radioactive ion exchange resins // *Chem. Eng. J. Adv.* 2023. Vol. 14. P. 100461.
 54. Meng X., Wang J., Xu L. Degradation of the mixed nuclear-grade cationic and anionic exchange resins using $\text{Fe}^{2+}/\text{H}^+$ homogeneous Fenton oxidation // *Environ. Res.* 2022. Vol. 212. P. 113400.
 55. Kubota M. Decomposition of a cation exchange resin with hydrogen peroxide // *J. Radioanal. Chem.* 1983. Vol. 78. № 2. P. 295–305.
 56. Zahorodna M., Oliveros E., Wörner M., Bogoczek R., Braun A.M. Dissolution and mineralization of ion exchange resins: Differentiation between heterogeneous and homogeneous (photo-)Fenton processes // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2008. Vol. 7. № 12. P. 1480–1492.
 57. Jian X., Wu T., Yun G. A study of wet catalytic oxidation of radioactive spent ion exchange resin by hydrogen peroxide // *Nucl. Saf.* 1996. Vol. 37. № 2. P. 149–157.
 58. Gomez E., Rani D.A., Cheeseman C.R., Deegan D., Wise M., Boccaccini A.R.

- Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 161. № 2–3. P. 614–626.
59. Heberlein J., Murphy A.B. Thermal plasma waste treatment // *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2008. Vol. 41. № 5. P. 053001.
60. Nezu A., Morishima T., Watanabe T. Thermal plasma treatment of waste ion-exchange resins doped with metals // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 435. № 1–2. P. 335–339.
61. Sikarwar V.S., Hrabovský M., Van Oost G., Pohořelý M., Jeremiáš M. Progress in waste utilization via thermal plasma // *Progress in Energy and Combustion Science*. 2020. Vol. 81. P. 100873.
62. Singh G.S., Banerjee D., Srinivas C. Ag(II)-mediated electrochemical oxidation technique for organic radioactive waste treatment and analytical applications // *SN Appl. Sci.* 2020. Vol. 2. № 12. P. 2149.
63. Prabhakaran D., Kannadasan T., Ahmed Basha C. Treatability of resin effluents by electrochemical oxidation using batch recirculation reactor // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 6. № 3. P. 491–498.
64. Leybros A., Ruiz J.C., D'Halluin T., Ferreri E., Grandjean A. Treatment of spent ion exchange resins: Comparison between hydrothermal and acid leaching processes // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. Vol. 8. № 4. P. 103873.
65. Balashevskaya Y. V., Rybalka V.B., Gerliga V.A. Promising methods of spent ion-exchange resins treatment // *Int. J. Energy a Clean Environ.* 2012. Vol. 13. № 1–4. P. 27–37.
66. Балашевская Ю.В., Ганжа Д.Д., Рыбалка Д.Д. Оценка влияния состава дезраствора на эффективность дезактивации отработавших ионообменных смол // *Вопросы химии и химической технологии*. 2013. № 1. С. 146–150.
67. Гавриш В.М., Черникова Н.П., Иванец В.Г. Обзор вариантов переработки отработанных ионообменных смол // *Ядерна та радіаційна безпека*. 2010. № 1. С. 25–28.
68. Korchagin Y.P., Aref'ev E.K., Korchagin E.Y. Improvement of technology for treatment of spent radioactive ion-exchange resins at nuclear power stations //

- Therm. Eng. 2010. Vol. 57. № 7. P. 593–597.
69. Балашевская Ю.В., Герлига В.А., Власенко Н.И., Бакулин О.Ю. Дезактивация отработанных ионообменных смол в ультразвуковом поле // Ядерна та радіаційна безпека. 2011. Т. 3. № 51. С. 56–58.
 70. Chi L., Semmler J. Electrochemical regeneration of spent ion exchange resin // Proc. Nuclear Plant Chemistry Conference (NPC2010). 2010. P. 1–9.
 71. Tokar E., Matskevich A., Egorin A. Electro-decontamination of spent ion exchange resins contaminated with iron oxide deposits under dynamic conditions // Sustain. 2021. Vol. 13. № 9. P. 4756.
 72. Lin C.C. A review of corrosion product transport and radiation field buildup in boiling water reactors // Prog. Nucl. Energy. 2009. Vol. 51. № 2. P. 207–224.
 73. Sawicki J.A. Analyses of fuel crud and coolant-borne corrosion products in normal water chemistry BWRs // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 419. № 1–3. P. 85–96.
 74. Крицкий В. Г., Родионов Ю. А., Березина И. Г., Гаврилов А.В. Особенности массопереноса и формирования отложений в активной зоне АЭС в ВВЭР без высокотемпературных фильтров // материалы 8-й международной научно-технической конференции "Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР". Подольск, 2013. С. 1–20.
 75. Jones N.A. Towards an improved understanding of PWR coolant chemistry. Manchester (UK): The University of Manchester. 2019. 250 p.
 76. Chaturvedi S., Dave P.N. Removal of iron for safe drinking water // Desalination. 2012. Vol. 303. P. 1–11.
 77. Becker F.L., Rodríguez D., Schwab M. Magnetic removal of cobalt from waste water by ferrite co-precipitation // Procedia Mater. Sci. 2012. Vol. 1. P. 644–650.
 78. Oelze M., von Blanckenburg F., Bouchez J., Hoellen D., Dietzel M. The effect of Al on Si isotope fractionation investigated by silica precipitation experiments // Chem. Geol. 2015. Vol. 397. P. 94–105.
 79. Hingston F.J., Raupach M. The reaction between monosilicic acid and aluminium hydroxide: I. kinetics of adsorption of silicic acid by aluminium hydroxide // Aust.

- J. Soil Res. 1967. Vol. 5. № 2. P. 295–309.
80. Ritcey G.M. Silica fouling in ion exchange, carbon-in-pulp and solvent extraction circuits // Can. Metall. 1986. Vol. 25. № 1. P. 31–43.
81. Peter B., Resintech M. Behavior of silica in ion exchange and other systems // Int. Water Conf. 60th Annu. Meet. 1999. P. 1–10.
82. Yeon J.W., Choi I.K., Park K.K., Kwon H.M., Song K. Chemical analysis of fuel crud obtained from Korean nuclear power plants // J. Nucl. Mater. 2010. Vol. 404. № 2. P. 160–164.
83. Vaidotas A. Waste Inventory for Near Surface Repository (NSR) - 13482 // Proc. Waste Management Conference WM2013: International collaboration and continuous improvemen. Phoenix, AZ, USA, 2013. P. 24-28
84. Kikuchi M., Sugimoto Y., Yusa H., Ebara K., Takeshima M. Development of a laundry waste treatment system // Nucl. Eng. Des. 1977. Vol. 44. № 3. P. 413–420.
85. Fujii S., Murakami R. Smart particles as foam and liquid marble stabilizers // KONA Powder Part. J. 2008. Vol. 26. P. 153–166.
86. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия. 1970. 416 с.
87. Маргулова Т.Х. Применение комплексонов в теплоэнергетике. М.: Энергоатомиздат. 1986. 280 с.
88. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 546 с.
89. Терешин Г.С., Танашев И.В. Производство растворимости этилендиаминтетрауксусной кислоты // Журн. неорг. химии. 1961. Т. 16. № 5. С. 523–526.
90. Karhu J., Harju L., Ivaska A. Determination of the solubility products of nitrilotriacetic acid, ethylenediaminetetraacetic acid and diethylenetriaminepentaacetic acid // Anal. Chim. Acta. 1999. Vol. 380. № 1. P. 105–111.
91. Anderegg G. Komplexe XL. Die Protonierungskonstanten einiger Komplexe

- in verschiedenen wässrigen Salzmedien (NaClO_4 , $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$, KNO_3) // *Helv. Chim. Acta*. 1967. Vol. 50. № 8. P. 2333–2340.
92. Beck M. T. Critical evaluation of equilibrium constants in solution. Stability constants of metal complexes // *Pure Appl. Chem*. 1977. Vol. 49. № 1. P. 127–136.
93. Школьникова Л.М. Структура аминополикарбоновых и аминополифосфоновых комплексов. Роль водородных связей // *Проблемы кристаллохимии*. М.: Наука. 1986. С. 32–87.
94. Nuttall R.H., Stalker D.M. A Raman spectroscopic study of the mono- and di-protonated ethylenediaminetetra-acetate ions // *J. Chem. Soc. Dalt. Trans*. 1977. № 19. P. 1884–1887.
95. Hagen R., Warren J.P., Hunter D.H., Roberts J.D. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Nitrogen-15 and Carbon-13 spectra of complexes of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) with closed-shell metal ions // *J. Am. Chem. Soc*. 1973. Vol. 95. № 17. P. 5712–5716.
96. Nuttall R.H., Stalker D.M. Structure and bonding in the metal complexes of ethylenediaminetetra-acetic acid // *Talanta*. 1977. Vol. 24. № 6. P. 355–360.
97. Bürgisser C.S., Stone A.T. Determination of EDTA, NTA, and other amino carboxylic acids and their Co(II) and Co(III) complexes by capillary electrophoresis // *Environ. Sci. Technol*. 1997. Vol. 31. № 9. P. 2656–2664.
98. Порай-Кошиц М.А. Стереохимия комплексов металлов на основе этилендиаминтетрауксусной кислоты и ее диаминных аналогов // *Коорд. химия*. 1984. Т. 10. № 6. С. 725–772.
99. Smith R.M., Martell A.E. Critical stability constants // *Critical Stability Constants*. Boston, MA: Springer US. 1989. 643 p.
100. 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.
101. Förch H., Oliver T., Hertle W. Chemical cleaning of PWR steam generators with a low temperature process // *Nucl. Eng. Des*. 1994. Vol. 147. № 1. P. 115–118.
102. Rufus A.L., Sathyaseelan V.S., Srinivasan M.P., Kumar P.S., Veena S.N.,

- Velmurugan S., Narasimhan S. V. Chemistry aspects pertaining to the application of steam generator chemical cleaning formulation based on ethylene diamine tetra acetic acid // *Prog. Nucl. Energy*. 2001. Vol. 39. № 3–4. P. 285–303.
103. Fujiwara K., Kawamura H., Kanbe H., Hirano H., Takiguchi H., Yoshino K., Yamamoto S., Shibata T., Ishigure K. Applicability of chemical cleaning process to steam generator secondary side // *J. Nucl. Sci. Technol.* 2006. Vol. 43. № 11. P. 1344–1358.
104. Milyutin V. V., Gelis V.M., Ershov B.G., Seliverstov A.F. Effect of complexing agents and surfactants on coprecipitation of cesium radionuclides with nickel ferrocyanide // *Radiochemistry*. 2008. Vol. 50. P. 67–69.
105. Semenischev V.S., Voronina A. V., Bykov A.A. The study of sorption of caesium radionuclides by “Т-55” ferrocyanide sorbent from various types of liquid radioactive wastes // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2013. Vol. 295. № 3. P. 1753–1757.
106. Сергиенко В.И., Авраменко В.А., Голуб А.В., Добржанский В.Г. Гидротермальная переработка кубовых остатков АЭС // *Вологдинские чтения*. 2008. С. 76–78.
107. Lokshin E.P., Ivanenko V.I., Korneikov R.I. Cobalt(II) cation extraction from solutions containing ethylenediaminetetraacetate and oxalate ions // *At. Energy*. 2011. Vol. 110. № 5. P. 347–351.
108. Патент РФ 2497213. Способ извлечения радионуклида ^{60}Co из жидких радиоактивных отходов АЭС / Кулюхин С.А., Коновалова М.П., Румер И.А., Красавина Е.П., Мизина Л.В. № 2012116588/07; заявл. 24.04.2012; опубл. 27.10.2013, Бюл. № 30.
109. Патент РФ 2608968. Способ переработки жидких радиоактивных отходов / Ремез В.П., Ремез Е.П., Ремез М.П. № 2016108553; заявл. 09.03.2016; опубл. 30.01.2017, Бюл. № 4.
110. Soliman M.A., Rashad G.M., Mahmoud M.R. Kinetics of ion flotation of Co(II)-EDTA complexes from aqueous solutions // *Radiochim. Acta*. 2015. Vol. 103. № 9. P. 643–652.

111. Dyer A., Pillinger M., Harjula R., Amin S. Sorption characteristics of radionuclides on synthetic birnessite-type layered manganese oxides // *J. Mater. Chem.* 2000. Vol. 10. № 8. P. 1867–1874.
112. Zachara J.M., Smith S.C., Kuzel L.S. Adsorption and dissociation of Co-EDTA complexes in iron oxide-containing subsurface sands // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1995. Vol. 59. № 23. P. 4825–4844.
113. Marrero T.W., Manahan S.E., Morris J.S. Removal of cobalt- and mercury-EDTA chelates from aqueous solutions with a macroporous char // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2002. Vol. 254. № 1. P. 193–200.
114. Rigali M.J., Brady P. V., Moore R.C. Radionuclide removal by apatite // *Am. Mineral.* 2016. Vol. 101. № 12. P. 2611–2619.
115. Du J., Zhang B., Li J., Lai B.. Decontamination of heavy metal complexes by advanced oxidation processes: A review // *Chinese Chem. Lett.* 2020. Vol. 31. № 10. P. 2575–2582.
116. Huang C.P., Dong C., Tang Z. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment // *Waste Manag.* 1993. Vol. 13. № 5–7. P. 361–377.
117. Baxendale J.H., Wilson J.A. The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities // *Trans. Faraday Soc.* 1957. Vol. 53. P. 344–356.
118. Alfano O.M., Brandi R.J., Cassano A.E. Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation // *Chem. Eng. J.* 2001. Vol. 82. № 1–3. P. 209–218.
119. Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery // *Catal. Today.* 1999. Vol. 53. № 1. P. 51–59.
120. Legrini O., Oliveros E., Braun A.M. Photochemical processes for water treatment // *Chem. Rev.* 1993. Vol. 93. № 2. P. 671–698.
121. Rekab K., Lepeytre C., Goettmann F., Dunand M., Guillard C., Herrmann J.M. Degradation of a cobalt(II)–EDTA complex by photocatalysis and H₂O₂/UV-C. Application to nuclear wastes containing ⁶⁰Co // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015.

- Vol. 303. № 1. P. 131–137.
122. Seliverstov A.F., Lagunova Y.O., Milyutin V. V., Ershov B.G. Recovery of ^{60}Co from EDTA-containing aqueous solutions // *Radiochemistry*. 2013. Vol. 55. № 4. P. 388–391.
 123. Лагунова Ю.О., Селиверстов А.Ф., Якимова Е.Е. Фотохимическая и фотоокислительная деструкция ЭДТА в сточных водах радиохимических производств, содержащих ^{60}Co // *Вестник МИТХТ*. 2007. Т. 2. № 5. С. 62–65.
 124. Herrmann J.M. Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants // *Catal. Today*. 1999. Vol. 53 № 1. P. 115–129.
 125. Dhananjeyan M.R., Annappoorani R., Lakshmi S., Renganathan R. An investigation on TiO_2 -assisted photo-oxidation of thymine // *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 1996. Vol. 96. № 1–3. P. 187–191.
 126. Kim K.R., Lee S.H., Paek S.W., Chung H., Yoo J.H. Adsorption of cobalt(II) ion by titanium-based oxides in high temperature water // *Korean J. Chem. Eng.* 1999. Vol. 16. № 1. P. 34–39.
 127. Lyczko M., Wiaderek B., Bilewicz A. Separation of radionuclides from spent decontamination fluids via adsorption onto titanium dioxide nanotubes after photocatalytic degradation // *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10. № 8. P. 1–9.
 128. Sheha R.R., Harb A.H., Elsayed I.E.T., Someda H.H. Removal of ethylenediaminetetraacetic acid and its cobalt complex by layered double hydroxide/titanium dioxide from aqueous solution // *Desalin. Water Treat.* 2016. Vol. 57. № 35. P. 16466–16472.
 129. Ikehata K., El-Din M.G. Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: A review // *Ozone: Science and Engineering*. 2004. Vol. 26. № 4. P. 327–343.
 130. Gilbert E., Hoffmann-Glewe S. Ozonation of ethylenediaminetetraacetic acid (edta) in aqueous solution, influence of pH value and metal ions // *Water Res.* 1990. Vol. 24. № 1. P. 39–44.

131. Von Gunten U. Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation // *Water Research*. 2003. Vol. 37. № 7. P. 1443–1467.
132. Muñoz F., Von Sonntag C. The reactions of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution // *J. Chem. Soc.* 2000. № 10. P. 2029–2033.
133. Seliverstov A.F., Lagunova Y.O., Ershov B.G., Gelis V.M., Basiev A.G. Recovery of radioactive cobalt from aqueous EDTA solutions using concentrated ozone // *Radiochemistry*. 2009. Vol. 51. № 3. P. 326–328.
134. Panich N.M., Ershov B.G., Seliverstov A.F., Basiev A.G. Ozone solubility in concentrated aqueous solutions of salts // *Russ. J. Appl. Chem.* 2007. Vol. 80. № 11. P. 1812–1815.
135. Ershov B.G., Panich N.M., Seliverstov A.F., Belyaeva M.P. Ozone decomposition in concentrated aqueous solutions of salts // *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. Vol. 81. № 4. P. 723–725.
136. Glaze W.H., Kang J.W., Chapin D.H. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation // *Ozone Sci. Eng.* 1987. Vol. 9. № 4. P. 335–352.
137. Aoudj S., Khelifa A., Zemmouri H., Hamadas I., Yatoui S., Zabchi N., Drouiche N. Degradation of EDTA in H₂O₂ - containing wastewater by photo-electrochemical peroxidation // *Chemosphere*. 2018. Vol. 208. P. 984–990.
138. Wang J., Wang X., Li G., Guo P., Luo Z. Degradation of EDTA in aqueous solution by using ozonolysis and ozonolysis combined with sonolysis // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 176. № 1–3. P. 333–338.
139. Parizot L., Chave T., Galvez M.E., Dutilleul H., Da Costa P., Nikitenko S.I. Sonocatalytic oxidation of EDTA in aqueous solutions over noble metal-free Co₃O₄/TiO₂ catalyst // *Appl. Catal. B Environ.* 2019. Vol. 241. P. 570–577.
140. Wang T., Cao Y., Qu G., Sun Q., Xia T., Guo X., Jia H., Zhu L. Novel Cu(II)-EDTA decomplexation by discharge plasma oxidation and coupled Cu removal by alkaline precipitation: underneath mechanisms // *Environ. Sci. Technol.* 2018. Vol. 52. № 14. P. 7884–7891.

141. Sashkina K.A., Polukhin A. V., Labko V.S., Ayupov A.B., Lysikov A.I., Parkhomchuk E. V.: Fe-silicalites as heterogeneous Fenton-type catalysts for radiocobalt removal from EDTA chelates // *Appl. Catal. B Environ.* 2016. Vol. 185. P. 353–361.
142. Martell A.E., Motekaitis R.J., Fried A.R., Wilson J.S., MacMillan D.T. Thermal decomposition of EDTA, NTA, and nitrilotrimethylenephosphonic Acid in aqueous solution // *Can. J. Chem.* 1975. Vol. 53. № 22. P. 3471–3476.
143. Motekaitis R.J., Hayes D., Martell A.E., Frenier W.W. Hydrolysis and ammonolysis of EDTA in aqueous solution // *Can. J. Chem.* 1979. Vol. 57. № 9. P. 1018–1024.
144. Motekaitis R.J., Cox III X.B., Taylor, P., Martell A.E., Miles B., Tvedt Jr T.J. Thermal degradation of EDTA chelates in aqueous solution // *Can. J. Chem.* 1982. Vol. 60. P. 1207–1213.
145. Boles J.S., Ritchie K., Crerar D.A. Reducing the potential for migration of radioactive waste: Aqueous thermal degradation of the chelating agent disodium edta // *Nucl. Chem. Waste Manag.* 1987. Vol. 7. № 2. P. 89–93.
146. Motekaitis R.J., Martell A.E., Hayes D., Frenier W.W. The iron(III)-catalyzed oxidation of EDTA in aqueous solution // *Can. J. Chem.* 1980. Vol. 58, № 19. P. 1999–2005.
147. Garnov A.Y., Gogolev A. V., Shilov V.P., Astafurova L.N., Krot N.N. Catalytic decomposition of organic anions in alkaline radioactive waste: IV. Oxidation of glycolate with persulfate in the presence of Ru(III) // *Radiochemistry.* 2006. Vol. 48. № 2. P. 133–135.
148. Shilov V.P., Bessonov A.A., Garnov A.Y., Gelis A.V. Investigation on application of homogeneous and heterogeneous catalysis for alkaline waste treatment. Richland (USA): Pacific Northwest National Lab. 1997. № PNNL-11623. 64 p.
149. Yoshimura M., Byrappa K. Hydrothermal processing of materials: Past, present and future // *Journal of Materials Science.* 2008. Vol. 43. № 7. P. 2085–2103.
150. Morey G.W., Niggli P. The hydrothermal formation of silicates, A review // *J. Am. Chem. Soc.* 1913. Vol. 35. № 9. P. 1086–1130.

151. Byrappa K., Yoshimura M. Handbook of Hydrothermal Technology // Handbook of Hydrothermal Technology. 2013. P. 1–79.
152. Byrappa K., Keerthiraj N., Byrappa S.M. Hydrothermal growth of crystals – design and processing // Handbook of Crystal Growth. 2015. Vol. 2. P. 535–575.
153. Zhang S., Zhang Z., Zhao R., Gu J., Liu J., Örmeci B., Zhang J. A Review of challenges and recent progress in supercritical water oxidation of wastewater // Chem. Eng. Com. 2017. Vol. 204. № 2. P. 265–282.
154. Yang J., Wang S., Wang J., Wang J., Zhang B., Liu L., Liu W., Li Y., Xu D. Erosion-corrosion behavior of Nickel based alloys in supercritical water oxidation environment // J. Supercrit. Fluids. 2022. Vol. 187. P. 105630.
155. Qian L., Wang S., Xu D., Guo Y., Tang X., Wang L. Treatment of municipal sewage sludge in supercritical water: A review // Water Research. 2016. Vol. 89. P. 118–131.
156. Thomason T.B., Modell M. Supercritical water destruction of aqueous wastes // Hazard. Waste. 1984. Vol. 1. № 4. P. 453–467.
157. M.Modell. Processing methods for the oxidation of organics in supercritical water // En. 1982. Vol. 147946. № 4338199. P. 2–6.
158. Worl L.A., Buelow S.J., Harradine D.M., Lanning R., Padilla D.D., Roberts J.H., Shao X. Hydrothermal oxidation of radioactive combustible waste // Waste Management. 2000. Vol. 20. № 5–6. P. 417–423.
159. Chen Z., Tong K., Xu F., Xue M., Chen H., Chen Q., Wang D., Xu Y. Development of supercritical water oxidation technology for application to hazardous waste treatment: An extreme case study // J. Environ. Chem. Eng. 2021. Vol. 9. № 4. P. 105296.
160. Vadillo V., Sánchez-Oneto J., Portela J.R., Martínez De La Ossa E.J. Problems in supercritical water oxidation process and proposed solutions // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2013. Vol. 52. № 23. P. 7617–7629.
161. Zhang D., Niu Q., Ma L., Derese S., Verliefde A., Ronsse F. Complete oxidation of organic waste under mild supercritical water oxidation by combining effluent recirculation and membrane filtration // Sci. Total Environ. 2020. Vol. 736. P.

- 139731.
162. He W., Li G., Kong L., Wang H., Huang J., Xu J. Application of hydrothermal reaction in resource recovery of organic wastes // *Resources, Conservation and Recycling*. 2008. Vol. 52. № 5. P. 691–699.
 163. Hii K., Baroutian S., Parthasarathy R., Gapes D.J., Eshtiaghi N. A review of wet air oxidation and thermal hydrolysis technologies in sludge treatment // *Bioresour. Technol.* 2014. Vol. 155. P. 289–299.
 164. Han Y., Zhuo Y., Peng D., Yao Q., Li H., Qu Q. Influence of thermal hydrolysis pretreatment on organic transformation characteristics of high solid anaerobic digestion // *Bioresour. Technol.* 2017. Vol. 244. P. 836–843.
 165. Dutta N., Giduthuri A.T., Usman Khan M., Garrison R., Ahring B.K. Improved valorization of sewage sludge in the circular economy by anaerobic digestion: Impact of an innovative pretreatment technology // *Waste Manag.* 2022. Vol. 154. P. 105–112.
 166. Zhou M., Han Y., Zhuo Y., Dai Y., Yu F., Feng H., Peng D. Effect of thermal hydrolyzed sludge filtrate as an external carbon source on biological nutrient removal performance of A2/O system // *J. Environ. Manage.* 2023. Vol. 332. P. 117425.
 167. Toutian V., Barjenbruch M., Unger T., Loderer C., Remy C. Effect of temperature on biogas yield increase and formation of refractory COD during thermal hydrolysis of waste activated sludge // *Water Res.* 2020. Vol. 171. P. 115383.
 168. Bhargava S.K., Tardio J., Prasad J., Föger K., Akolekar D.B., Grocott S.C. Wet oxidation and catalytic wet oxidation // *Ind. and Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45. № 4. P. 1221–1258.
 169. Yousefifar A., Baroutian S., Farid M.M., Gapes D.J., Young B.R. Fundamental mechanisms and reactions in non-catalytic subcritical hydrothermal processes: A review // *Water Res.* 2017. Vol. 123. P. 607–622.
 170. Luck F. Wet air oxidation: Past, present and future // *Catal. Today.* 1999. Vol. 53. № 1. P. 81–91.
 171. Li D., Wang D., Jiang Z. Catalytic wet air oxidation of sewage sludge: a review //

- Curr. Organocatalysis. 2020. Vol. 7. № 3. P. 199–211.
172. Thummar R., Limbasiya N., Upadhyay A. Wet air oxidation process for sludge treatment (ZIMPRO Process) // Int. J. Adv. Res. Eng. Sci. Manag. 2015. Vol. 3. № 4. P. 1–6.
173. Kolaczowski S.T., Plucinski P., Beltran F.J., Rivas F.J., McLurgh D.B. Wet air oxidation: A review of process technologies and aspects in reactor design // Chem. Eng. J. 1999. Vol. 73. № 2. P. 143–160.
174. Li L., Chen P., Gloyna E.F. Generalized kinetic model for wet oxidation of organic compounds // AIChE J. 1991. Vol. 37. № 11. P. 1687–1697.
175. Debellefontaine H., Chakchouk M., Foussard J.N., Tissot D., Striolo P. Treatment of organic aqueous wastes: Wet air oxidation and wet peroxide oxidation // Environ. Pollut. 1996. Vol. 92. № 2. P. 155–164.
176. Márquez J.J.R., Levchuk I., Sillanpää M. Application of catalytic wet peroxide oxidation for industrial and urban wastewater treatment: A review // Catalysts. 2018. Vol. 8. № 12. P. 673.
177. Okawa K., Suzuki K., Takeshita T., Nakano K. Degradation of chemical substances using wet peroxide oxidation under mild conditions // J. Haz. Materials. 2005. Vol. 127. № 1–3. P. 68–72.
178. Kim K., Son S.H., Kim K., Han J.H., Do Han K., Do S. H.: Treatment of radioactive ion exchange resins by super- and sub-critical water oxidation (SCWO) // Nucl. Eng. and Design. 2010. V. 240. № 10. P. 3654–3659.
179. Huang Y.J., Paul Wang H., Li C.T., Chien Y.C. Minimization of cobalt nuclide emissions in supercritical water oxidation of spent resin // Chemosphere. 2000. Vol. 40. № 4. P. 347–349.
180. Leybros A., Roubaud A., Guichardon P., Boutin O. Supercritical water oxidation of ion exchange resins: Degradation mechanisms // Process Saf. Environ. Prot. 2010. Vol. 88. № 3. P. 213–222.
181. Kobayashi Y., Matsuzuru H., Akatsu J., Moriyama N. Short Note: Acid digestion of radioactive combustible wastes: use of hydrogen peroxide for acid digestion of ion exchange resins // J. Nucl. Sci. Technol. 1980. Vol. 17. № 11. P. 865–868.

182. Avramenko V., Dobrzhansky V., Marinin D., Sergienko V., Shmatko S. Novel Technology for hydrothermal treatment of NPP evaporator concentrates //Proc. 11th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management, New York (USA). 2007. P. 1141–1146.
183. Avramenko V.A., Voit A. V., Golub A. V., Dobrzhanskii V.G., Egorin A.S., Maiorov V.S., Sergienko V.I., Shmatko S.I., Korchagin, Y.P. Hydrothermal reprocessing of liquid radwastes from nuclear power plants // At. Energy. 2008. Vol. 105. № 2. P. 150–154.
184. Avramenko V.A., Bratskaya S.Y., Karpov P.A., Mayorov V.Y., Mironenko A.Y., Palamarchuk M.S., Sergienko V.I. Macroporous catalysts for liquid-phase oxidation on the basis of manganese oxides containing gold nanoparticles // Dokl. Phys. Chem. 2010. Vol. 435. № 2. P. 193–197.
185. Avramenko V., Mayorov V., Marinin D., Mironenko A., Palamarchuk M., Sergienko V. Macroporous catalysts for hydrothermal oxidation of metallorganic complexes at liquid radioactive waste treatment // Proc. ASME 2010 13th International Conference on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management. 2010. P. 183–187.
186. Papynov E.K., Mayorov V.Y., Palamarchuk M.S., Bratskaya S.Y., Avramenko V.A. Sol–gel synthesis of porous inorganic materials using “core–shell” latex particles as templates // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2013. Vol. 68. № 3. P. 374–386.
187. Патент РФ 2573826. Способ дезактивации отработанных ионообменных смол, загрязнённых радионуклидами / Паламарчук М.С., Тутов М.В., Авраменко В.А., Сергиенко В.И., Шматко С.И. № 2014138632/07; заявл. 24.09.2014; опубл. 27.01.16, Бюл. № 3.
188. Kolthoff I., Sandell E., Meehan E., Bruckenstein S. Quantitative chemical analysis. New York: Macmillan. 1969. P. 1862-1867.
189. Bratskaya S., Golikov A., Lutsenko T., Nesterova O., Dudarchik V. Charge characteristics of humic and fulvic acids: Comparative analysis by colloid titration and potentiometric titration with continuous pK-distribution function model // Chemosphere. 2008. Vol. 73. № 4. P. 557–563.

190. Bisutti I., Hilke I., Raessler M. Determination of total organic carbon - An overview of current methods // *Trends Anal. Chem.* 2004. Vol. 23. № 10–11. P. 716–726.
191. Moore W.A., Kroner R.C., Ruchhoft C.C. Dichromate reflux method for determination of oxygen consumed // *Anal. Chem.* 1949. Vol. 21. № 8. P. 953–957.
192. Weber B., Chavez A., Morales-Mejia J., Eichenauer S., Stadlbauer E.A., Almanza R. Wet air oxidation of resorcinol as a model treatment for refractory organics in wastewaters from the wood processing industry // *J. Environ. Manage.* 2015. Vol. 161. P. 137–143.
193. Dedkov Y.M., Elizarova O. V., Kel'ina S.Y. Dichromate method for the determination of chemical oxygen demand // *J. Anal. Chem.* 2000. Vol. 55. № 8. P. 777–781.
194. Quintana J.B., Reemtsma T. Rapid and sensitive determination of ethylenediaminetetraacetic acid and diethylenetriaminepentaacetic acid in water samples by ion-pair reversed-phase liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry // *J. Chromatogr. A.* 2007. Vol. 1145. № 1–2. P. 110–117.
195. Chen Z.L., Jin X.Y., Gan L. Identification of Fe-polycarboxylic complexes by electrospray ionization mass spectrometry and reduction of interferences by ion chromatography/inductively coupled plasma mass spectrometry with an octopole reaction system // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2010. Vol. 24. № 20. P. 2993–2998.
196. Cartwright A.J., May C.C., Worsfold P.J., Keith-Roach M.J.: Characterisation of thorium-ethylenediaminetetraacetic acid and thorium-nitrilotriacetic acid species by electrospray ionisation-mass spectrometry // *Anal. Chim. Acta.* 2007. Vol. 590. № 1. P. 125–131.
197. 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 // *J. Hazard. Mater.* 2021. Vol. 416. P. 125880.

198. Rokhina E. V., Virkutyte J. Environmental application of catalytic processes: Heterogeneous liquid phase oxidation of phenol with hydrogen peroxide // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2011. Vol. 41. № 2. P. 125–167.
199. Gosu V., Dhakar A., Sikarwar P., Kumar U.A., Subbaramaiah V., Zhang T.C. Wet peroxidation of resorcinol catalyzed by copper impregnated granular activated carbon // *J. Environ. Manage.* 2018. Vol. 223. P. 825–833.
200. Imamura S. Catalytic and noncatalytic wet oxidation // *Industrial and Engineering Chemistry Research.* 1999. Vol. 38. № 5. P. 1743–1753.
201. Blanco S.E., Almandoz M.C., Ferretti F.H. Determination of the overlapping pKa values of resorcinol using UV-visible spectroscopy and DFT methods // *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2005. Vol. 61. № 1–2. P. 93–102.
202. Serjeant E.P., Dempsey B. Ionisation constants of organic acids in aqueous solution // *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).* 1979. Vol. 23. 26 p.
203. Lin C.C., Smith F.R., Ichikawa N., Baba T., Itow M. Decomposition of hydrogen peroxide in aqueous solutions at elevated temperatures // *Int. J. Chem. Kinet.* 1991. Vol. 23. № 11. P. 971–987.
204. Shang M., Noël T., Su Y., Hessel V. Kinetic study of hydrogen peroxide decomposition at high temperatures and concentrations in two capillary microreactors // *AIChE J.* 2017. Vol. 63. № 2. P. 689–697.
205. De Asim K., Chaudhuri B., Bhattacharjee S. A kinetic study of the oxidation of phenol, o-chlorophenol and catechol by hydrogen peroxide between 298 K and 333 K: The effect of pH, temperature and ratio of oxidant to substrate // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1999. Vol. 74. № 2. P. 162–168.
206. Lam S.W., Chiang K., Lim T.M., Amal R., Low G. Effect of charge trapping species of cupric ions on the photocatalytic oxidation of resorcinol // *Appl. Catal. B Environ.* 2005. Vol. 55. № 2. P. 123–132.
207. Barona J.F., Morales D.F., González-Bahamón L.F., Pulgarín C., Benítez L.N. Shift from heterogeneous to homogeneous catalysis during resorcinol degradation

- using the solar photo-Fenton process initiated at circumneutral pH // *Appl. Catal. B Environ.* 2015. Vol. 165. P. 620–627.
208. Martino C.J., Savage P.E. Oxidation and thermolysis of methoxy-, nitro-, and hydroxy-substituted phenols in supercritical water // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1999. Vol. 38. № 5. P. 1784–1791.
209. Патент РФ 2760130. Способ переработки сточных вод, содержащих фенол и его производные / Паламарчук М.С., Братская С.Ю. № 2021114348; заявл. 21.05.2021; опубл. 22.11.2021, Бюл. № 33.
210. Shih Y.H., Wen T.J., Chen L.C., Tsai T.L.. Characterization of solid particles sampled from condensates in boiling water reactor // *Nucl. Sci. Tech.* 2016. Vol. 27. № 2. P. 1–8.
211. Tokar E.A., Matskevich A.I., Palamarchuk M.S., Parotkina Y.A., Egorin A.M. Decontamination of spent ion exchange resins contaminated with iron-oxide deposits using mineral acid solutions // *Nucl. Eng. Technol.* 2021. Vol. 53. № 9. P. 2918–2925.
212. Zhang Y., Kallay N., Matijević E. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. 7. Hematite-oxalic acid and -citric acid systems // *Langmuir.* 1985. Vol. 1. № 2. P. 201–206.
213. Torres R., Blesa M.A., Matijević E. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. IX. Reductive dissolution of hermatite and magnetite by aminocarboxylic acids // *J. Colloid Interface Sci.* 1990. V. 134. № 2. P. 475–485.
214. Biswakarma J., Kang K., Borowski S.C., Schenkeveld W.D.C., Kraemer S.M., Hering J.G., Hug S.J. Fe(II)-catalyzed ligand-controlled dissolution of iron(hydr)oxides // *Environ. Sci. Technol.* 2019. Vol. 53. № 1. P. 88–97.
215. Hering J.G., Stumm W. Chapter 11. Oxidative and reductive dissolution of minerals // *Mineral-Water Interface Geochemistry.* 2018. P. 427–466.
216. Palamarchuk M.S., Shlyk D.K., Bratskaya S.Y. Influence of mechanochemical activation on dissolving model corrosion films formed on ion-exchange resins using Trilon B // *Proc. Univ. Appl. Chem. Biotechnol.* 2022. Vol. 11. № 4. P. 663–672.

217. Salmimies R., Mannila M., Kallas J., Häkkinen A. Acidic dissolution of magnetite: Experimental study on the effects of acid concentration and temperature // *Clays Clay Miner.* 2011. Vol. 59. № 2. P. 136–146.
218. Palamarchuk M.S., Shelestyuk E.A., Tokar' E.A., Egorin A.M. Sorption of complex Co(II)-EDTA by anion exchange resin AB-17-8 from model deactivating solutions containing Fe(III)-EDTA // *Ecol. Ind. Russ.* 2020. Vol. 24. № 6. P. 20–23.
219. Barney G. The solubilities of significant organic compounds in HLW tank supernate solutions. Richland (USA): Westinghouse Hanford Co. 1994. № WHC-SA-2565. 24 p.
220. Zhikharev M.I., Kol'ba V.I., Sukhanov L.P. The $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{--NaNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ system at 20°C // *Inorg. Chem. J.* 1979. № 24. P. 3.
221. Palamarchuk M.S., Tokar E.A., Tutov M. V., Egorin A.M. Deactivation of spent ion-exchange resins contaminated by cesium and cobalt radionuclides // *Ecol. Ind. Russ.* 2019. Vol. 23. № 4. P. 20–24.
222. Palamarchuk M., Chervonetskiy M., Polkanova N., Bratskaya S. Toward deep decontamination of intermediate-level-activity spent ion-exchange resins containing poorly soluble inorganic deposits // *Sustain.* 2023. V. 15. № 5. P. 3990.
223. Паламарчук М.С., Задорожный П.А., Авраменко В.А. Гидротермальная деструкция комплексов Со-ЭДТА // *Вестник ДВО РАН.* 2017. № 6. С. 113–117.
224. Palamarchuk M., Voit A., Papynov E., Marinin D., Bratskaya S., Avramenko V. Quantum chemistry and experimental studies of hydrothermal destruction of Co-EDTA complexes // *J. Hazard. Mater.* 2019. Vol. 363. P. 233–241.
225. Ito S., Matsuda T., Nagai T. Study of the oxidation of ethylenediaminetetra-acetic acid with lead dioxide suspension in sulphuric acid // *Talanta.* 1980. Vol. 27. P. 25–28.
226. Ogino H., Ogino K. Redox potentials and related parameters of cobalt(III/II) complexes containing aminopolycarboxylates // *Inorg. Chem.* 1983. Vol. 22. № 15. P. 2208–2211.

227. Belcher R., Gibbons D., West T.S. The effect of ethylenediaminetetraacetic acid on the ferrous/ferric and cuprous/cupric redox systems // *Anal. Chim. Acta*. 1955. Vol. 12. P. 107–114.
228. Chuang I.S., Maciel G.E. ^{13}C NMR Investigation of the stability of a resol-type phenol-formaldehyde resin toward formalin, toward base, and toward nonoxidizing or oxidizing acid // *Macromolecules*. 1991. Vol. 24. № 5. P. 1025–1032.
229. King W.D., Fondeur F.F., Wilmarth W.R., Pettis M.E., McCollum S.W. Reactivity of resorcinol formaldehyde resin with nitric acid // *Sep. Sci. Technol.* 2006. Vol. 41. № 11. P. 2475–2486.
230. Zhang M., Song H., Yang Y., Huang X., Liu Y., Liu C., Yu C. Oxidative Dissolution of Resoles: A versatile approach to intricate nanostructures // *Angew. Chemie. Int. Ed.* 2018. Vol. 57. № 3. P. 654–658.
231. Pratt L.M., Szostak R., Khan I.M., Bibler J Alkaline degradation of resorcinol-formaldehyde resins: Solid-state NMR, thermal adsorption and desorption analysis, and molecular modeling // *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* 1997. Vol. 34. № 2. P. 281–289.
232. Abdel Rahman R.O., Ibrahim H.A., Hung Y.T. Liquid radioactive wastes treatment: A review // *Water*. 2011. Vol. 3. № 2. P. 551–565.
233. Volkov I. V., Polyakov E. V. Interaction of humic acids with microelements / radionuclides in sorption systems // *Radiochemistry*. 2020. Vol. 62. № 2. P. 141–160.
234. Gaffney J.S., Marley N.A., Cunningham M.M. Measurement of the absorption constants for nitrate in water between 270 and 335 nm // *Environ. Sci. Technol.* 1992. Vol. 26. № 1. P. 207–209.
235. Das Gracias Gomes M., Da S.S. Borges S., Lopes L.G.F., Franco D.W. UV-visible spectrum of nitrous acid in solution: pKa determination and analytical applications // *Anal. Chim. Acta*. 1993. Vol. 282. № 1. P. 81–85.
236. Stutz J., Kim E.S., Platt U., Bruno P., Perrino C., Febo A. UV-visible absorption cross sections of nitrous acid // *J. Geophys. Res. Atmos.* 2000. Vol. 105. № D11.

- P. 14585–14592.
237. Apolinário Â.C., Silva A.M.T., Machado B.F., Gomes H.T., Araújo P.P., Figueiredo J.L., Faria J.L. Wet air oxidation of nitro-aromatic compounds: Reactivity on single- and multi-component systems and surface chemistry studies with a carbon xerogel // *Appl. Catal. B Environ.* 2008. Vol. 84. № 1–2. P. 75–86.
238. Патент РФ 2755362. Способ переработки отработанных резорцинформальдегидных ионообменных смол, применяемых для очистки ЖРО от радионуклидов цезия / Паламарчук М.С., Егорин А.М., Братская С.Ю. № 2021106558; заявл. 15.03.2021; опубл. 15.09.2021, Бюл. № 26.
239. Meyers P. Behavior of silica in ion exchange and other systems // *IWC.* 1975. Vol. 99. № 64. P. 1–10.
240. Innocenzi P. Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: A spectra-microstructure overview // *J. Non. Cryst. Solids.* 2003. Vol. 316. № 2–3. P. 309–319.
241. Palamarchuk M.S., Egorin A.M., Tutov M. V., Avramenko V.A. Decontamination of spent ion-exchange resins contaminated with cesium radionuclides // *Dokl. Chem.* 2015. Vol. 465. № 2. P. 308–312.
242. Palamarchuk M., Egorin, A., Tokar E., Tutov M., Marinin D., Avramenko V. Decontamination of spent ion-exchangers contaminated with cesium radionuclides using resorcinol-formaldehyde resins // *J. Hazard. Mater.* 2017. Vol. 321. P. 326–334.
243. Патент РФ 2713232. Способ дезактивации отработанных ионообменных смол, загрязнённых радионуклидами цезия и кобальта / Паламарчук М.С., Токарь Э.А., Тутов М.В., Егорин А.М. № 2019121272; заявл. 04.07.2019; опубл. 04.02.2020, Бюл. № 4.
244. International Atomic Energy Agency. Classification of radioactive waste // *IAEA General Safety Guide.* 2009. № GSG-1. P. 1–48.
245. Crossland I. Disposal of radioactive waste // *Nuclear Fuel Cycle Science and Engineering.* Amsterdam (Netherlands): Elsevier. 2012. P. 531–557.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица П1 – Концентрации карбоновых кислот, определённые ПТ, и уксусной кислоты, определённые газовой хроматографией (ГХ, последний столбец), в растворах, полученных после ГТО 0,025 М раствора резорцина (рН 5) 0,25 М раствором H_2O_2 при 165, 180, 195, 210, 220 и 235 °С и линейной скорости 2 см/мин – данные к рисунку 14

Т, °С	Концентрация карбоновых кислот (ммоль/л)							Сумма	ГХ
	рК 1-3	рК 3,76 ± 0,12	рК 4,67 ± 0,15	рК 5,51 ± 0,31	рК 6,31 ± 0,33	рК 9,31 ± 0,21			
165	2,76 ± 0,14	7,64 ± 0,038	8,08 ± 0,40	1,00 ± 0,05	1,73 ± 0,09	0,82 ± 0,04	22,03 ± 1,10	7,6	
180	1,03 ± 0,05	5,50 ± 0,028	8,15 ± 0,41	1,00 ± 0,05	1,14 ± 0,06	0,20 ± 0,01	17,02 ± 0,85	8,1	
195	0,37 ± 0,02	3,65 ± 0,018	8,22 ± 0,41	1,00 ± 0,04	0,56 ± 0,03	0,00	13,80 ± 0,69	8,4	
210	0,32 ± 0,02	3,64 ± 0,018	9,72 ± 0,49	0,83 ± 0,04	0,40 ± 0,02	0,00	14,91 ± 0,75	9,3	
220	0,21 ± 0,02	3,65 ± 0,018	10,25 ± 0,51	0,80 ± 0,04	0,20 ± 0,01	0,00	15,11 ± 0,76	9,8	
235	0,05 ± 0,01	3,98 ± 0,020	11,68 ± 0,58	0,80 ± 0,04	0,20 ± 0,01	0,00	16,71 ± 0,84	11,2	

Таблица П2 – Концентрации карбоновых кислот, определённые ПТ после ГТО 0,025, 0,0125, 0,005 и 0,0025 М растворов резорцина с рН 5 0,25 М раствором H_2O_2 при 210 °С и линейной скорости 2 см/мин – данные к рисунку 16

C(Res) _{исх} , моль/л	H_2O_2 :Res, моль/моль	Концентрация карбоновых кислот (ммоль/л)					Сумма
		рК 1-3	рК 3,81 ± 0,23	рК 4,67 ± 0,15	рК 5,45 ± 0,31	рК 6,32 ± 0,35	
0,025	10	0,32 ± 0,02	3,64 ± 0,20	9,72 ± 0,51	0,83 ± 0,04	0,40 ± 0,02	14,91 ± 0,73
0,0125	20	0,00	0,00	5,87 ± 0,37	0,22 ± 0,01	0,00	6,09 ± 0,37
0,005	50	0,00	0,00	2,68 ± 0,19	0,05 ± 0,01	0,00	2,73 ± 0,20
0,0025	100	0,00	0,00	1,73 ± 0,09	0,00	0,00	1,73 ± 0,09

Таблица ПЗ – Концентрации карбоновых кислот, определённые ПТ после ГТ обработки раствора РФС без H₂O₂ при 235 °С и после ГТО 0,125, 0,25, 0,5 и 1 М раствором H₂O₂ при 195, 210, 220 и 235 °С (рН_{исх} 3,7, линейная скорость 2 см/мин) – данные к рисунку 40а

Т, °С	С(H ₂ O ₂) _{исх} , моль/л	Концентрация карбоновых кислот (ммоль/л)					
		рК 1-3	рК 3,75 ± 0,25	рК 4,67 ± 0,15	рК 5,42 ± 0,31	рК 6,25 ± 0,45	Сумма
235	0	1,55 ± 0,08	1,22 ± 0,06	3,13 ± 0,16	0,70 ± 0,04	0,72 ± 0,04	7.32 ± 0.44
195	0,125	2,26 ± 0,11	1,80 ± 0,09	6,15 ± 0,31	0,65 ± 0,03	0,87 ± 0,04	11.73 ± 0.70
195	0,25	1,77 ± 0,10	2,27 ± 0,12	5,67 ± 0,28	0,70 ± 0,04	0,18 ± 0,01	10.49 ± 0.73
195	0,5	1,68 ± 0,08	2,18 ± 0,11	4,92 ± 0,28	0,74 ± 0,04	0,00	9.58 ± 0.48
195	1	1,71 ± 0,09	2,09 ± 0,10	3,93 ± 0,20	0,30 ± 0,02	0,00	8.04 ± 0.51
210	1	0,00	0,55 ± 0,03	3,03 ± 0,15	0,57 ± 0,03	0,00	4.15 ± 0.24
220	1	0,00	0,61 ± 0,03	3,04 ± 0,18	0,79 ± 0,03	0,00	4.44 ± 0.26
235	1	0,00	0,99 ± 0,05	2,47 ± 0,13	0,66 ± 0,03	0,00	4.12 ± 0.20
исходный раствор		2,57 ± 0,16	12,33 ± 0,62	0,00	2,84 ± 0,14	0,97 ± 0,05	18,72 ± 1,31
* с учётом разбавления в реакторе							

Таблица П4 – Концентрации карбоновых кислот, определённые ПТ после ГТО растворов РФС с $pH_{исх}$ 13, 10, 7 и 3 0,25 М раствором H_2O_2 при 195 °С и линейной скорости 2 см/мин – данные к рисунку 42

$pH_{исх}$	Концентрация карбоновых кислот (ммоль/л)					
	рК 1-3	рК 3,75 ± 0,25	рК 4,67 ± 0,15	рК 5,42 ± 0,31	рК 6,25 ± 0,45	Сумма
13	1,76 ± 0,09	9,71 ± 0,50	5,50 ± 0,22	2,29 ± 0,12	0,26 ± 0,01	19,52 ± 0,95
10	2,01 ± 0,10	6,32 ± 0,32	4,53 ± 0,23	1,22 ± 0,06	0,20 ± 0,01	14,28 ± 0,71
7	1,67 ± 0,08	4,52 ± 0,22	4,86 ± 0,24	0,48 ± 0,03	0,00	11,53 ± 0,58
3	1,71 ± 0,09	2,09 ± 0,10	3,93 ± 0,20	0,30 ± 0,02	0,00	8,04 ± 0,51
исходный раствор *	2,57 ± 0,16	12,33 ± 0,62	0,00	2,84 ± 0,14	0,97 ± 0,05	18,72 ± 1,31
* с учётом разбавления в реакторе						

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю глубокую благодарность научному руководителю члену-корреспонденту РАН, доктору химических наук Светлане Юрьевне Братской за помощь при обобщении полученных результатов и формулировании основных положений настоящего исследования, а также за моральную и интеллектуальную поддержку при оформлении работы.

Благодарю сотрудников лаборатории молекулярного и элементного анализа ИХ ДВО РАН к.х.н. Паротькину Ю.А. за выполнение атомно-абсорбционного анализа, к.б.н. Задорожного П.А. за выполнение хромато-масс-спектрометрического анализа, к.х.н. Полякову Н.В. за выполнение рентгенофлуоресцентного анализа, к.х.н. Трухина И.С. за выполнение хроматографического анализа. Отдельную благодарность выражаю заведующему лабораторией к.х.н. Суховерхову С.В. за безупречную организацию аналитического сопровождения работ в институте.

Благодарю сотрудников отдела строения вещества к.х.н. Кайдалову Т.А. и к.х.н. Шлык Д.Х. за выполнение рентгенофазового анализа, а также к.х.н. Ткаченко И.А. за исследование магнитных свойств материалов.

Благодарю сотрудников отдела сорбционных технологий и функциональных материалов Войта А.В., к.х.н. Голикова А.П., к.х.н. Егорина А.М., к.х.н. Тутова М.В., ведущего инженера-технолога Каплун Е.В., м.н.с. Привар Ю.О. и инженера Червонецкого М.Д. за плодотворное сотрудничество. Отдельную благодарность хотелось бы выразить ведущему инженеру Черных В.В. за изготовление экспериментальной установки.

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