

Сорбция цезия из щелочных растворов на резорцинформальдегидных сорбентах

© В. В. Милютин^{*а}, П. Г. Зеленин^а, П. В. Козлов^б, М. Б. Ремизов^б, Д. А. Кондруцкий^б

^а Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4; *e-mail: vmilyutin@mail.ru

^б ПО «Маяк», 456780, Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

^б АО «Аксион – редкие и драгоценные металлы», 614034, Пермь, ул. Воронежская, д. 56

Получена 10.12.2018, после доработки 03.03.2019, принята к публикации 03.03.2019

УДК 621.039.73

Исследованы сорбционные характеристики различных ионитов фенольного типа по отношению к ^{137}Cs . Показано, что наилучшими сорбционными показателями обладают резорцинформальдегидные сорбенты (РФС) производства АО «Аксион-РДМ» (Россия) марки AXIONIT RCs. Ионообменные материалы на основе РФС эффективно сорбируют ^{137}Cs из растворов с $\text{pH} > 10$ в присутствии преобладающих количеств ионов Na^+ и K^+ . Сорбенты марки AXIONIT RCs могут быть использованы в режиме повторяющихся циклов сорбция–десорбция–регенерация. Полная десорбция ^{137}Cs достигается при пропуске 5–10 колонных объемов растворов HNO_3 с концентрацией 0.5–1.0 моль/дм³. Показана возможность использования РФС для извлечения ^{137}Cs из модельных растворов, имитирующих кубовые остатки АЭС, а также для очистки реальных жидких высокоактивных отходов – осветленной фазы емкостей-хранилищ ВАО радиохимического завода ПО «Маяк» – от радионуклидов цезия.

Ключевые слова: резорцинформальдегидные иониты, сорбция, радионуклиды цезия, извлечение, радиоактивные отходы.

DOI: 10.1134/S003383111906011X

При переработке жидких радиоактивных отходов (ЖРО) наиболее сложной задачей является извлечение радионуклидов из щелочных растворов с высоким содержанием солей стабильных элементов. К такого рода ЖРО относятся, например, кубовые остатки выпарных аппаратов АЭС, которые характеризуются высоким солесодержанием (до 300–350 г/дм³) и сильнощелочной средой ($\text{pH} > 11$). Кроме балластных солей кубовые остатки АЭС содержат значительные количества органических комплексообразующих и поверхностно-активных веществ [1]. К высокосолевым щелочным отходам относятся также ЖРО в емкостях-хранилищах, накопленных от выполнения оружейной программы, концентрация NaOH в которых может достигать 3 моль/дм³ [2, 3]. Главной задачей при переработке данного вида радиоактивных отходов является извлечение из них долгоживущего радионуклида ^{137}Cs , вклад которого общую активность ЖРО достигает 95–99%.

Одним из наиболее эффективных способов извлечения радионуклидов цезия из растворов является сорбция с использованием неорганических сорбентов на основе ферроцианидов переходных металлов [4, 5] и силикотитанатов щелочных металлов [6], обладающих высокой селективностью к ионам цезия. Однако в высокосолевым щелочных средах сорбционные характеристики указанных сорбентов резко снижаются вследствие их химического растворения и пептизации [7].

Для селективного извлечения цезия из щелочных сред могут быть использованы органические иониты

на основе смол фенольного типа – фенолформальдегидные и резорцинформальдегидные катиониты [8]. Сорбенты данного типа успешно использовались для извлечения радиоцезия из сильнощелочных высокоактивных отходов заводов по наработке оружейного плутония [9–11].

Главной особенностью фенольных сорбентов является возможность извлечения цезия из сильнощелочных растворов, что обусловлено наличием в составе сорбентов гидроксильных групп, диссоциирующих в щелочных средах. Повышенная избирательность фенолоальдегидных смол к цезию объясняется тем, что процесс ионного обмена на них сопровождается удалением гидратной оболочки катиона при переходе его из раствора в состав твердой фазы сорбента. При этом предпочтительнее сорбируются катионы с наименьшей энергией гидратации, которая в ряду щелочных металлов убывает от лития к цезию [12]. К недостаткам ионитов фенольного типа относятся их подверженность окислению в щелочных средах, что приводит к уменьшению селективности по отношению к ионам цезия, а также недостаточная механическая прочность гранул сорбентов этого типа [13, 14].

В настоящее время российская компания «Аксион-РДМ» разработала метод синтеза и освоила выпуск опытных партий сорбентов на основе резорцинформальдегидных смол марки AXIONIT RCs, обладающих высокой химической и гидромеханической устойчивостью в щелочных средах [15]. В настоящей работе изучена сорбция цезия на феноль-

ных сорбентах различного типа, в т.ч. производства АО «Аксион-РДМ», из модельных растворов различного состава, а также из реальных жидких радиоактивных отходов – осветленной фазы емкостей-хранилищ высокоактивных отходов радиохимического завода ПО «Маяк».

Экспериментальная часть

Список сорбентов, использованных при выполнении исследований, приведен ниже.

Сорбенты производства АО «Аксион-РДМ»: AXIONIT RCs-пк – сорбент на основе резорцинформальдегидного полимера поликонденсационного типа. Внешний вид: гранулы неправильной формы темно-коричневого цвета размером 0.315–0.80 мм. AXIONIT RCs-гран – сорбент на основе резорцинформальдегидного полимера, импрегнированного в стирол-дивинилбензолную сульфированную матрицу. Внешний вид: гранулы сферической формы темно-красного цвета размером 0.315–0.80 мм.

Сорбенты производства компании Rohm&Haas (США): Duolite CS-100 – фенолформальдегидная смола. Внешний вид: гранулы неправильной формы темно-коричневого цвета размером 0.315–0.60 мм. Amberlite XAD 761 – макропористая фенолформальдегидная смола. Внешний вид: гранулы неправильной формы темно-коричневого цвета размером 0.315–0.60 мм.

Перед использованием фенолформальдегидные (ФФС) и резорцинформальдегидные (РФС) сорбенты выдерживали в дистиллированной воде в течение 12 ч для набухания и затем обрабатывали раствором 0.5 моль/дм³ NaOH в течение 12 ч для перевода сорбента в натриевую форму. После этого сорбенты промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе при 60°C до постоянной массы.

Для получения сравнительных характеристик ФФС и РФС в работе также использовали сферогранулированный неорганический сорбент на основе ферроцианида никеля и гидроксида циркония марки «Термоксид-35» (ТУ 6200-305-12342266–98) производства НПФ «Термоксид» (Заречный Свердловской обл.). Сорбент «Термоксид-35» представляет собой гранулы сферической формы темно-зеленого цвета размером 0.315–0.80 мм. Предварительной обработке сорбент не подвергали.

Сорбционные характеристики сорбентов определяли на примере сорбции микроколичеств ¹³⁷Cs в статических и динамических условиях. Статические эксперименты проводили путем непрерывного перемешивания аликвоты жидкой фазы (20 см³) и навески воздушно-сухого образца сорбента массой 0.05 г (соотношение Т : Ж = 1 : 400) в течение 48 ч. Затем жидкую и твердую фазы разделяли путем фильтрова-

ния через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в фильтрате удельную активность ¹³⁷Cs.

По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d) ¹³⁷Cs по формуле

$$K_d = [(A_0 - A_p)/A_p]V_p/m_c,$$

где A_0 , A_p – соответственно исходная и равновесная удельная активность ¹³⁷Cs в растворе, Бк/см³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г.

При сорбции ¹³⁷Cs в динамических условиях 3 см³ набухшего сорбента помещали в полиэтиленовую сорбционную колонку с внутренним диаметром 10 мм и пропускали через сорбент раствор с постоянной скоростью 9 см³/ч (3 к.о./час). Фильтраты после колонки собирали по фракциям и определяли в них удельную активность ¹³⁷Cs. По результатам анализа фильтратов строили выходные кривые сорбции в координатах коэффициент очистки ($K_{оч}$)–объем пропущенного раствора, выраженный в колоночных объемах (к.о.). Значение $K_{оч}$ рассчитывали по формуле $K_{оч} = A_0/A_{ф}$, где A_0 и $A_{ф}$ – соответственно удельная активность ¹³⁷Cs в исходном растворе и в фильтрате после колонки с сорбентом, Бк/см³.

При изучении десорбции ¹³⁷Cs сорбент после окончания сорбции промывали водой (50 см³) и десорбировали цезий в динамических условиях раствором 0.5 или 1.0 моль/дм³ HNO₃. Скорость пропускания десорбирующего раствора – 3.0 см³/ч (1.0 к.о./ч).

При сорбции цезия в многоциклическом режиме после окончания десорбции сорбент промывали водой и пропускали 50 см³ раствора 0.5 моль/дм³ NaOH в течение 5 ч для перевода смолы в натриевую форму. После промывки водой сорбент использовали в следующем цикле.

Сорбцию микроколичеств ¹³⁷Cs проводили из модельных растворов, содержащих переменные количества NaNO₃ и NaOH, а также из растворов, имитирующих кубовые остатки АЭС с реактором типа ВВЭР (модельный раствор N 1) и осветленную фазу емкостей-хранилищ высокоактивных отходов (ВАО) радиохимического завода ПО «Маяк» (модельный раствор N 2) следующего состава:

модельный раствор N 1, г/дм³: NaNO₃ 146, KNO₃ 14, бораты 100 (в пересчете на H₃BO₃); pH 12.0; модельный раствор N 2, г/дм³: NaOH 120, NaNO₃ 41.1, NaNO₂ 52.5, Al(NO₃)₃·9H₂O 83.3, Na₂SiO₃·9H₂O 2.52, NaCl 1.65, Na₂SO₄ 11.37, K₂CrO₄ 4.47, CsNO₃ 0.0733.

Перед началом экспериментов в модельные растворы вносили метку ¹³⁷Cs (без носителя) в количестве около 10⁵ Бк/дм³.

Удельную активность ¹³⁷Cs в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Москва).

Результаты и обсуждение

Сорбция ^{137}Cs в статических условиях

Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs при сорбции из модельного раствора состава, моль/дм³: NaOH 0.1, NaNO₃ 3.4 на различных сорбентах приведены ниже.

Сорбент	K_d ^{137}Cs , см ³ /г
AXIONIT RCs-пк	$(2.1 \pm 0.2) \cdot 10^3$
AXIONIT RCs-гран	$(4.5 \pm 0.3) \cdot 10^3$
Duolite CS-100	250 ± 10
Amberlite XAD 761	230 ± 10

Представленные результаты показывают, что среди изученных смол фенольного типа наилучшими сорбционными характеристиками при сорбции их щелочных растворов обладают РФС производства АО «Аксион-РДМ»: AXIONIT RCs-пк и AXIONIT RCs-гран. В связи с этим, для дальнейших экспериментов были выбраны эти сорбенты.

На рис. 1 изображена зависимость K_d ^{137}Cs на сорбенте AXIONIT RCs-гран от pH равновесной жидкой фазы на фоне 0.1 моль/дм³ NaNO₃. Полученные результаты показывают, что сорбция ^{137}Cs на РФС наиболее эффективно протекает в щелочных средах и достигает максимума при pH > 10.

Для определения возможности извлечения ^{137}Cs из высокосолевых щелочных растворов была снята зависимость K_d ^{137}Cs на сорбенте AXIONIT RCs-гран от концентрации NaOH в растворах NaNO₃ + NaOH при постоянной концентрации ионов натрия 3.5 моль/дм³ (рис. 2). На рисунке для сравнения приведена аналогичная зависимость для сорбента Термоксид-35.

Из рис. 3 видно, что РФС AXIONIT RCs-гран способен к эффективной сорбции ^{137}Cs из растворов, содержащих, по крайней мере, 0.6 моль/дм³ NaOH. Для сорбента Термоксид-35 наблюдается резкое снижение K_d ^{137}Cs при увеличении концентрации NaOH в растворе.

Для изучения селективности сорбции ^{137}Cs были определены зависимости K_d ^{137}Cs на сорбенте AXIONIT RCs-гран от концентрации NaNO₃ и KNO₃ в растворе, pH 13.0. Полученные результаты приведены на рис. 3. Они показывают, что сорбция ^{137}Cs на РФС эффективно протекает при концентрации NaNO₃ до 4 моль/дм³, присутствие ионов калия сказывается на сорбции цезия в большей степени.

Значения K_d ^{137}Cs на различных сорбентах при сорбции цезия из модельных растворов NN 1 и 2 приведены в таблице.

Полученные данные указывают на перспективность использования РФС для очистки от радионук-

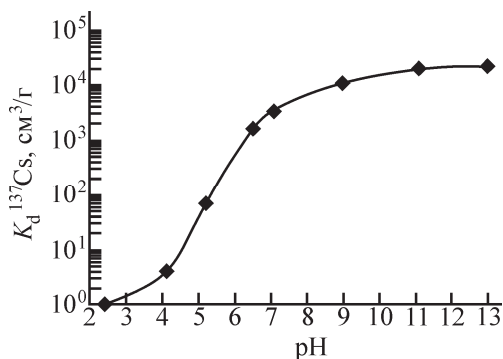


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs на сорбенте AXIONIT RCs-гран от pH равновесной жидкой фазы (0.1 моль/дм³ NaNO₃).

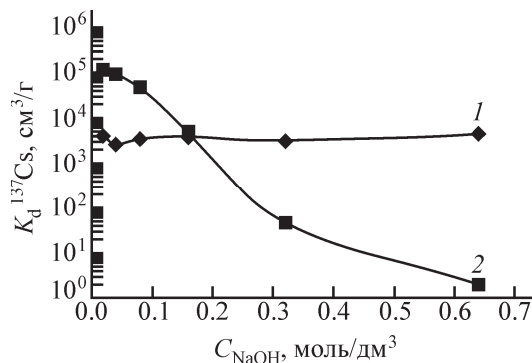


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs от концентрации NaOH на сорбенте AXIONIT RCs-гран (1) и Термоксид-35 (2), $[\text{NaOH} + \text{NaNO}_3] = 3.5$ моль/дм³.

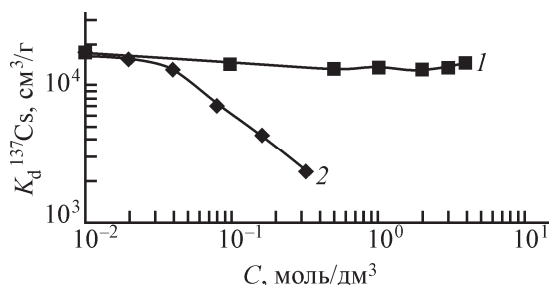


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs на сорбенте AXIONIT RCs-гран от концентрации NaNO₃ (1) и KNO₃ (2), pH 13.0.

лидов цезия щелочных высокосолевых жидких радиоактивных отходов, например, кубовых остатков АЭС и щелочных декантатов емкостей-хранилищ ВАО.

Коэффициенты распределения (K_d , см³/г) ^{137}Cs на различных сорбентах при сорбции из модельных растворов NN 1 и 2

Модельный раствор	AXIONIT RCs-пк	AXIONIT RCs-гран	Термоксид-35
N 1	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^3$	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^3$
N 2	$(1.3 \pm 0.2) \cdot 10^3$	$(3.5 \pm 0.3) \cdot 10^3$	7.8 ± 0.1

Сорбция ^{137}Cs в динамических условиях

Выходные кривые сорбции ^{137}Cs из модельного раствора N 1, имитирующего кубовый остаток АЭС ВВЭР, на сорбенте AXIONIT RCs-гран в координатах коэффициент очистки ($K_{\text{оч}}$)—объем пропущенного раствора (V_p) в двух последовательных циклах сорбции приведены на рис. 4. Выходные кривые десорбции ^{137}Cs в координатах A/A_0 — V_p где A и A_0 — удельная активность ^{137}Cs в десорбате и в исходном растворе соответственно, приведены на рис. 5. Десорбцию после первого цикла сорбции проводили 0.5 моль/дм³ HNO_3 , после второго — 1.0 моль/дм³ HNO_3 .

Представленные результаты показывают, что при сорбции ^{137}Cs на сорбенте AXIONIT RCs-гран из модельного раствора, имитирующего кубовый остаток АЭС ВВЭР, в первом и во втором цикле сорбции показатели очистки остаются практически на одном уровне. Значения $K_{\text{оч}}$ от ^{137}Cs составляют 300–400 и 500–700 при пропускании первых 100 к.о. раствора в первом и во втором циклах соответственно.

Результаты десорбции ^{137}Cs растворами 0.5 и 1.0 моль/дм³ HNO_3 демонстрируют, что практически полная десорбция ^{137}Cs достигается при пропускании соответственно 5 и 10 к.о. элюирующего раствора. Степень десорбции цезия, рассчитанная по остаточной активности твердой фазы сорбента, составила не менее 99%.

Результаты, полученные на модельных растворах позволили рекомендовать РФС для очистки реальных ЖРО — осветленной фазы емкостей-хранилищ ВАО радиохимического завода ПО «Маяк» следующего усредненного состава, г/дм³: NaOH 60, Na 65, K 1.9, Al 2.7, Cr 1.5, NO_3^- 200, SO_4^{2-} 6.0. Удельная активность радионуклидов ^{137}Cs и ^{134}Cs в ВАО составляет $3.9 \cdot 10^{10}$ и $1.9 \cdot 10^7$ Бк/дм³ соответственно.

Предварительными экспериментами было показано, что наиболее полно ^{137}Cs извлекается из ВАО, предварительно разбавленных водой. В связи с этим сорбцию радионуклидов цезия проводили из ВАО, разбавленных дистиллированной водой в 10 раз. Перед сорбцией раствор фильтровали через бумажный фильтр. При испытаниях использовали сорбент AXIONIT RCs-пк. Сорбцию проводили в динамических условиях с использованием хроматографической колонки с внутренним диаметром 4 мм, объем сорбента в колонке 0.6 см³, скорость пропускания раствора 3 см³/ч (5 к.о./ч). На рис. 6 приведена выходная кривая сорбции ^{137}Cs из реальных ВАО, разбавленных в 10 раз, на сорбенте AXIONIT RCs-пк.

Полученные результаты свидетельствуют об устойчивом снижении активности ^{137}Cs в ВАО в 10^3 – 10^4 раз при пропускании по крайней мере 500 к.о.

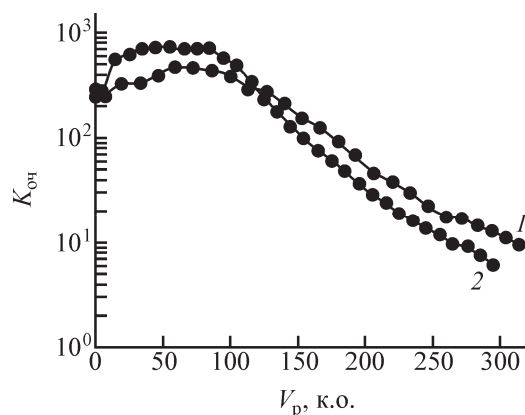


Рис. 4. Выходные кривые сорбции ^{137}Cs из модельного раствора N 1 на сорбенте AXIONIT RCs-гран в двух последовательных циклах. Номера кривых соответствуют номеру цикла.

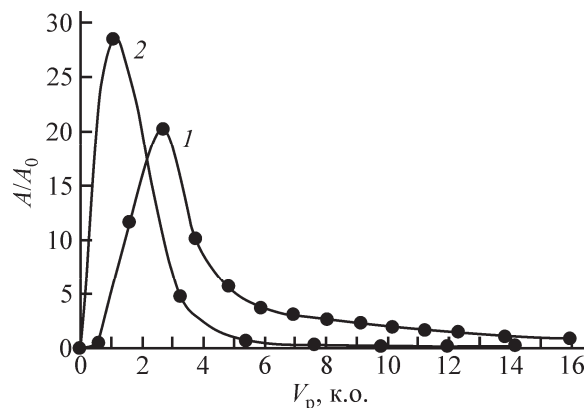


Рис. 5. Выходные кривые десорбции ^{137}Cs 0.5 моль/дм³ HNO_3 (1) и 1.0 моль/дм³ HNO_3 (2).

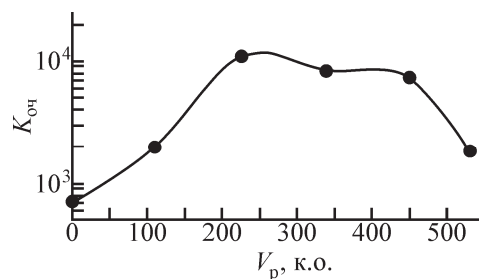


Рис. 6. Выходная кривая сорбции ^{137}Cs из реальных ЖРО — осветленной фазы емкостей-хранилищ ВАО, разбавленных в 10 раз на сорбенте AXIONIT RCs-пк.

ЖРО. Достигнутые показатели очистки позволяют перевести данный вид ЖРО из высокоактивных в среднеактивные отходы.

Таким образом, ионообменные материалы на основе резорцинформальдегидных смол (РФС) способны к эффективной сорбции ^{137}Cs из сильнощелочных сред ($\text{pH} > 10$) в присутствии преобладающих коли-

чество ионов натрия и калия. Среди изученных образцов РФС наилучшими сорбционными характеристиками обладает сорбенты марки AXIONIT RCs-гран и AXIONIT RCs-пк производства АО «Аксион-РДМ» (Пермь). РФС могут быть использованы в режиме повторяющихся циклов сорбция–десорбция–регенерация. Полная десорбция ^{137}Cs достигается при пропускании 5–10 колоночных объемов растворов 0.5–1.0 моль/дм³ HNO₃. Резорцинформальдегидные смолы эффективно извлекают радионуклиды цезия из щелочных высокосолевых жидких радиоактивных отходов, например, кубовых остатков АЭС. Показана возможность глубокой (3–4 порядка) очистки от радионуклидов ^{137}Cs реальных ЖРО высоко-го уровня активности – осветленной фазы емкостей-хранилищ ВАО радиохимического завода ПО «Маяк» – с использованием сорбента AXIONIT RCs-пк.

Список литературы

- [1] Дмитриев С. А., Лифанов Ф. А., Савкин А. Е., Лаценов С. М. // Атом. энергия. 2000. Т. 89, N 5. С. 365–372.
- [2] Пронь И. А., Колупаев Д. Н., Ремизов М. Б. и др. // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды. 2013. N 1. С. 22–28.
- [3] Баторшин Г. Ш., Ремизов М. Б., Козлов П. В. и др. // Вопр. радиац. безопасности. 2015. N 1. С. 3–10.
- [4] Шарыгин Л. М., Муромский А. Ю., Моисеев В. Е. и др. // Атом. энергия. 1997. Т. 83, N 1. С. 17–23.
- [5] Милютин В. В., Михеев С. В., Гелис В. М., Козлитин Е. А. // Радиохимия. 2009. Т. 51, N 3. С. 261–263.
- [6] Милютин В. В., Некрасова Н. А., Яничева Н. Ю. и др. // Радиохимия. 2017. Т. 59, N 1. С. 59–62.
- [7] Милютин В. В., Гелис В. М. // Радиохимия. 2008. Т. 50, N 1. С. 57–59.
- [8] Bibler J. P., Wallace R. M. Patent US 5441991A. 1992.
- [9] Hassan N. M., Adu-Wusu K., Marra J. C. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2004. Vol. 262. P. 579–586.
- [10] Duignan M. R., Nash C. A. // Sep. Sci. Technol. 2010. Vol. 45. P. 1828–1840.
- [11] Козлов П. В., Ремизов М. Б., Логунов М. В. и др. // Вопр. радиац. безопасности. 2017. N 1. С. 34–41.
- [12] Каргов С. И., Шелковникова Л. А., Иванов В. А. // ЖФХ. 2012. Т. 86, N 5. С. 959–966.
- [13] Hubler T. L., Franz J. A., Shaw W. J. et al. Report of Pacific Northwest National Laboratory. Richland, Washington (USA), 1995.
- [14] Шелковникова Л. А., Гавлина О. Т., Иванов В. А. // ЖФХ. 2011. Т. 85, N 9. С. 1652.
- [15] Третьяков В. А., Кондрюцкий Д. А., Бобров А. Ф. и др. Патент RU 2521379. 13.02.2013 // БИ. 2014. N 18.