

На правах рукописи

ТОКАРЬ ЭДУАРД АНАТОЛЬЕВИЧ

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

Специальность 1.4.4. Физическая химия (химические науки)

Специальность 1.5.15. Экология (химические науки)

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научные руководители:

чл.-корр. РАН, доктор химических наук

Тананаев И.Г.

кандидат химических наук

Егорин А.М.

Владивосток – 2022

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

Научные руководители: член-корреспондент РАН, доктор химических наук
Тананаев Иван Гундарович

кандидат химических наук
Егорин Андрей Михайлович

Официальные оппоненты: **Горбунова Ольга Анатольевна**
доктор технических наук, советник ФГУП «Федеральный экологический оператор» Госкорпорации «Росатом».
Поляков Евгений Валентинович
доктор химических наук, заместитель директора Института химии твёрдого тела УРО РАН

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие "научно-производственное объединение "Радиевый институт имени В.Г. Хлопина"

Защита диссертации состоится _____ на заседании диссертационного совета Д 24.1.145.01. при Институте химии Дальневосточного отделения Российской академии наук по адресу: 690022, г. Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН и на сайте ИХ ДВО РАН <http://www.ich.dvo.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2022 года.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «__» _____ 2022 года.

Ученый секретарь диссертационного совета

кандидат химических наук

brovkina@ich.dvo.ru

Бровкина О.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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

Сорбционное извлечение радионуклидов Cs-134/137 материалами с высокой селективностью широко применяется при обращении с ЖРО и КО. Использование известных неорганических сорбентов, в том числе, на основе ферроцианидов переходных металлов, для очистки проблемных ЖРО малоэффективно ввиду низкой химической стабильности к воздействию щелочных сред, а также ряду органических соединений (ПАВ, ЭДТА, оксалат-ионы и т.д.). Ионообменные смолы фенольного типа и резорцинформальдегидные, в частности, обладают большей химической стабильностью, устойчивы к воздействию комплексообразующих и поверхностно-активных веществ и способны селективно извлекать радионуклиды Cs-134/137 из растворов с высокой минерализацией. По этой причине резорцинформальдегидные смолы широко применяются для очистки щелочных ЖРО различного химического состава от радионуклидов Cs-134/137.

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

Степень разработанности выбранной темы

Анализ отечественных и мировых исследований показал, что для извлечения радионуклидов цезия из высокощелочных растворов ЖРО и КО, сорбционный метод является наиболее активно используемым. Основные усилия направлены на поиск новых адсорбционных материалов, которые отличаются повышенной химической и радиационной устойчивостью, а также обладают повышенными сорбционно-селективными свойствами по отношению к радионуклидам Cs-134/137. В последние 30 лет широкую распространённость приобрели ионообменные смолы фенольного типа. Так, карбокси-фенолформальдегидная смола торговой

марки Duolite CS-100 (производства США) в 1992 году впервые была использована для переработки реальных низкоактивных ЖРО резервуаров Хэнфордского комплекса (Hanford Site US DOE). В 1995 году представителями «Savannah River Site» (US DOE, США) были запатентованы резорцинформальдегидные смолы, которые были проверены на предмет переработки щелочных ЖРО в США. В последующие годы было получено большое разнообразие сорбентов на основе резорцинформальдегидных смол, высокие сорбционные характеристики и механическая прочность которых обеспечиваются рядом индивидуальных особенностей: химический состав, форма зёрен, пористость поверхности, наличие подложки и др. Однако на сегодняшний день проблема устойчивости резорцинформальдегидных смол к окислению в щелочных средах так и не решена, что в свою очередь приводит к значительному сокращению ресурса смолы и образованию вторичных отходов, содержащих продукты растворения полимера.

Цель работы

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

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

1. Установить влияние основных параметров направленного синтеза РФС (температуры отверждения и соотношения реагентов) на особенности сшивки полимерной сетки, химическую стабильность и сорбционно-селективные характеристики ионита.
2. Разработать новые подходы синтеза пористых РФС методом выщелачивания, введенного в реакционную среду неорганического наполнителя, и полимеризации реакционной дисперсионной среды. Оценить химическую стабильность, скорость и полноту извлечения цезия пористыми ионитами в сравнении с непористыми.
3. Оценить эффективность извлечения цезия из растворов, имитирующих проблемные ЖРО, ионитами с наилучшими сорбционно-селективными характеристиками. Дать оценку возможности практического применения новых ионитов.

Научная новизна

1. В результате проведённых исследований были разработаны новые типы сорбентов на основе резорцинформальдегидных смол, отличающиеся повышенными сорбционно-селективными характеристиками по отношению к Cs-137, и которые могут рассматриваться как перспективные материалы для переработки высокощелочных ЖРО и КО сложного химического состава.
2. С использованием методов ЯМР, ИК, ТГА и радиоактивных индикаторов, установлено влияние параметров синтеза (температура отверждения и мольное соотношение исходных реагентов) на степень сшивки полимерной сетки, химическую устойчивость в щелочных растворах и сорбционно-селективные характеристики РФС, в том числе скорость массопереноса внутри матрицы полимера. Определены оптимальные условия синтеза РФС резольного типа, исследованы кинетические параметры ионного обмена в щелочных средах.
3. Определены оптимальные параметры синтеза пористых образцов РФС, полученных внесением неорганического наполнителя (CaCO_3) и полимеризацией реакционной дисперсионной среды (толуола).
4. В статических и динамических условиях установлены закономерности сорбционного извлечения цезия из щелочных растворов ионитами с различной морфологией поверхности.

Установлена зависимость кинетических параметров ионного обмена и химической устойчивости от количества вносимого порообразователя.

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

Теоретическая и практическая значимость работы

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

Предложены оригинальные методы получения пористых ионообменных смол, выгодно отличающихся от прототипа повышенной скоростью ионообменного процесса. Пористая структура может быть сформирована выщелачиванием неорганического наполнителя, либо полимеризацией реакционной дисперсионной среды, в роли которой выступает жидкая олигомерная смесь.

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

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

Методология и методы диссертационного исследования

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

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты исследования влияния температуры отверждения и соотношения резорцин/формальдегид используемых при получении резорцинформальдегидных смол на сорбционно-селективные характеристики ионита.

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

модельных щелочных растворах.

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

Соответствие темы диссертации паспорту специальности

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4 - Физическая химия (химические науки) в пунктах: 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» и 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях». А также специальности 1.5.15 – экология (химические науки): 5.4 «Разработка, исследование, совершенствование действующих и освоение новых технологий и устройств, позволяющих снизить негативное воздействие объектов энергетики на окружающую среду» и 5.6 «Разработка экологически безопасных технологий очистки, утилизации и хранения вредных промышленных отходов».

Достоверность полученных результатов

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

Личный вклад автора включает анализ современной научной литературы и подготовку литературного обзора, относящегося к теме исследования, формулирование цели и задач совместно с научными руководителями, а также планирование и выполнение экспериментальной части работы. Автором предложены методики синтеза ионитов с улучшенными характеристиками, проведена интерпретация результатов исследования физико-химических характеристик материалов различными методами (СЭМ, ЯМР, ЭДС, БЭТ, ТГА, ИК), проведена оценка сорбционно-селективных характеристик ионитов в модельных растворах различного состава в статических и динамических условиях, определена эффективность сорбционного извлечения Cs-137 и эффективный фильтроцикл в растворах, имитирующих «проблемные» ЖРО. Автор принимал непосредственное участие в обработке, интерпретации и обобщении полученных в ходе исследования результатов, а также подготовке публикаций по теме диссертационного исследования.

Апробация работы

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

2018" (Севастополь, 2018), XXXVI Всероссийский симпозиум молодых учёных по химической кинетике (Москва, 2018), XVI Курчатовская междисциплинарная молодёжная научная школа (Москва, 2019), Международной научной конференции «XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии» (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации

Основные результаты исследования отражены в 18 научных работах, включая 8 статей в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК («Вопросы радиационной безопасности», «Радиохимия», «Radiochimica Acta», «Gels», «Materials Science»), 1 патент РФ на изобретение и 9 тезисов докладов научных конференций.

Структура и объем диссертации

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** даётся обоснование актуальности решаемой проблемы, сформулированы цель и задачи исследования, проанализирована степень проработанности исследования, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены основные положения, выносимые на защиту, а также сведения об апробации работы.

В главе 1 дана характеристика «проблемных», с точки зрения сорбционной очистки, ЖРО, образующихся в процессе деятельности объектов ядерного промышленного комплекса. Представлены характеристики различных типов радиоактивных отходов, сложный химический состав которых препятствует сорбционному извлечению радионуклидов Cs-134/137. Представлен анализ научно-технической и патентной литературы, отражающий современное состояние работ, посвященных проблемам извлечения радиоцезия из жидких радиоактивных отходов с помощью природных и синтетических сорбционных материалов. Рассмотрены и обобщены сведения по сорбции и концентрированию Cs-137 из высокоминерализованных жидких сред с помощью фенолоальдегидных ионообменных смол, среди которых резорцинформальдегидные смолы обладают наилучшими сорбционно-селективными характеристиками.

В главе 2 дана характеристика используемых материалов, реактивов и модельных растворов, объектов исследования и способов их получения, методов физико-химического исследования, использованных при выполнении работы. Представлены методики проведения сорбционных экспериментов, способов оценки экспериментальных данных.

В качестве объектов исследования были выбраны предварительно синтезированные резорцинформальдегидные смолы, в том числе с пористой морфологией поверхности. Непористые иониты получены в результате реакции поликонденсации резорцина и формальдегида в щелочной среде с последующим отверждением при заданной температуре в атмосфере воздуха. Для получения пористых образцов использовали два, принципиально различающихся подхода, от которых зависят физико-химические характеристики готовых ионитов. Первый подход заключается в удалении неорганического наполнителя, роль которого выполняет порошок CaCO_3 , вносимый в еще жидкую олигомерную смесь из отвержденного полимера раствором азотной кислоты. Второй подход предполагает полимеризацию реакционной дисперсионной среды в виде жидкой олигомерной смеси в присутствии толуола,

являющегося дисперсионной фазой, инертной по отношению к резорцинформальдегидному полимеру. Полное удаление толуола происходит в процессе отверждения. В таблице 1 представлены условия синтеза ионитов и их условные обозначения.

Таблица 1 – Условия получения и условные обозначения РФС, которые были синтезированы и использованы в работе

Условное обозначение	Морфология поверхности	Условия синтеза			Мольное соотношение резорцин/формальдегид
		Массовая доля CaCO ₃ , мас%*	Массовая доля толуола, мас%*	Температура отверждения, °С	
РФС-и-105-1/1	непористая	0	0	105	0,6/2,2
РФС-и-130-1/1	непористая	0	0	130	0,6/2,2
РФС-и-160-1/1	непористая	0	0	160	0,6/2,2
РФС-и-190-1/1	непористая	0	0	190	0,6/2,2
РФС-и-210-1/1	непористая	0	0	210	0,6/2,2
РФС-и-250-1/1	непористая	0	0	250	0,6/2,2
РФС-и-210-2/1	непористая	0	0	210	1,2/2,2
РФС-и-210-3/1*	непористая	0	0	210	1,8/2,2
РФС-Са-10	пористая	10	0	210	0,6/2,2
РФС-Са-25	пористая	25	0	210	0,6/2,2
РФС-Са-10-м*	пористая	10	0	210	1,8/2,2
РФС-Т-25	пористая	0	25	210	0,6/2,2
РФС-Т-50	пористая	0	50	210	0,6/2,2
РФС-Т-65	пористая	0	65	210	0,6/2,2
РФС-Т-25-м*	пористая	0	25	210	1,8/2,2

*Образцы, полученные в оптимальных условиях синтеза, которые были установлены экспериментальным путём

Особенности молекулярной структуры и состава были изучены с помощью ИК-спектроскопии (Spectrum 1000, Perkin Elmer), ЯМР-спектроскопии (Bruker Avance AV-300, США). Характер и особенности морфологии поверхности ионитов изучали с помощью растровой электронной микроскопии (Carl Zeiss CrossBeam 1540 XB, Германия), энергодисперсионного анализа (TM-3000, Hitachi, Япония). Исследование удельной поверхности материалов проводили с помощью газосорбционного анализатора (Autosorb IQ, США).

Анализ растворов на содержание стабильного изотопа Cs и других металлов проводили на атомно-абсорбционном спектрометре (SOLAAR M6 “Thermo”, США). Активность радионуклида Cs-137 определяли радиометрическим методом (РКГ-АТ1320, Атомтех, Республика Беларусь).

Химическую и термическую устойчивость смол косвенно оценивали по результатам термогравиметрического анализа (Q-1000 MOM, Венгрия), ЯМР ¹³C, а также по кинетическим кривым сорбции Cs-137.

В главе 3, состоящей из трех разделов, представлены результаты исследования зависимости сорбционно-селективных параметров сорбционного извлечения Cs, а также химической устойчивости РФС от условий синтеза ионитов.

Раздел 3.1 содержит сведения о протекании процесса растворения РФС при нахождении в жидких щелочных средах. В результате анализа литературных данных сделано предположение, что окисление ионитов протекает и при воздействии растворов HNO₃ на этапе десорбции.

Представлены результаты и обсуждение влияния температуры отверждения геля полимера в диапазоне 105 – 250 °С на физико-химические характеристики, в том числе сорбционно-селективные.

С помощью термогравиметрического анализа геля резорцинформальдегидного полимера оценены изменения, возникающие в процессе увеличения температуры обработки (рисунок 1). На первой стадии (50–150 °С) происходит удаление слабо связанной воды, захваченной полимером из реакционной смеси. На второй стадии протекает непосредственный процесс отверждения, который можно разделить на два подэтапа. На первом происходит удаление воды (150–200 °С), образующейся в процессе интенсифицирующейся реакции поликонденсации. На втором – удаление летучих продуктов (150–200 °С), предположительно формальдегида, образующегося при распаде оксиметиленовых мостиков. На последней стадии 250–500 °С и выше наблюдается процесс термоокислительной деструкции.

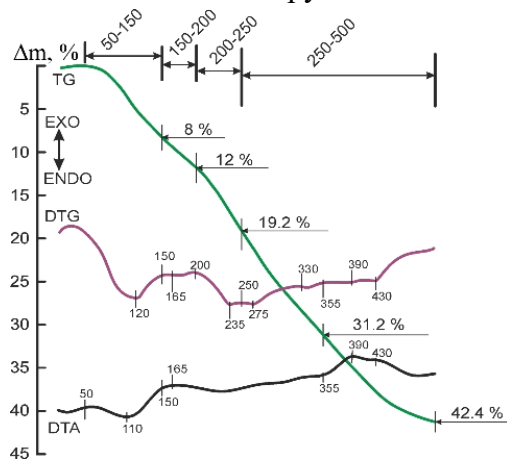


Рисунок 1 – Термограмма геля резорцинформальдегидного полимера

В статических условиях оценено влияние повышенных концентраций ионов K^+ или Na^+ (3 моль/дм³) на эффективность сорбционного извлечения Cs-137 из щелочных модельных растворов. Установлено, что с повышением температуры отверждения до 210 °С, происходит рост сорбционно-селективных характеристик ионитов (таблица 2), что связано с особенностями процесса сшивки полимера, в результате чего происходит снижение содержания кислородсодержащих групп. При температуре выше 210 °С начинается термоокислительная деструкция полимера, что негативно сказывается на сорбционных характеристиках РФС. Показано, что в сравнении с Na^+ присутствие ионов K^+ в растворе снижает величину коэффициента распределения Cs-137 на два порядка.

С повышением температуры отверждения до 210 °С, происходит рост скорости сорбционного извлечения Cs-137 и химической стабильности в модельных щелочных растворах. Для ионита, отвержденного при 210 °С, время достижения точки максимума на кинетической кривой сорбции (t_{max}) значительно сдвигается и составляет 1400 минут, в отличие от прототипа (рисунок 2, образец РФС-и-130-1/1), где это же значение составляет 240 минут. Установлено, что низкое значение эффективности адсорбционного извлечения Cs-137 из модельного раствора при раннем достижении точки максимума у остальных образцов связано с их пониженной химической стабильностью, когда разрушение полимера начинается раньше достижения истинного адсорбционного равновесия.

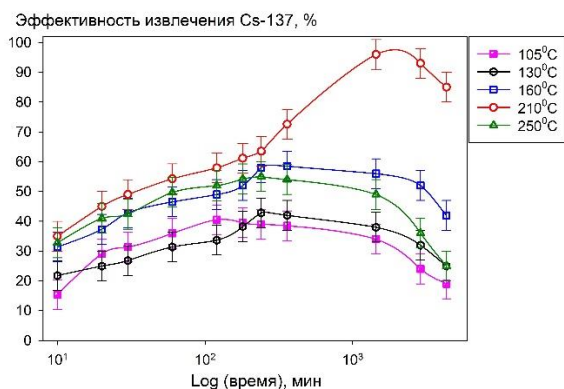


Таблица 2 – Селективность сорбции цезия и устойчивость РФС

Температура обработки РФС-и-1/1, °С	K_p ^{137}Cs , см ³ /г	t_{max} , мин*
105	$6,5 \times 10^2 \pm 1 \times 10^2$	180
130	$7,5 \times 10^2 \pm 1 \times 10^2$	240
160	$1,4 \times 10^3 \pm 4 \times 10^2$	360
210	$4,9 \times 10^4 \pm 1 \times 10^3$	1440
250	$1,2 \times 10^3 \pm 2 \times 10^2$	240

*Время достижения значения коэффициента распределения в точке максимума

Рисунок 2 – Кинетические кривые сорбции ^{137}Cs , из модельного раствора NaNO_3 –2,25 моль/дм³, NaOH –0,75 моль/дм³, $V/m = 1000$ мл/г

С помощью ЯМР ^{13}C (рисунок 3) установлено, что с ростом температуры отверждения увеличивается степень сшивки полимерной сетки за счёт конденсации термически нестабильных кислородсодержащих групп вида $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ и $-(\text{CH}_2)-\text{OH}$, что способствует улучшению сорбционно-селективных свойств. Также, вероятно, с ростом температуры отверждения интенсифицируется процесс удаления побочных продуктов реакции и остатков формальдегида, которые в последствии легко подвергаются окислению кислородом воздуха и могут снижать ионную проницаемость полимерного тела, а также сорбционно-селективные свойства.

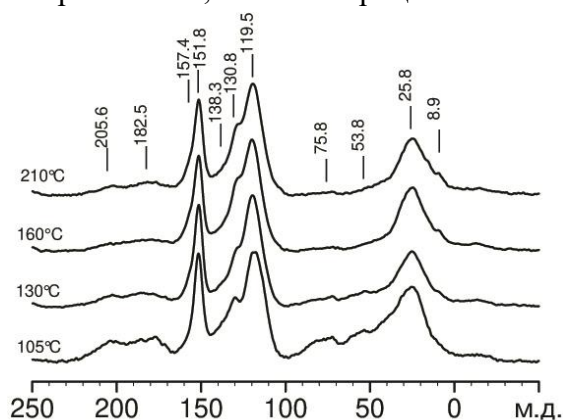


Рисунок 3 – ЯМР-спектры ^{13}C РФС-и-1/1 отверждённых при различных температурах

На основании полученных экспериментальных результатов было сделано заключение, что с повышением температуры отверждения РФС улучшаются сорбционно-селективные характеристики и химическая устойчивость к воздействию щелочных растворов с $\text{pH} \geq 13$, при этом оптимальной температурой отверждения является 210 °С.

Раздел 3.2 содержит результаты и обсуждение влияния мольного соотношения резорцин/формальдегид (Р/Ф) на физико-химические и сорбционно-селективные характеристики РФС. Степень сшивки полимерной сетки оценивали с использованием ЯМР ^{13}C . Установлено, что увеличение количества резорцина способствует образованию более прочной полимерной сетки с высокой доступностью сорбционных центров за счёт образования сложных мостиковых структур вида $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-$ при термическом разрушении кислородсодержащих групп (таблица 3).

Таблица 3 – Площади некоторых пиков спектров ЯМР ^{13}C образцов, полученных при разных соотношения Р/Ф, отверждённых при $210\text{ }^{\circ}\text{C}$

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

Влияние мольного соотношения резорцина и формальдегида (Р/Ф) на сорбционно-селективные характеристики РФС по отношению к Cs проводили в статических условиях. Установлена прямая зависимость между увеличением мольного соотношения Р/Ф и ростом значения коэффициента распределения Cs-137 (рисунок 4б) и статической обменной емкости (рисунок 4а). Увеличение pH раствора с 9 до 13 сопровождается ростом эффективности извлечения Cs, что связано с усилением диссоциации функциональных $-\text{OH}$ групп резорцина. Параллельно с повышением pH жидкой среды заметно интенсифицируются процессы растворения полимера, приводящие к частичной десорбции поглощенного Cs, что сопровождается окрашиванием раствора в жёлтый цвет (рисунок 4а, б).

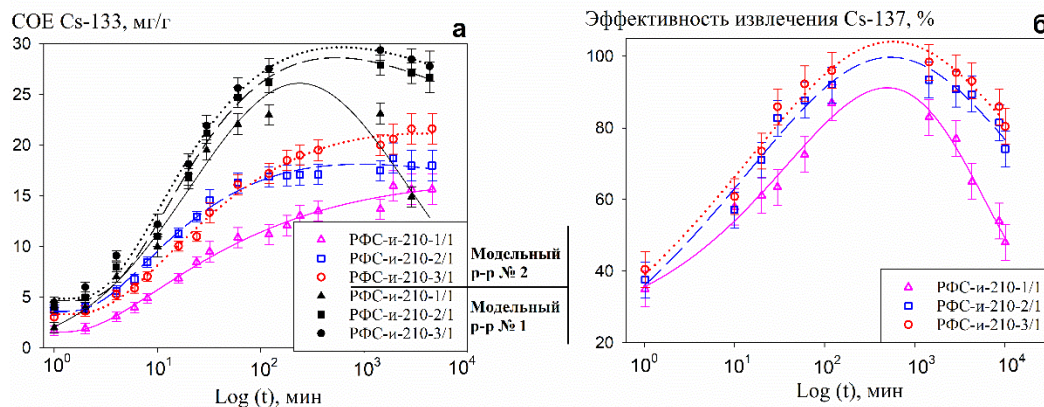


Рисунок 4 – Кинетические кривые сорбции, а – макроколичеств **Cs-133** из модельных растворов №1 – $\text{NaOH} - 0,1$ моль/дм 3 и №2 – $\text{NaNO}_3 - 2,25$ моль/дм 3 , $\text{NaOH} - 0,75$ моль/дм 3 ; б – микроколичеств **Cs-137** из модельного раствора $\text{NaNO}_3 - 2,25$ моль/дм 3 , $\text{NaOH} - 0,75$ моль/дм 3 , соотношение $V/m = 1000$ мл/г

Оценена скорость растворения РФС при длительной экспозиции в щелочных средах. Растворение ионита оценивали по скорости поступления в модельный раствор органических соединений в виде олигомеров, образующихся в процессе деполимеризации РФС, содержание которых определяли хроматным окислением по методу И.В Тюрин. Установлено, что увеличение количества резорцина способствует повышению химической стабильности в

щелочных средах. Наблюдается двукратное снижение скорости растворения РФС-и-210-3/1 по отношению к РФС-и-210-1/1 (рисунок 5).

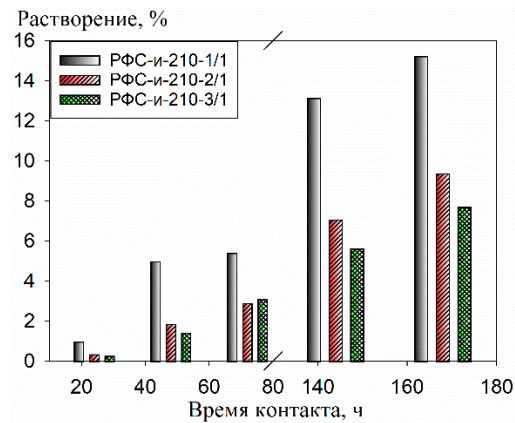


Рисунок 5 – Зависимость растворения РФС от времени контакта с модельным щелочным раствором: NaNO_3 –2,25 моль/дм³, NaOH –0,75 моль/дм³

На основании полученных результатов установлено, что оптимальным молярным соотношением резорцина и формальдегида является 3/1. Смолы, полученные с данным соотношением реагентов, использовались для дальнейших экспериментов.

В разделе 3.3 приведены результаты и обсуждение влияния некоторых катионов и органических веществ, которые могут содержаться в реальных ЖРО, на эффективность сорбционного извлечения цезия. Оценена стабильность и эффективность сорбционного извлечения цезия ионитом РФС-и-210-3/1 в повторяющихся циклах сорбция-десорбция.

В статических условиях проведено сравнительное изучение кинетических параметров сорбционного извлечения ионов щелочных и щелочноземельных элементов – Cs^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , из индивидуальных растворов нитратов (таблица 4). Установлено, что значения СОЕ по отношению к изучаемым металлам возрастают в ряду $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Cs}^+ \leq \text{Na}^+ < \text{K}^+$. Установлено, то способность РФ-смол поглощать катионы из монокомпонентного раствора определяется как электростатическим эффектом, так и энергией гидратации.

Показано, что на эффективность сорбционного извлечения цезия из ЖРО наибольшее негативное воздействие будут оказывать ионы K^+ в виду близости химических радиусов и плотности зарядов. По этой причине РФС могут оказаться малоэффективными при сорбционной очистке растворов от цезия с высоким содержанием калия и аммония.

Таблица 4 – Параметры извлечения некоторых катионов из монокомпонентных растворов в статических условиях с помощью РФС-и-210-3/1

Катион	Энергия гидратации, кДж/моль	Ионный радиус, нм	Плотность заряда, Кл/м ²	СОЕ, мэкв/г	$D_i \times 10^6$, см ² /мин	$t_{1/2}$, мин	K_c (Cs/M)
Cs^+	427,6	0,09	9,8	0,742	9,8	17,3	-
K^+	1615,0	0,106	19,2	1,055	6,34	29,2	0,17
Na^+	1953,9	0,078	27,0	0,894	5,02	33,6	0,38
Ca^{2+}	388,9	0,133	7,2	1,161	4,7	35,6	1,35
Mg^{2+}	280,0	0,165	5,9	0,194	0,8	211	1,55

Негативное влияние калия на сорбционное извлечение цезия подтверждается при использовании бикомпонентных растворов. Наблюдается увеличение селективности к ионам Cs в присутствии пар ионов в ряду: $Cs^+/K^+ < Cs^+/Na^+ < Cs^+/Ca^{2+} \leq Cs^+/Mg^{2+}$ (таблица 4).

Оценку влияния органических комплексонов на эффективность сорбционного извлечения Cs-137 проводили в повторяющихся циклах сорбция-десорбция в статических условиях. В работе были использованы модельные растворы различного состава (таблица 5), включающие ионы Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} . В статических условиях не было выявлено заметного влияния органических комплексообразователей на адсорбционные характеристики РФС-и-210-3/1, эффективность извлечения радионуклида из растворов №1н-12н имеет сопоставимые значения (рисунок 6). Исключением является эксперимент с раствором №13н, где средние значения K_p Cs-137 в среднем на 40-60 % выше по сравнению с контрольным экспериментом (рисунок 6, раствор №1н), что связано с повышением ионной силы раствора и как следствие, снижением растворения РФС. Также возможной причиной повышенных значений K_p может являться снижение величины pH модельного раствора, а также переход части ионов Na^+ в комплексные соединения при протекании следующей реакции: $H_3BO_3 + NaOH \rightarrow Na[B(OH)_4]$. Это приводит к снижению концентрации свободных ионов Na^+ , оказывающих высокое конкурирующее действие на сорбцию Cs-137.

Таблица 5 – Условное обозначение и химический состав модельных растворов

№ р-ра	Концентрация, моль/дм ³				Металл (С, моль/дм ³)	С (H ₃ BO ₃), г/дм ³
	Na	OH ⁻	NO ₃ ⁻	Комплексон		
1н	3	0,75	2,25	–	–	–
2н				ЭДТА – 5×10 ⁻³	Ni – 5×10 ⁻⁴	
3н					Co – 5×10 ⁻⁴	
4н					Cu – 5×10 ⁻⁴	
5н					Cr – 5×10 ⁻⁴	
6н				NTA – 5×10 ⁻³	Ni – 5×10 ⁻⁴	
7н					Cu – 5×10 ⁻⁴	
8н					Cr – 5×10 ⁻⁴	
9н				IDA – 5×10 ⁻³	Ni – 5×10 ⁻⁴	
10н					Cu – 5×10 ⁻⁴	
11н					Cr – 5×10 ⁻⁴	
12н				Оксалат – 5×10 ⁻³	Cu – 5×10 ⁻⁴	
13н*	2	1	ЭДТА – 2,5×10 ⁻⁴ NTA – 1,25×10 ⁻³ IDA – 1,25×10 ⁻³	Cu – 1,25×10 ⁻⁴ Ni – 1,25×10 ⁻⁴ Co – 1,25×10 ⁻⁴ Cr – 1,25×10 ⁻⁴	100	

* Имитат кубового остатка выпарных аппаратов АЭС с реакторами ВВЭР

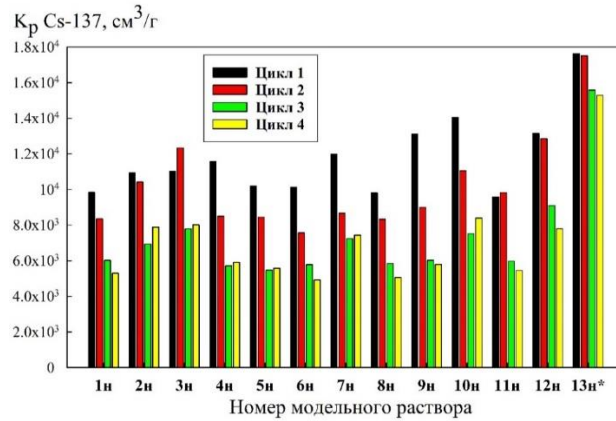


Рисунок 6 – Изменение K_p Cs-137 при эксплуатации РФС-и-210-3/1 в циклах сорбция-десорбция в присутствии органических комплексонов, при соотношении V/m – 1000 мл/г

В динамических условиях оценена эффективность сорбционного извлечения цезия из модельного щелочного раствора в повторяющихся циклах сорбция-десорбция (рисунок 7). С увеличением числа сорбционных циклов эффективность извлечения Cs-137 постепенно возрастает, что, вероятно, связано с постепенным выходом ионита на рабочий режим. Значение сорбции радионуклида из модельного раствора во всех шести сорбционных циклах превышает 98%, что говорит о высокой эффективности ионита (рисунок 7а). Значения десорбции радионуклида раствором HNO_3 – 1 моль/дм³ превышают 95 %, при пропускании 35 мл, в первых четырёх циклах (рисунок 7б). В последующих этапах было зафиксировано постепенное накопление Cs-137 в матрице смолы, которое составляет 3,3 % от всей сорбированной активности, что связано со снижением скорости диффузии. Таким образом, показано, что полученный материал можно использовать в многократно повторяющихся циклах сорбция-десорбция, что позволит снизить количество твёрдых радиоактивных отходов, образующихся в процессе переработки ЖРО.

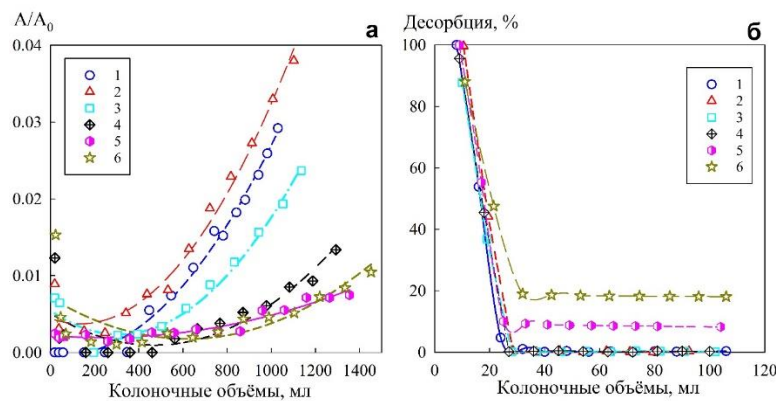


Рисунок 7 – Извлечение Cs-137 из щелочного раствора (NaNO_3 – 2,25 моль/дм³ / NaOH – 0,75 моль/дм³) в динамических условиях; а – выходные кривые сорбции, б – выходные кривые десорбции, 1-6 – номер сорбционного цикла, A_0 – исходная активность раствора (Бк/см³), A – активность фильтрата (Бк/см³)

В главе 4, состоящей из четырёх разделов, представлены результаты и обсуждение исследования сорбционно-селективных свойств пористых РФ-смол в статических и динамических условиях сорбции, изученные в сравнении с непористой РФС.

В разделе 4.1 приведены результаты исследования зависимости сорбционных свойств пористых РФС, полученных путём выщелачивания CaCO_3 , от количества вносимого в жидкую олигомерную смесь неорганического наполнителя на этапе получения ионита. Получены

изотермы сорбции макроколичеств Cs из модельного раствора с pH 9. Рассчитанные по уравнению Ленгмюра значения предельной статической ёмкости по цезию составляют 115, 95, 98 мг/г для РФС-и-210-1/1, РФС-Са-10 и РФС-Са-25 соответственно.

Исследование с помощью СЭМ морфологии поверхности РФС-Са-10 и РФС-Са-25 до и после выщелачивания CaCO_3 раствором HNO_3 0,5 моль/дм³, позволило установить наличие чётко выраженной пористой структуры с порами неправильной формы, имеющих размер 10-30 нм.

Оценку кинетических параметров сорбции Cs (таблица 6) и химическую стабильность РФС в модельном растворе NaNO_3 – 2,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³ проводили в повторяющихся циклах сорбция-десорбция в статических условиях.

Установлена общая тенденция к повышению устойчивости смол с увеличением зёрнения, обусловленная снижением скорости растворения полимеров, о чем свидетельствуют значения t_{\max} (таблица 6). В первом цикле РФС-Са-10 и РФС-Са-25 зёрнением 0,1-0,2 и 0,2-0,5 мм характеризуются повышенными величинами коэффициента распределения Cs-137 по сравнению с РФС-и-210-1/1, что связано с повышенной доступностью сорбционных центров. Общим недостатком пористых РФС в статических условиях является резкое снижение значений коэффициентов распределения Cs-137 во втором и третьем сорбционных циклах, что делает практически невозможным их дальнейшее применение в статических условиях. Кроме того, в процессе деструкции смол происходит снижение коэффициентов внутренней диффузии и повышение времени полуобмена (таблица 6), также связанное с деструкцией смолы.

Таблица 6 – Значения коэффициентов внутренней диффузии и сорбционно-селективные характеристики РФС.

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

* Номер сорбционного цикла
 ** Коэффициент диффузии, см²/мин
 *** Время полуобмена, мин

Извлечение Cs-137 в динамических условиях изучали в повторяющихся циклах сорбция-десорбция при скорости пропускания модельного раствора 50 к.о./ч через слой сорбента зёрнением 0,2-0,5 мм, объёмом 1 мл (рисунок 8). Установлено постепенное увеличение коэффициента очистки при увеличении числа циклов, что связано с выходом ионитов на рабочий режим. Образцы РФС-Са-10 характеризуются наибольшей степенью извлечения Cs-137, в отличие от сорбции в статических условиях, где длительность контакта смолы с раствором превышает 1000 мин, в динамических условиях это время составляет 350±20 минут для каждого сорбционного цикла.

В трех циклах эффективность десорбции Cs-137 раствором HNO_3 , с концентрацией $1,0 \text{ моль/дм}^3$, для всех образцов сопоставима и превышает 95%. Количество несмываемой активности на смолах не превышает 1% от всей суммарной активности, поглощенной в трех сорбционных циклах.

Установлено оптимальное количество вносимого CaCO_3 , которое должно составлять не более 10 мас% (РФС-Са-10), при превышении которого интенсифицируются процессы растворения с последующим снижением сорбционных характеристик ионита, вследствие увеличения поверхности зерна ионита.

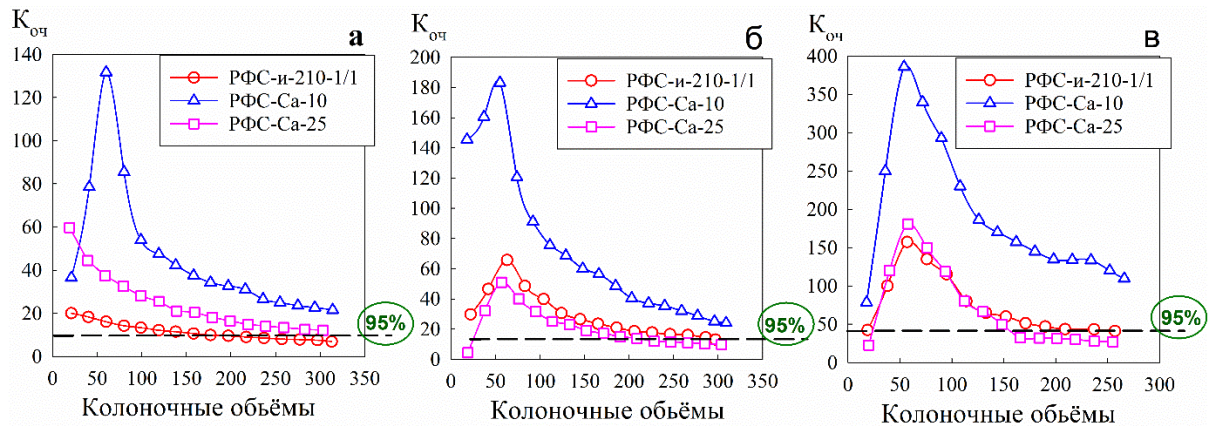


Рисунок 8 – Извлечение Cs-137 из модельного раствора ($\text{NaNO}_3 - 2,25 \text{ моль/дм}^3$, $\text{NaOH} - 0,75 \text{ моль/дм}^3$) в динамических условиях; а, б, в – первый, второй и третий сорбционные циклы, соответственно, зернение – $0,2-0,5 \text{ мм}$, скорость перколяции раствора – 50 к.о./ч .

В разделе 4.2 приведены результаты исследования зависимости сорбционных свойств пористых РФС, полученных полимеризацией реакционной дисперсионной среды, от количества порообразователя, в качестве которого выступает толуол.

С помощью сканирующей электронной микроскопии, установлено, что образец РФС-Т-25 представляет собой матрицу полимера с порами правильной овальной формы, имеющих средний диаметр $12-18 \text{ мкм}$. Образцы РФС-Т-50 и РФС-Т-65 имеют выраженную «пенноподобную» структуру. Диаметр пор составляет $12-35 \text{ нм}$ и $35-42 \text{ нм}$ для РФС-Т-50 и РФС-Т-65, соответственно.

Значения предельной сорбции Cs для пористых образцов, полученные в результате обработки изотерм сорбции уравнением Ленгмюра, в среднем в 3-5 раз превосходят значение, полученное для РФС-и-210-1/1.

Методом ограниченного объема изучены кинетические параметры сорбции Cs-137 из модельного раствора NaNO_3 $2,25 \text{ моль/дм}^3$, NaOH $0,75 \text{ моль/дм}^3$ (рисунок 9, таблица 7). На начальных участках кинетических кривых (10-120 мин) ионообменный процесс на пористых ионитах протекает с большей скоростью по сравнению с РФС-и-210-1/1 (рисунок 9) вследствие большей доступности сорбционных центров.

Скорость сорбции Cs-137 регулируется внутридиффузионным механизмом. Пористые РФС характеризуются большей скоростью массопереноса внутри матрицы полимера, о чём свидетельствуют повышенные значения коэффициентов диффузии (D_i) и меньшие значения времени полуобмена ($\tau_{0,5}$). Прямолок рассчитанных значений D_i составил $10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ (таблица 7).

Повышение удельной поверхности зерна ионита сопровождается ростом скорости окисления и деполимеризации, на что указывают величины коэффициента распределения Cs-137

и t_{max} (таблица 7), согласно которым, среди пористых образцов наибольшей химической стабильностью обладает смола РФС-Т-25.

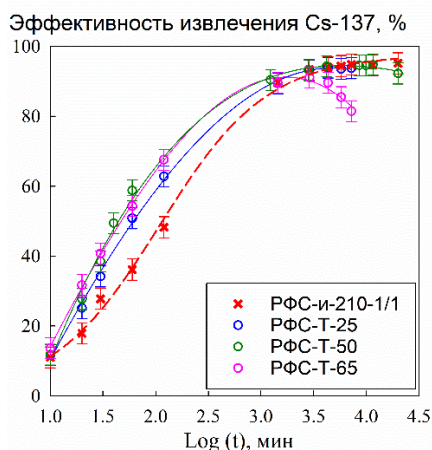


Рисунок 9 – Кинетические кривые сорбции Cs-137 из модельного раствора (NaNO_3 –2,25 моль/дм³, NaOH –0,75 моль/дм³) в статических условиях, V/m – 1000 мл/г.

Таблица 7 – Величины $t_{0.5}$, t_{max} , K_p Cs-137, а также значения D_i

Смола	$D_i \times 10^{-7}$, см ² /мин	$\tau_{0.5}$, мин	K_p , см ³ /г	t_{max} , мин
РФС-и-210-1/1	8,8	47	19600	20000
РФС-Т-25	10,2	41	16000	7200
РФС-Т-50	10,8	39	15000	4300
РФС-Т-65	12,8	32	10000	2900

Извлечение Cs-137 в динамических условиях изучали в повторяющихся циклах сорбция-десорбция при скорости пропускания модельно раствора 50 к.о./ч, через слой сорбента зернением 0,2-0,5 мм, объёмом 1 мл (рисунок 10). Особенностью извлечения Cs-137 в динамических условиях, как и в случае с РФС-Са-10, является постепенное увеличение коэффициента очистки при увеличении числа циклов, что связано с выходом ионитов на рабочий режим. В трех последовательных циклах наибольшая эффективность сорбционного извлечения Cs-137 отмечена на образце РФС-Т-25. Установлено, что внесение в реакционную среду толуола на этапе синтеза, в количестве более 25 мас%, приводит к увеличению скорости окисления и растворения РФС, за счёт повышенной удельной поверхности зерна ионита. Снижение значений коэффициентов очистки на образцах РФС-Т-50 и РФС-Т-65 происходит ввиду того, что положительный эффект от повышенной скорости ионного обмена может быть нивелирован высокой скоростью окисления, что хорошо видно при использовании РФС-Т-65.

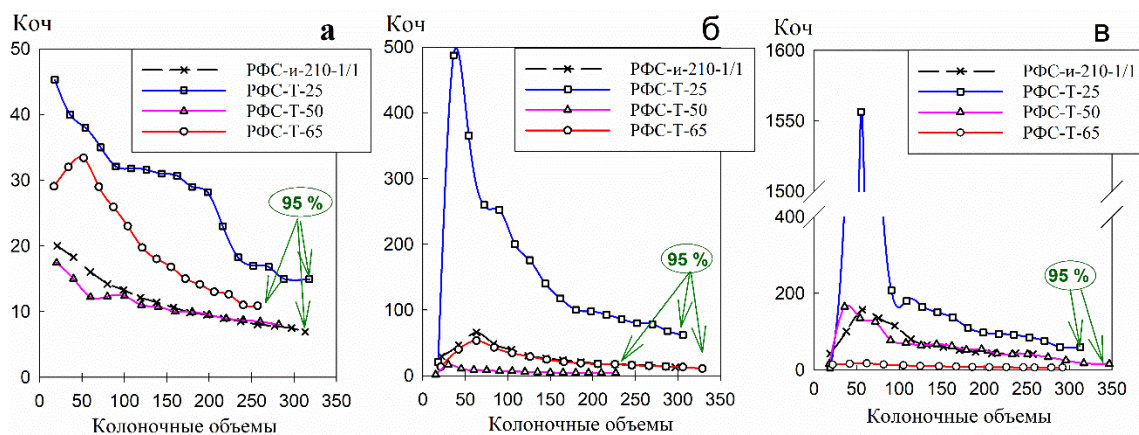


Рисунок 10 – Извлечение Cs-137 из модельного раствора (NaNO_3 –2,25 моль/дм³, NaOH –0,75 моль/дм³) в динамических условиях, а – первый сорбционный цикл, б - второй

сорбционный цикл, в – третий сорбционный цикл, скорость перколяции 50 к.о./ч, зернение 0,2-0,5 мм

В разделе 4.3 приведены результаты исследования термодинамических параметров сорбции Cs, на РФС, полученных в оптимальных условиях синтеза, установление которых описано в предыдущих разделах (таблица 1).

Влияние температуры раствора на скорость адсорбционного извлечения цезия изучено в модельных растворах с pH 9, 11 и >13, при 30 °С, 50 °С и 70 °С, зернение 0,2-0,5 мм. Установлено, что с ростом температуры скорость массопереноса внутри зерна увеличивается, о чём свидетельствует повышение значений константы скорости сорбции для модели псевдо-второго порядка (K_2) (таблица 8).

Таблица 8 – Величины СОЕ Cs-133, а также значения зависимости константы скорости сорбции псевдо-второго порядка (K_2), рассчитанные для модельных растворов различного состава

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

Высокие значения $E_{акт}$ (таблица 9) свидетельствуют о том, что доля энергии может затрачиваться на частичную или полную дегидратацию катиона при его переходе из фазы раствора в фазу смолы. Было обнаружено, что с увеличением pH раствора возрастают значения $E_{акт}$, что, вероятно, связано с ростом ионной силы модельного раствора.

Отрицательные значения свободной энергии Гиббса (ΔG) свидетельствуют о самопроизвольном протекании процесса ионного обмена. Установлено, что с ростом pH раствора значения ΔG по модулю увеличиваются, что говорит о большей эффективности ионного обмена на РФС в щелочных средах.

В целом, термодинамические параметры адсорбции на образцах РФС-и-210-3/1, РФС-Са-10-м, РФС-Т-25-м имеют близкие значения, что свидетельствует об идентичных механизмах ионного обмена и отсутствии влияния порообразователя на сорбционные характеристики ионитов. Формирование пористой структуры главным образом обеспечивает повышенную скорость ионообменного процесса за счет снижения лимитирующего эффекта стадии массопереноса к обменным центрам непосредственно в объеме зерна ионита.

Таблица 9 – Рассчитанные значения энергии активации, энтальпии, энтропии и энергии Гиббса, полученные в модельных растворах с различным рН

Тип сорбента	Раствор	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	$-\Delta H$, кДж/моль	ΔS , кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль
РФС-и-210-3/1	рН 9	31	39	125	82
	рН 11	44	42	132	90
	рН > 13	46	44	151	107
РФС-Са-10-м	рН 9	44	41	134	77
	рН 11	48	49	143	95
	рН > 13	64	51	159	103
РФС-Т-25-м	рН 9	34	32	111	79
	рН 11	46	45	139	94
	рН > 13	62	50	163	143

В разделе 4.3 приведены результаты исследования сорбции Cs-137 из растворов имитаторов, в том числе ЖРО и КО, в динамических условиях с использованием РФС-и-210-3/1, РФС-Са-10-м и РФС-Т-25-м, характеристики которых приведены в таблице 1.

Установлены значения полной динамической обменной емкости по Cs (ПДОЕ) в растворе рН 9 для РФС-и-210-3/1 – 0,178 ммоль/г; РФС-Са-10-м – 0,274 ммоль/г; РФС-Т-25-м – 1,035 ммоль/г.

Оценку эффективности использования ионитов в динамических условиях проводили в условиях сорбции Cs-137 из щелочного модельного раствора состава: NaNO_3 – 2,25 моль/дм³, NaOH – 0,75 моль/дм³ (рисунок 11). Значение эффективного фильтроцикла до проскока в 5%, для РФС-Са-10-м в 1,5 раза больше, чем значение, полученное для непористого ионита РФС-и-210-3/1, и превышает 2000 колоночных объёмов с эффективностью извлечения Cs-137 более 95%.

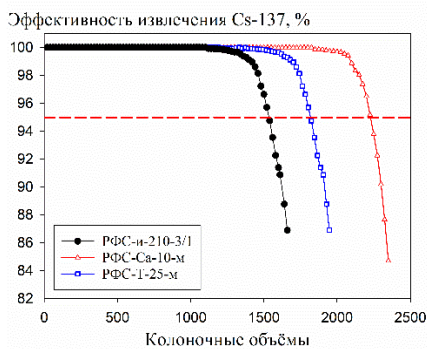


Рисунок 11 – Сорбции Cs-137 из модельного раствора (NaNO_3 –2,25 моль/дм³, NaOH –0,75 моль/дм³), рН > 13, скорость пропускания раствора 12,5 к.о./ч

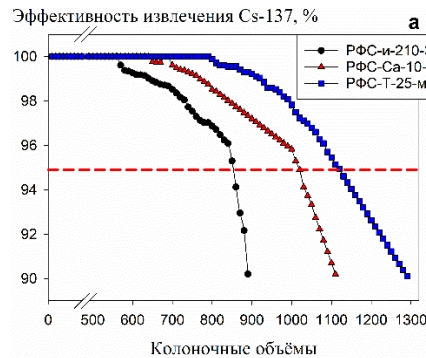
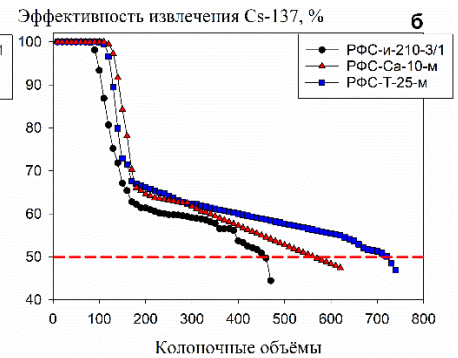


Рисунок 12 – Сорбции цезия из раствора имитатора осветлённой фракции ВАО содержащего: а – Cs-137, б – Cs-133 (0,05 г/дм³) и Cs-137. Скорость пропускания раствора 12,5 к.о./ч



При извлечении Cs из раствора имитатора ВАО (K^+ – 0,6 г/дм³, Al^{3+} – 6,0 г/дм³, Cr^{3+} – 0,4 г/дм³, Si^{2+} – 0,2 г/дм³, NaOH – 100 г/дм³, NaNO_3 – 110 г/дм³, NO_2^- – 35,0 г/дм³, SO_4^{2-} – 1,5 г/дм³, CrO_4^{2-} – 0,9 г/дм³, $^{133}\text{Cs}^+$ – 0,05 г/дм³, рН 12-13) для всех ионитов зафиксировано снижение значений эффективного фильтроцикла в 2 раза (рисунок 12а), в сравнении с модельным щелочным раствором (рисунок 11), что связано с влиянием конкурирующих катионов, содержание которых в сумме значительно выше. Значение эффективного фильтроцикла снижается прямо пропорционально снижению значений ПДОЕ в следующем ряду: РФС-Т-25-м > РФС-Са-10-м > РФС-и-210-3/1. Присутствие в растворе стабильного изотопа Cs-133

концентрацией $0,05 \text{ г/дм}^3$ приводит к резкому снижению значений эффективности сорбционного извлечения (рисунок 12б), ввиду быстрого заполнения адсорбционной емкости.

Для понимания процессов, происходящих при очистке КО, исследована сорбция микроколичеств Cs из имитатора КО АЭС с ВВЭР, содержащего продукты коррозии конструкционных материалов (Co, Cu, Ni, Cr) и комплексообразующие компоненты (ЭДТА, НТА, ИДА, H_3BO_4), содержание ионов Na^+ – 3 моль/дм^3 (рисунок 13).

Установлено, что в процессе пропускания раствора-имитатора КО со скоростью $12,5 \text{ к.о./ч}$ через неподвижный слой ионита, происходит формирование осадков $\text{M}^{n+}(\text{OH})_n$, что приводит к слипанию зерен ионита, в то время как насыщение цезием происходит почти сразу при пропускании 200 к.о. , ввиду повышенной избирательности ионообменного процесса. Степень накопления гидроксидов на поверхности РФС снижается в следующем порядке: $\text{Cr}^{3+} \geq \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} \geq \text{Co}^{2+}$ и хорошо коррелирует с неравенством произведения растворимости и константы устойчивости гидроксидов переходных металлов $-\lg \text{ПП} > \lg K_{\text{уст}}$.

Для РФС-и-210-3/1 и РФС-Т-25-м усредненные значения суммарной сорбции переходных металлов сопоставимы, при этом пористый образец выгодно отличается величиной суммарного поглощения цезия, которая в два раза выше аналогичной для непористого ионита.

При промывке раствором HNO_3 концентрацией 1 моль/дм^3 происходит полное растворение осадка гидроксидов и переход ионита в исходную H^+ -форму с возможностью повторного использования.

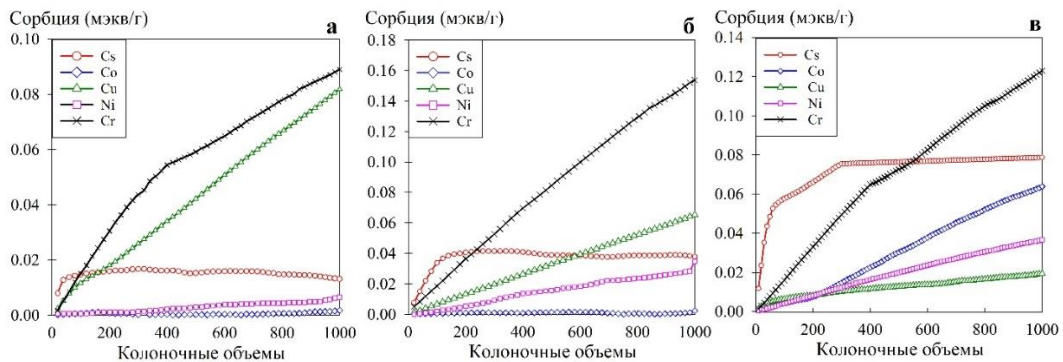


Рисунок 13 – Интегральные кривые сорбции Cs-133 и переходных металлов в динамических условиях, а – РФС-и-210-3/1, б – РФС-Са-10-м, в – РФС-Т-25-м

ВЫВОДЫ

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

2. Установлено оптимальное мольное соотношение резорцин/формальдегид ($1,8/2,2$), при котором происходит формирование наиболее химически стабильного и механически прочного полимера, за счёт образования дополнительных мостиковых структур вида $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_n-$. Впервые показано, что увеличение мольного соотношения резорцин/формальдегид с $0,6/2,2$ до $1,8/2,2$ приводит к росту скорости ионообменного процесса в 4-6 раз и коэффициента

распределения Cs-137 в 4 раза. Значение коэффициента распределения Cs-137, полученное для РФС с мольным соотношением резорцин/формальдегид 1,8/2,2, отверждённой при 210 °С в модельных щелочных растворах (NaNO_3 – 2,25 моль/дм³, NaOH –0,75 моль/дм³, $\text{pH} \geq 13$), составляет $4 \cdot 10^5$ см³/г.

3. Предложены способы получения пористых РФС путем предварительного внесения в жидкую олигомерную смесь порообразователя в виде порошка CaCO_3 , либо толуола с последующим эмульгированием в присутствии ПАВ. Впервые установлено оптимальное содержание порообразователя (CaCO_3 – 10 мас%, толуол – 25 мас%). Избыточное внесение CaCO_3 или толуола сопровождается повышенной скоростью окисления РФС, нивелирующей положительный эффект от повышения скорости ионного обмена. Показано, что скорость ионообменного процесса на пористых РФС в 1,5-2 раза выше в сравнении с непористым ионитом, за счет повышения доступности ионообменных центров, что позволяет сократить время контакта ионита с очищаемым щелочным раствором и снизить скорость его разрушения.

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

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

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в журналах, рекомендованных ВАК, журналы Scopus, WoS, патенты:

1. **Tokar E.A.**, Tutov M.V., Kozlov P.V., Slobodyuk A.B., Egorin A.M. Effect of the Resorcinol/Formaldehyde Ratio and the Temperature of the Resorcinol–Formaldehyde Gel Solidification on the Chemical Stability and Sorption Characteristics of Ion-Exchange Resins // Gels. 2021. Vol. 7, № 4. P. 239.
2. **Tokar E.A.**, Palamarchuk M.S., Tutov M.V., Matskevich A.I., Egorin A.M. Resorcinol-Formaldehyde Resins for Cesium Removal from Solutions Produced after Processing Spent Ion-Exchangers // Key Engineering Materials. 2020. Vol. 842. P. 107-114.
3. **Tokar E.A.**, Palamarchuk M.S., Tutov M.V., Azarova Y.A., Egorin A.M. Synthesis and sorption properties of porous resorcinol–formaldehyde resins prepared by polymerization of the emulsion dispersion phase // Journal Materials Science. 2019. Vol. 54, № 23. P. 14330-14342.
4. Egorin A.M., **Tokar E.A.**, Palamarchuk M.S., Portnyagin A.A., Tutov M.V. Synthesis of porous resorcinol–formaldehyde resins and study of the their sorption characteristics toward Cs in highly mineralized alkaline media // Radiochimica Acta. 2019. Vol. 107, № 12. P. 1145-1153.
5. Egorin A.M., **Tokar E.A.**, Tutov M.V., Portnyagin A.A. Porous Resorcinol-Formaldehyde Resins // Colloids and Interfaces. 2018. Vol. 3, № 1. P. 7.
6. Egorin A.M., Palamarchuk M.S., **Tokar E.A.**, Tutov M.V., Azarova Y.A., Tananaev I.G., Avramenko V.A. Sorption of ¹³⁷Cs from seawater onto resorcinol–formaldehyde resin // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, № 2. P. 160-165.
7. Egorin A.M., Palamarchuk M.S., **Tokar E.A.**, Tutov M.V., Marinin D.V., Avramenko V.A. Concentrating cesium-137 from seawater using resorcinol-formaldehyde resin for radioecological monitoring // Radiochimica Acta. 2017. Vol. 105, № 2. P. 121-127.
8. Egorina, A.M., Sokolnitskaya T.A., Tutov M.V., **Tokar E.A.**, Matveikin M.Y., Avramenko V.A. Composite Selective Sorbents for Sea Water Decontamination from Cesium and Strontium Radionuclides // Doklady physical chemistry. 2015. Vol. 460, № 1. P. 10-14.
9. Патент РФ 2693174. Способ получения сорбентов для извлечения цезия из высокоминерализованных щелочных сред / Егорин А.М., **Токарь Э.А.**, Тутов М.В., Братская С.Ю. № 2018141493; заявл. 26.11.2018; опубл. 01.07.2019 Бюл. № 19.

Материалы конференций:

1. **Токарь Э.А.**, Егорин А.М., Тутов М.В., Диденко Н.А., Слободюк А.Б., Авраменко В.А. Влияние параметров тепловой обработки резорцинформальдегидных смол на их химическую стабильность и эффективность извлечения Cs-137 // VI Международный симпозиум "Химия и химическое образование". Владивосток, 2014. С. 217-218.
2. **Токарь Э.А.**, Тутов М.В., Сокольницкая Т.А., Егорин А.М., Авраменко В.А. Сферогранулированный сорбент для извлечения радионуклидов цезия и стронция из жидких минерализованных сред // IX Научная сессия молодых учёных института химии ДВО РАН, посвященная 100-летию чл.-корр. АН СССР Ю.В.Гагаринского. Владивосток, 2015. С. 15-16.

3. **Токар Е.А.**, Tutov M.V., Egorin A.M., Sokolnitskaya T.A., Avramenko V.A. Composite Selective Sorbents for Extraction of Cesium and Strontium Radionuclides from Sea Water // «Mendeleev-2015». Санкт-Петербург, 2015. С. 134.
4. **Токарь Э.А.** Извлечение цезия-137 из морской воды с использованием резорцинформальдегидной ионообменной смолы // 13-я международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2016». Москва, 2016. С. 77.
5. Егорин А.М., **Токарь Э.А.**, Тананаев И.Г., Авраменко В.А. Извлечение радионуклида Cs-137 из морской воды с использованием резорцинформальдегидной смолы // Международная конференция «Актуальные вопросы ядерно-химических технологий и экологической безопасности». Севастополь, 2016. С. 385-387.
6. **Токарь Э.А.**, Егорин А.М., Мисько Д.С., Мацкевич А.И., Тананаев И.Г., Авраменко В.А. Синтез и свойства пористых резорцинформальдегидных смол для извлечения Cs-137 из щелочных сред // «Радиохимия 2018». Санкт-Петербург, 2018. С. 141.
7. **Токарь Э.А.**, Егорин А.М., Тутов М.В. Получение пористых резорцинформальдегидных смол для извлечения Cs-137 из щелочных сред // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2018. Севастополь, 2018. С. 1149-1152.
8. **Токарь Э.А.**, Егорин А.М., Мисько Д.С., Мацкевич А.И. Влияние типа порообразующего компонента на химическую стабильность резорцинформальдегидных смол и эффективность извлечения Cs-137 // XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Москва, 2019. С. 37.
9. **Токарь Э.А.**, Егорин А.М., Мисько Д.С., Мацкевич А.И. Исследование кинетики сорбции Cs-137 из щелочных сред пористыми резорцинформальдегидными смолами // XXXVI Всероссийский симпозиум молодых ученых по химической кинетике. Москва, 2019. С. 68.

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

Токарь Эдуард Анатольевич

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

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Подписано в печать

Формат 60x90/16. Усл. п. л. 1,56. Уч.-изд. л. 1,03

Тираж 120 экз. Заказ ...