

Конопля М.М.¹, Ольховик Ю.А.², Шабалин Б.Г.²

¹ *Институт прикладных проблем физики и биофизики НАН Украины*

² *ГУ «Институт геохимии окружающей среды НАН Украины»*

АДСОРБЦИЯ НИТРАТА ЦЕЗИЯ И ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КИНЕТИКИ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ ОБРАЗЦОВ СМЕСЕЙ КАТИОНО- И АНИОНООБМЕННЫХ СМОЛ, ОБРАБОТАННЫХ ГЕЛЯМИ ХИТОЗАНА

Исследованы характеристики смесей ионообменных смол в отношении адсорбции цезия из растворов его нитрата. Приведены результаты исследования процесса выщелачивания цезия из образцов смесей, обработанных гелями хитозана, в растворе NaCl (0,9 % изотонический, pH = 5–7,5) и механизм процесса выщелачивания.

Введение

Среди радиоактивных отходов (РАО), образующихся в процессе эксплуатации атомных электрических станций (АЭС), особый интерес представляют отработанные ионообменные смолы (ИОС). Их особенность состоит в том, что, в отличие от других видов жидких радиоактивных отходов (ЖРО), они не концентрируются и к настоящему времени эффективного решения о способах их переработки до состояния, приемлемого для передачи на длительное хранение или захоронение, не предложено.

Существующие технологии переработки ИОС АЭС предусматривают их включение в различные матрицы с возможным предварительным сокращением объема фиксирующего материала [1]. На практике в качестве связующих ИОС широко используются цемент, битум, терморезистивные смолы и др. Вместе с тем, в общепринятых методах обращения с отработанными ИОС, существуют естественные недостатки, затрудняющие их применение.

Цементирование

К недостаткам метода можно отнести: увеличение объемов отвержденных отходов в 6–10 раз по сравнению с исходными объемами, большие затраты на хранение и транспортировку конечного продукта, необходимость тщательного контроля конечного продукта на соответствие требуемым прочностным характеристикам. Степень включения отработанных смол в цементный компаунд не превышает 10–15 %. При исходной активности ИОС порядка $n \times E5 \text{ Бк} \times \text{дм}^{-3}$ и установленном уровне снятия с регулирующего контроля $100 \text{ Бк} \times \text{кг}^{-1}$ цементный компаунд должен сохранять свои защитные свойства не менее 300 лет.

Битумирование

Недостатки метода битумирования: увеличение объемов отвержденных отходов в 3–5 раз по сравнению с исходными РАО, термическая нестабильность битумов (особенно в присутствии щелочей), возможность их расслоения при длительном хранении, пожароопасность, биологическая неустойчивость, а также большая стоимость переработки и высокие затраты на хранение конечного продукта.

Терморезистивные смолы

Стоимость кондиционирования переработанной ИОС с использованием терморезистивных смол заведомо очень дорогой процесс, что существенно ограничивает применение этого метода.

Термическая обработка

Недостатки: сжигание ИОС на установках сжигания твердых РАО возможно лишь в ограниченном количестве и требует проведения специальной подготовки смол и узла сжигания для обеспечения эффективности процесса с учетом образования в отходящих газах токсичных и коррозионно-активных продуктов в виде оксидов азота и серы, продуктов

неполного термического разложения сополимеров стирола и дивинилбензола, а также диоксинов [2].

Глубокая дезактивация

Суть технологии состоит в регенерации ионитов специально подобранными растворами сильных кислот, обеспечивающими высокую степень элюирования радионуклидов. Однако объемы вторичных ЖРО при этом возрастают в 3—5 раз, вследствие этого возникает необходимость использования установок для обращения с вторичными РАО.

Следует отметить, что в настоящее время отсутствие эффективных технологий утилизации отработанных ИОС сопровождается накоплением дополнительных значительных объемов РАО на АЭС без гарантируемых сроков хранения.

В настоящей работе представлены результаты исследований процессов адсорбции цезия из растворов его нитрата образцами смесей ионообменных смол катионита КБ-4П2 и анионита АН-31, изучен процесс выщелачивания цезия из образцов смесей ИОС, обработанных гелями хитозана в растворе NaCl (0,9 % изотонический, pH 5—7,5), и рассмотрен механизм процесса выщелачивания.

Методика исследований, результаты и их обсуждение

Суть предлагаемого метода утилизации отработанных ИОС состоит в том, что в гель на основе хитозана при перемешивании добавляют дисперсный раствор отработанных ИОС с добавкой, в случае необходимости, комплексонов в количестве 2—20 мг×дм⁻³, которые способствуют образованию нерастворимых соединений с радионуклидами в объеме геля [3, 4]. Процесс образования химически плотного, наполненного отработанными ИОС геля, происходит в течение 45—90 мин с последующей или непрерывной контейнеризацией. Степень наполнения хитозанового геля дисперсией отработанных ИОС изменяется в пределах 25—75 масс. %. При этом физико-химические показатели прочности геля в условиях длительного хранения могут измениться лишь на 20—30 % в связи высокой стабильностью хитозана при радиолитическом под действием γ -излучения. Так, прочность хитозановых пленок, облученных дозой 100 кГр, снижается лишь на 20 % [5, 6].

Следует также отметить биологическую устойчивость гелей хитозана к воздействию факторов окружающей среды – микробов, грибов, других видов биоты [3].

Известно, что сорбционные свойства хитозана при обработке технологических растворов и почв для выведения из природного кругооборота тяжелых металлов и радионуклидов превосходят по ряду показателей такие известные сорбенты, как КУ-2-8, КБ-4, Dowex А-1, Zerolit 225, а низкая зольность позволяют минимизировать количество отходов при их компактизации и утилизации [7—9]. Кроме того, физическая модификация геля может быть совмещена с получением композиций хитозана с другими сорбентами (ферритом, каолином, солями ферроцианидов переходных металлов и другими неорганическими солями, а также углем), специфические сорбционные свойства которых существенно расширяют круг решаемых задач.

Отметим, что по литературным данным [4], хитозан в виде волокнистого сорбента «Микотон» не сорбирует или слабо сорбирует щелочные металлы, в частности цезий.

Адсорбция растворов CsNO₃ смесями катионита и анионита

Для изучения процессов адсорбции использовали следующие ионообменные смолы:

Катионит КБ-4П2 ГОСТ 20298-74

- Функциональные группы – карбоксильные;
- Ионная форма катионита – натриевая;
- Тип – полимеризационный;
- Структура – гелевая;
- Плотность – 0,835 г×см⁻³

- Область применения – удаление бикарбонатной жесткости воды, селективное удаление малых количеств двухвалентных катионов;
- Объемная доля рабочей фракции – 95 %;
- Удельный объем в Na-форме – $6,0 \text{ см}^3 \times \text{г}^{-1}$;
- Полная статистическая обменная емкость (ммоль/см³) – 3,5 по ГОСТ 20255;1
- Осмотическая стабильность (%) – 75 по ГОСТ 17338.

Анионит АН-31 ГОСТ 20301-74

- Функциональные группы – вторичные и третичные алифатические аминогруппы;
- Ионная форма анионита – хлоридная;
- Тип – поликонденсационный;
- Структура – гелевая;
- Плотность – $0,85 \text{ г} \times \text{см}^{-3}$;
- Область применения – водоподготовка, гидрометаллургия;
- Слабоосновный анионит;
- Объемная доля рабочей фракции – 92 %;
- Удельный объем в ОН-форме, (см³×г⁻¹) – $3,3 \pm 0,2$;
- Удельная поверхность – $20—45 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ по ГОСТ 10898.5-84;
- Полная статистическая обменная емкость (ммоль×см⁻³) – 2,6 по ГОСТ 20255.1-84;
- Осмотическая стабильность (%) – 85 по ГОСТ 17338-81.

Динамическая обменная емкость

Динамическую обменную емкость определяли по ГОСТ 20255.2-84: в растворе хлористого натрия с концентрацией $0,01 \text{ моль} \times \text{дм}^{-3}$ (0,01 Н), ГОСТ 4233-77 х. ч. и в растворе соляной кислоты с концентрацией $0,0035 \text{ моль} \times \text{дм}^{-3}$ (0,0035 Н) ГОСТ 3118-77.

Исследование адсорбции проводили в статических условиях из модельных растворов CsNO₃ с концентрацией $0,3—1,5 \text{ ммоль} \times \text{дм}^{-3}$ ($40—225 \text{ мг Cs} \times \text{дм}^{-3}$) и pH = 6,8—7,0 с определением статической обменной емкости (СОЕ).

Кинетику адсорбции из растворов CsNO₃ определяли с помощью метода спектрофотометрии в видимом и УФ участке спектра спектрофотометром «Sperecord –M40» с рабочим диапазоном 200—909 нм. Предварительно для каждого раствора определяли коэффициент экстинкции. Спектры растворов снимали в УФ-области (200—360 нм) и видимой области (360—900 нм), определяли оптическую плотность (D) для каждой концентрации (C) и строили калибровочную кривую $D = f(C)$. Тангенс угла наклона полученной прямой отвечает коэффициенту экстинкции. Для определения кинетики адсорбции брали растворы с разной концентрацией препарата. Навески образцов смеси ИОС помещали в бюкс и заливали раствором CsNO₃ (10 или 15 мл) с известной концентрацией. Через определенные промежутки времени на спектрофотометре измеряли меру поглощения ультрафиолетового или видимого излучения (% T) при характерной длине волны. Для этого 4 мл водной вытяжки помещали в кварцевую кювету, а в контрольную кювету помещали такое же количество дистиллированной воды. По логарифмической кривой $D = f(\lg(\% T))$ находили значения оптической плотности, которые отвечают величинам процента пропускания. Измерения проводили до тех пор, пока значения не становились стабильными. Количество CsNO₃ (G), перешедшего из раствора в образец смеси ИОС за определенные промежутки времени, определяли по формуле:

$$G = CV, \quad (1)$$

где $C = D/E$; C – концентрация CsNO₃ в растворе ($\text{г} \times \text{мл}^{-1}$), D – оптическая плотность, E – коэффициент экстинкции, V – объем раствора.

После расчета количества CsNO₃, перешедшего из раствора за определенные промежутки времени, строили кинетическую кривую.

Статическая модель адсорбции использовалась для создания типичного градиента концентраций. Навеску образца помещали в бюкс, заливали раствором CsNO_3 (модуль 100) и инкубировали в течение определенного времени, затем методом спектрофотометрии анализировали концентрацию вещества в растворе. По полученным значениям строили график в координатах (адсорбция-концентрация)/(нач. концентрация) в % от введенного – время (циклы адсорбции по 30 мин) (рис. 1). Обработку кинетических кривых адсорбции выполняли по программе ORIGIN 7 [15].

Кинетика адсорбции – изотерма адсорбции аппроксимировалась по модели Лэнгмюра [10]:

$$A = \frac{A_{\max} \cdot k \cdot C_{eq}}{1 + k \cdot C_{eq}} \quad (2)$$

где A – количество адсорбированного вещества, $\text{мг} \times \text{г}^{-1}$, о.е. (относительные единицы); C_{eq} – концентрация вещества в растворе в равновесии, $\text{мг} \times \text{дм}^{-3}$; A_{\max} – и k – константы Лэнгмюра, представляющие собой насыщающую способность и константу адсорбционного равновесия соответственно.

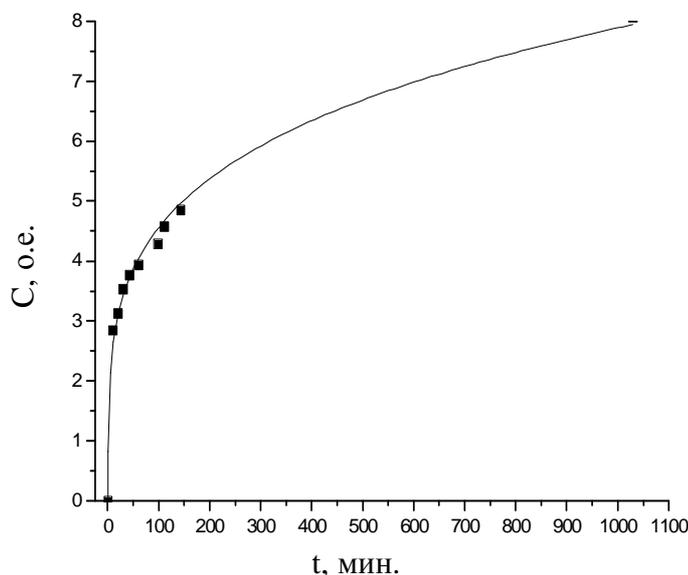


Рис. 1. Кинетика адсорбции CsNO_3 из раствора с концентрацией $1 \text{ ммоль} \times \text{дм}^{-3}$ смесью ИОС: C – в о.е. (относительные единицы)

Для аппроксимации экспериментальных результатов использовали уравнение Лэнгмюра в линейной форме:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\max} \cdot k} \cdot \frac{1}{C_{eq}} + \frac{1}{A_{\max}} \quad (3)$$

Графическая зависимость, построенная в координатах $1/A = f(1/C_{eq})$, представляет собой прямую линию с углом наклона $1/A_{\max} \times k$, отсекающая отрезок на оси ординат, равный $1/A_{\max}$, что подтверждает критерий применимости уравнения Лэнгмюра к изучаемой системе. Коэффициент корреляции составляет 0,98823. Предельная адсорбционная емкость смеси ИОС по раствору CsNO_3 составляет $1,49 \text{ ммоль} \times \text{г}^{-1}$.

Поскольку в процессе адсорбции ионов Cs^+ действует кинетически-диффузионный механизм, был проведен расчет коэффициентов диффузии (D) по методике, описанной в [11].

Как видно из таблицы 1, величины D возрастают при переходе к более концентрированным растворам. Для выяснения вопроса о том, является ли диффузия сорбата в объем гранул смеси ИОС эстафетным или фронтальным процессом, были проанализированы за-

висимости относительной скорости адсорбции (скорости достижения равновесия) от концентрации сорбата. При повышении исходной концентрации сорбата в растворе скорость процесса возрастает пропорционально росту концентрации. Был сделан вывод о том, что при низкой концентрации сорбата лимитирующей стадией является внешняя диффузия или химическая реакция (при повышении концентрации), так как процесс протекает с участием легкодоступных сорбционных центров, находящихся на поверхности гранул. В случае изначально набухшего образца ИОС в сорбцию Cs⁺ возрастает вклад внутренней диффузии и уменьшается относительная скорость сорбции по мере увеличения исходной концентрации сорбата. Для оценки лимитирующей стадии процесса сорбции были также рассчитаны значения критерия Vi, в который входит соотношение коэффициентов массопереноса β и диффузии D, характеризующих скорости внешней и внутренней диффузии. Данный критерий имеет значение для анализа процессов массопереноса с участием твердой фазы сорбента, поскольку позволяет определить область протекания диффузионного процесса. При значениях Vi < 1 скорость массопереноса определяется, в основном, скоростью внешней диффузии, а при Vi > 30 – внутренней [12, 13]. Проведенные расчеты показали, что величина критерия Vi находится в интервале от 7 до 13, т.е. скорость адсорбции Cs⁺ всеми гранулами смеси ИОС зависит как от внешне-, так и внутридиффузионных процессов.

Представляло интерес оценить динамическую обменную емкость (ДОЕ) смеси ИОС относительно адсорбции Cs⁺. Полученное значение ДОЕ составило 0,22 ммоль×г⁻¹, что близко к величине емкости, полученной в статических условиях при изучении сорбции Cs⁺ из растворов CsNO₃ с концентрацией 0,3 ммоль×дм⁻³.

Таблица 1. Параметры сорбции цезия смесью К/А из раствора CsNO₃ (рН 6,0; V/m = 1000)

C ₀ [CsNO ₃] ммоль×дм ⁻³	Коэффициент диффузии D, 10 ⁹ м ² ×с ⁻¹	СОЕ ммоль×г ⁻¹	K _d , мл×г ⁻¹
0,3	2,4	0,27	8100
0,45	1,8	0,65	2200
1,0	1,05	0,89	660

Исследование процесса выщелачивания цезия из смесей образцов ИОС в растворах NaCl (0,9 % изотонический, рН 5—7,5)

Для приготовления образцов ИОС были использованы пластифицированные глицерином 2 % гелевые растворы среднемолекулярного (72 kDa)* хитозана в 2 % уксусной кислоте. Содержание глицерина изменялось в пределах 2—10 масс. %. Характеристика образцов ИОС, обработанных гелями хитозана:

- Смесь катионит/анионит 1:1;
- Плотность 0,841 г×см⁻³;
- Гель ацетата хитозана 2 %;
- Степень наполнения: 48 масс. %, 63 об. %, пластификатор – 10 масс. %.

Использовали статическую модель десорбции. Навеску образца, обработанную раствором CsNO₃ до насыщения, помещали в бюкс, заливали физраствором (модуль 100) и инкубировали в течение определенного времени, а затем анализировали концентрацию вещества в растворе. По полученным значениям строили график в координатах (Десорбция–концентрация)/(нач. концентрация) в % от введенного – время (циклы десорбции по 30 мин). Обработку кинетических кривых десорбции осуществляли программой ORIGIN 7 [15].

Говоря о кинетических характеристиках материалов, следует иметь в виду, что в многокомпонентных полимерных системах, кинетика десорбции компонентов не подчиняется закону Фика [11, 14]. Сложность данных систем заключается в существовании ряда диффузионных факторов, которые обусловлены рядом причин: присутствием полимерной

* Молекулярную массу полимеров хитозана определяли вискозиметрическим методом с использованием в качестве растворителя хитозана 0,2 М раствор ацетата натрия в 2 % уксусной кислоте, при температуре 25 ± 0,2 °С в капиллярном вискозиметре Уббелоде, с диаметром капилляра 0,54 мм. Расчет молекулярной массы проводили по уравнению Марка-Куна-Хаувинка [14].

матрицы; наличием нескольких высокомолекулярных составляющих, объем которых изменяется в процессе набухания материала в модельной среде; наличием связей (ионных, водородных) между компонентами. Поэтому для установления максимально возможного количества десорбированного вещества в ряде случаев использовали динамическую модель. Кинетика десорбции из образцов ИОС в основном удовлетворительно описывалась уравнением

$$y = y_0 + A \cdot \frac{1}{1 + e^{-\frac{x-x_c+w_1/2}{w_2}}} \cdot \left(1 - \frac{1}{1 + e^{-\frac{x-x_c-w_1/2}{w_3}}} \right) \quad (4)$$

с коэффициентом корреляции 0,915, что позволило оценить временные параметры процесса выщелачивания.

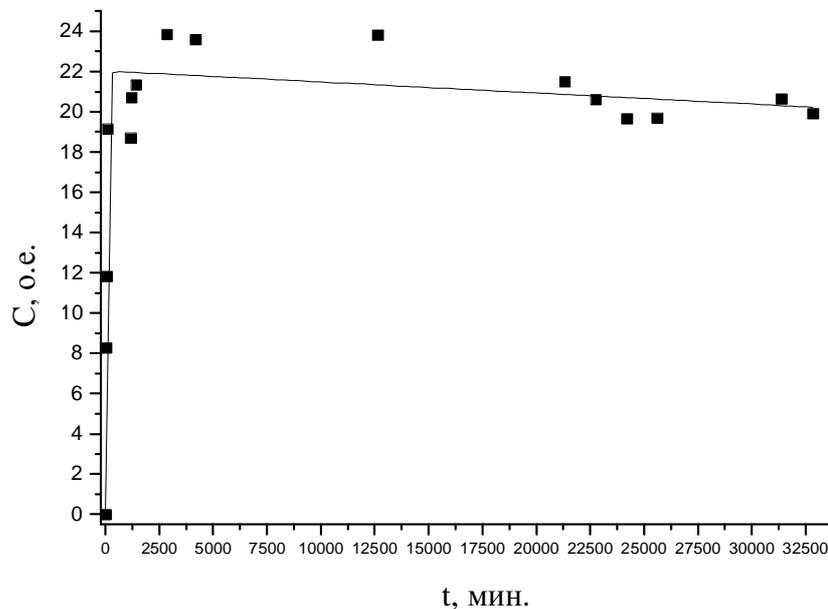


Рис. 2. Кинетика десорбции цезия из образцов смеси ИОС: C – в о.е. (относительные единицы)

Для оценки временных параметров процесса выщелачивания проведена аппроксимация кинетики десорбции CsNO_3 из образцов смеси ИОС в геле хитозана. Анализ особенностей кинетики выщелачивания нитрата цезия из образцов смеси ИОС, обработанных раствором CsNO_3 до насыщения и включенных в гель хитозана, показал, что десорбция CsNO_3 максимальна в течение первых 48 часов, в дальнейшем выход CsNO_3 убывает и прекращается через 30 суток. В период максимальной десорбции массовый выход CsNO_3 составляет 25—30 масс. %. Остаточное содержание CsNO_3 в смеси ИОС, обработанной гелем хитозана, составляет не менее 70—75 масс. %.

Выводы

1. Результаты исследований адсорбции растворов нитрата цезия из смесей образцов ИОС (Катионит КБ-4П2/Анионит АН-31) в соотношении 1:1 показали, что адсорбционная емкость смеси ИОС к раствору CsNO_3 составляет $1,49 \text{ ммоль} \times \text{г}^{-1}$, а динамическая обменная емкость – $0,22 \text{ ммоль} \times \text{г}^{-1}$, что близко к величине емкости, полученной в статических условиях при изучении сорбции из растворов CsNO_3 с концентрацией $0,3 \text{ ммоль} \times \text{дм}^{-3}$.

2. Скорость адсорбции CsNO_3 всеми гранулами смеси ИОС зависит как от внешне-, так и внутридиффузионных процессов.

3. Степень наполнения: смеси катионит/анионит (1:1) нитратом цезия составляет 48 масс. % (63 об. %). Удовлетворительные физико-механические характеристики образцов достигаются обработкой смеси ИОС ацетатными гелями хитозана, пластифицированных глицерином не менее 10 масс. %.

4. Анализ особенностей кинетики выщелачивания нитрата цезия из образцов смеси ИОС, обработанных раствором CsNO_3 до насыщения и включенных в гель хитозана, показал, что десорбция CsNO_3 максимальна в течение первых 48 часов, в дальнейшем выход CsNO_3 убывает и прекращается через 30 суток. В период максимальной десорбции массовый выход CsNO_3 составляет 25—30 масс. %. Остаточное содержание CsNO_3 в смеси ИОС, обработанной гелем хитозана, составляет не менее 70—75 масс. %.

5. Обработка смеси ИОС гелем хитозана при условии подавления десорбции радионуклидов представляется перспективным методом иммобилизации отдельного вида ЖРО. Подавление десорбции радионуклидов достигается изменением концентрации пластифицированного геля хитозана и степени наполнения смеси ИОС.

1. Гавриш В.Г., Черникова Н.П., Иванец В.Г. Обзор вариантов переработки отработанных ионообменных смол // Ядерна та радіаційна безпека. – 2010. – 4, №1. – С. 25—28.
2. МАГАТЭ IAEA-TECDOC-1527 // Review Application of Thermal Technologies for Processing of Radioactive Waste, December 2006. – 90 p.
3. Хитин и хитозан: Получение, свойства и применение // Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. – М.: Наука. 2002. – 368 с.
4. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. Сорбционные свойства хитина и его производных // Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. – М.: Наука, 2002. – С. 217—246.
5. Ершов Б.Г., Исакова О.В., Рогожин С.В. и др. Радиационно-химические превращения хитозана // Журнал физической химии. – 1987. – 295, №5. – С. 1152—1156.
6. Загорец П.В., Кокорин А.И. Радиационная деструкция хитозана // Химическая физика. – 2005. – 24, №11. – С. 82—86.
7. Велешко А.Н., Косяков В.Н. Применение хитин-хитозановых материалов для определения радионуклидов при экологическом мониторинге // Материалы Восьмой Международной конференции «Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана». – М.: ВНИРО, 2006. – С. 90—93.
8. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред // Российский химический журнал. – 2006. – 40, №5. – С. 55—63.
9. Селиверстов А.Ф. Сорбция хитином, хитозаном и хитин-содержащими материалами радиоактивных элементов из водных растворов: Автореферат дисс. к. х. н. – Москва, 2004. – 24 с.
10. Волков В.А. Коллоидная химия: Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – М.: МГТУ, 2001. – 640 с.
11. Кокотов Ю.А., Пасечник Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. – Л.: Химия, 1970. – 450 с.
12. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2005. – 753 с.
13. Раков Э.Г., Хаустов С.В. Процессы и аппараты производств радиоактивных и редких металлов. – М.: Металлургия, 1993. – 256 с.
14. Гамзададе А.И., Шлимак В.М., Скляр А.М. и др. Исследование гидродинамических свойств растворов хитозана // Acta Polimerica. – 1985. – 36, № 8. – Р. 420—424.
15. Исакова О.П., Тарасевич Ю.Ю., Юзюк Ю.И. Обработка и визуализация данных физических экспериментов с помощью пакета Origin. – М.: Книжный дом «ЛИБКОМ», 2009. – 136 с.

Конопля М.М., Ольховик Ю.О., Шабалин Б.Г. АДСОРБЦІЯ НІТРАТУ ЦЕЗІЮ ТА ОСОБЛИВОСТІ ПРОЦЕСУ КІНЕТИКИ ВИЛУГОВУВАННЯ ЦЕЗІЮ ЗІ ЗРАЗКІВ СУМІШЕЙ КАТІОННО- І АНІОННООБМІННИХ СМОЛ, ОБРОБЛЕНИХ ГЕЛЯМИ ХІТОЗАНУ

Досліджено характеристики сумішей зразків іонообмінних смол щодо адсорбції розчинів нітрату цезію. Проведено дослідження процесу вилуговування цезію зі зразків сумішей, оброблених гелями хітозану, у розчині NaCl (0,9 % ізотонічний, $\text{pH} = 5\text{—}7,5$). Визначено особливості механізму і наведено оцінки часових параметрів процесів вилуговування при їх довготривалому зберіганні.

Konoplia M.M., Olkhovik Ju.A., Shabalin B.G. ABSORPTION OF CESIUM NITRATE AND SPECIAL FEATURES OF KINETICS PROCESS FOR CESIUM LEACHING FROM THE SAMPLES OF CATION-AND ANION-EXCHANGING RESINS' MIXTURES BEING TREATED WITH CHITOSAN GELS

The characteristics of ion-exchanging resin mixtures as to adsorption of cesium nitrate solutions were investigated. Cesium leaching process from the samples of mixtures being treated with chitosan gels in NaCl (0,9 isotonic, pH = 5—7,5) solution has been studied. The mechanism and estimations of time parameters for leaching process at their long lasting keeping were given.