

На правах рукописи

БЫКОВ ГЕННАДИЙ ЛЕОНИДОВИЧ

**СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД
МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРИРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ**

Специальность: 02.00.14 – Радиохимия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание учёной степени

кандидата химических наук

Москва – 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской академии наук Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

Научный руководитель: член-корреспондент РАН

доктор химических наук, Б.Г. Ершов

Официальные оппоненты: доктор химических наук Ю.М. Куляко

кандидат химических наук О.В. Харитонов

Ведущая организация: химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова

Защита состоится “ 2 ” июня 2011 г. в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 002.259.02 по присуждению ученой степени кандидата наук в Учреждении Российской академии наук Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы РАН (г. Москва, Ленинский пр., 31, Институт общей и неорганической химии РАН)

Автореферат размещен на сайте <http://phycbe.ac.ru>

Автореферат разослан “ ___ ” _____ 2011 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета

Д.002.259.02,

кандидат химических наук



Платонова Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ. Дезактивация жидких радиоактивных растворов, накопленных на территории Российской Федерации является важнейшей задачей, решение которой позволит беспрепятственно развивать производство электроэнергии с использованием атомных станций. Одним из методов, используемых при дезактивации, являются сорбционные процессы с применением неорганических сорбентов и органических ионообменных материалов. Использование таких сорбентов в больших объемах осложняется высокой стоимостью и в некоторых случаях сложностью технологий их изготовления.

Альтернативой таким материалам могут быть сорбенты, изготовленные на основе растительного сырья и, в первую очередь, отходы промышленной переработки древесины. Эти сорбционные материалы могут обладать достаточной механической, химической и радиационной стойкостью, низкими стоимостными характеристиками, а также возможностью значительного уменьшения объема путем пиролиза.

ЦЕЛЮ РАБОТЫ является разработка дешевых, легкодоступных и достаточно легко утилизируемых сорбентов на основе растительного сырья для извлечения радиоактивных элементов из водных растворов и ЖРО.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие НАУЧНЫЕ ЗАДАЧИ:

1. Разработать методы синтеза сорбентов с высокими сорбционно-селективными свойствами путем модифицирования растительных материалов.
2. Изучить сорбцию радионуклидов цезия, стронция, урана, плутония, америция, тория и технеция на синтезированных материалах.
3. Найти оптимальные условия применения полученных материалов для очистки ЖРО от радионуклидов.
4. На основе выполненных исследований провести оценку перспектив практического использования полученных сорбентов для очистки ЖРО от радионуклидов.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА И ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ.

Разработан метод получения нового сорбирующего материала при мягком окислении карбонизата древесных опилок, обладающего эффективными сорбционными характеристиками по отношению к радионуклидам цезия, тория, америция и плутония.

Получен сорбент фосфорилированием древесины с большим содержанием фосфора (16,5 мас.%) и высокими сорбционными свойствами по отношению к урану, технецию и торю.

Фосфорилированием лигнина получен эффективный сорбент по отношению к радионуклидам урана с высоким содержанием фосфора (16,6 мас.%).

Изучены физико-химические свойства сорбирующих материалов на основе модифицированного растительного сырья с помощью современных методов анализа, содержание ионообменных групп, а также кинетика сорбции радионуклидов цезия, стронция, урана, америция, плутония, технеция и тория из различных водных растворов.

Полученные сорбенты прошли проверку на ФГУП «ПО «Маяк» в г. Озерске на реальных промышленных растворах и объектах из района ЧАЭС.

НА ЗАЩИТУ ВЫНОСЯТСЯ:

1. Разработка методов синтеза окисленного угля мягким термолизом, фосфорилированной древесины и фосфорилированного лигнина с большим содержанием фосфора.
2. Совокупность экспериментальных результатов по физико-химическим свойствам синтезированных материалов и сорбции на них радионуклидов цезия, стронция, урана, америция, плутония, технеция и тория.
3. Результаты опытных испытаний полученных сорбентов на реальных объектах г. Чернобыля и ПО «Маяк».

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

1. Первой Российской конференции по радиохимии (Дубна, 1994).
2. Третьем международном симпозиуме по сорбции и экстракции ISSE-2010 (Владивосток 2010).

ПУБЛИКАЦИИ. По теме диссертации опубликовано 6 статей и 2 тезисов докладов на отечественных и международных конференциях, получены 2 авторских свидетельства.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, главы с описанием характеристик использованных в работе материалов и применяемых методов исследования, четырех экспериментальных глав, выводов и списка цитированной литературы. Диссертация изложена на 140 страницах, содержит 43 рисунка и 24 таблицы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ обосновывает актуальность и цель исследований, научную новизну и практическую значимость полученных результатов.

ГЛАВА 1 (Литературный обзор) посвящена изложению и обсуждению имеющихся на сегодняшний день литературных данных о получении и исследовании модифицированных древесных материалов и, в частности, более подробно окисленных углей, фосфорилированной целлюлозы и фосфорилированного лигнина. Подробно рассмотрены методы их получения, химическая структура и физико-химические характеристики.

Данные литературного обзора показывают, что эти модифицированные растительные материалы проявляют высокую способность к сорбции тяжелых металлов, а также некоторых радиоактивных элементов из водных сред.

Проанализировав имеющийся литературный материал, можно констатировать, что систематических исследований по получению сорбентов из растительных модифицированных материалов, предназначенных для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов цезия и стронция, а также америция, плутония и технеция практически не проводилось.

На основе проведенного обзора литературных данных обоснованы и сформулированы основные задачи исследований.

ГЛАВА 2. (Экспериментальная часть) содержит сведения об основных химических реактивах, используемых в работе, методы химического анализа, методики проведения экспериментов и обработки результатов. Приведены методики проведения сорбционных и кинетических экспериментов. Представлены методики расчёта термодинамических и кинетических параметров сорбентов.

ГЛАВА 3. (Окисленный древесный уголь). Для изготовления окисленного угля была сконструирована специальная вращающаяся печь объемом 523 см³. Карбонизации и дальнейшему окислению подвергались опилки хвойных и лиственных пород фракций 0,5-0,8 мм и <0,5 мм.

Обычно окисленный уголь получают в два этапа: на первом этапе изготавливают активированный уголь при 900°C без доступа воздуха, затем окисляют воздухом в течение 20-30 часов при 400-450°C. Это требует большой затраты электроэнергии и применения сложного оборудования.

Эксперименты показали, что наиболее интенсивная потеря массы опилок при термической обработке происходит в области температур 300-360°C, а деструкция компонентов древесины и графитизация карбонизата сопровождается образованием протоногенных групп различной природы. В

интервале температур 260-300 °С и времени обработки 2 часа их количество постоянно и составляет 3.5 ± 0.1 мг-экв/г. Но эти группы не обладают сорбционными свойствами.

На следующем этапе проводили окисление карбонизатов кислородом воздуха при температуре 200-250 °С, т. е. в существенно более мягких условиях, чем по общепринятой методике получения окисленных древесных углей.

В результате выполненных экспериментов была разработана методика синтеза окисленного древесного угля, при котором процесс изготовления идет в более мягких условиях, чем по классической методике. На первом этапе – обжиг во вращающейся печи при температуре 300-350 °С в течение 2 часов. Получающийся при такой обработке карбонизат имеет насыпную плотность 0.11 г/см^3 (исходные опилки $0,08 \text{ г/см}^3$), а истинную плотность 1.40 г/см^3 (исходная 1.02 г/см^3).

На втором этапе - окисление при 200-250 °С кислородом воздуха в течение 2 часов. В результате такой обработки получается ионообменный материал - окисленный древесный уголь (ОДУ) с полной обменной емкостью по КОН $\sim 5,0$ мг-экв/г, содержание сильнокислотных карбоксильных групп $2,0$ мг-экв/г, слабокислотных $2,7$ мг-экв/г и фенольных $0,3$ мг-экв/г.

Формирование указанных групп в окисленном угле подтверждает исследование их ИК-спектров и сопоставление с ИК-спектрами осиновых опилок и полученного карбонизата (рис. 1). Из рисунка видно, что после термоокисления расширяется полоса поглощения в области $1700\text{-}1800 \text{ см}^{-1}$, обусловленная колебаниями С-О и СООН групп. Полученные с помощью оптического микроскопа изображения поверхности карбонизата и окисленного древесного угля показаны на рис. 2. Видно, что карбонизат сохраняет внешний вид древесины (рис. 2а).

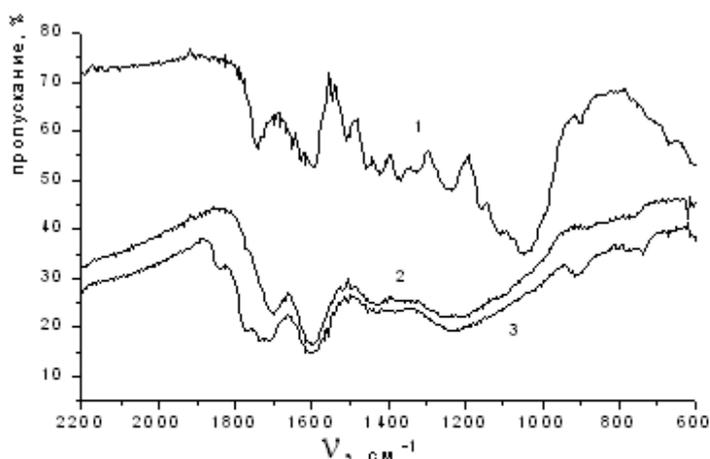


Рисунок 1. ИК-спектры образцов: 1 – осиновые опилки; 2 – карбонизат; 3 – окисленный уголь.

После дополнительной термоокислительной обработки поверхность стала темной, как у активированного угля из-за дополнительной карбонизации, более рельефной и более гладкой.

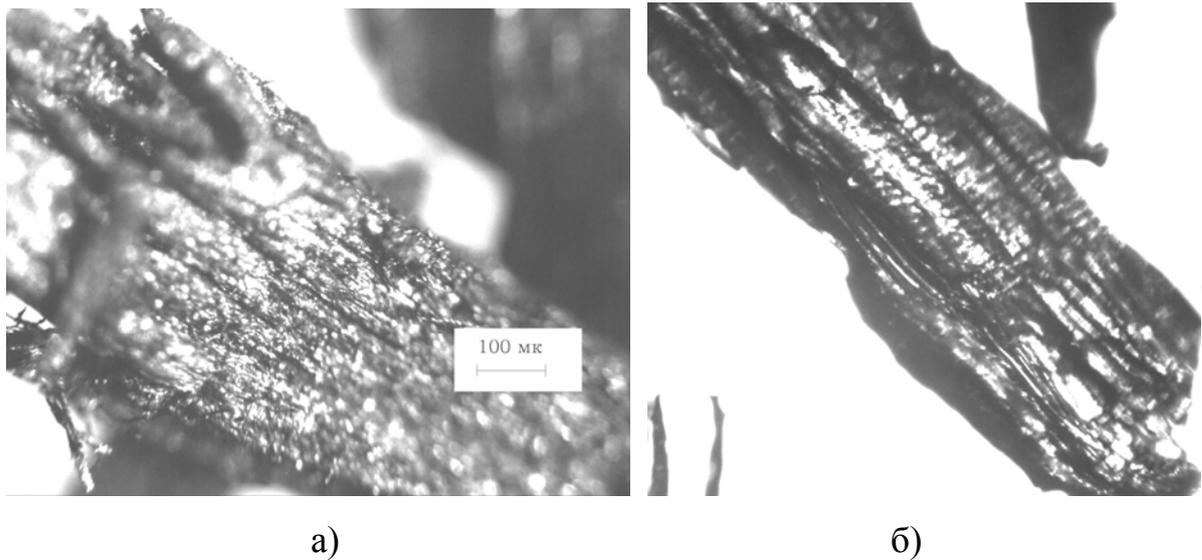


Рисунок 2. Изображения поверхности карбонизата (а) и окисленного угля (б), полученные с помощью микроскопа (увеличение в 200 раз)

Сорбция радионуклидов. Были выполнены систематические исследования сорбционной способности полученного нами окисленного древесного угля (ОДУ) и активированного угля марки БАУ в отношении извлечения радионуклидов цезия, стронция, америция, плутония, урана, технеция и тория из водных растворов на основе водопроводной воды реки Москвы состава (мг-экв/л): Na^+ - 0.28, K^+ - 0.10, Mg^{2+} - 0.82, Ca^{2+} - 2.10, Cl^- - 0.13, SO_4^{2-} - 0.60, HCO_3^- - 2.57. В таблице 1 представлены значения полной обменной емкости (ПОЕ) и значения коэффициентов распределения (K_d) на исходных опилках, карбонизате, окисленном древесном угле (ОДУ) и активированном угле марки БАУ.

Из табл. 1 видно, что на исходных опилках и неокисленном карбонизате все изученные радионуклиды сорбируются с низкими значениями K_d .

На образцах ОДУ заметно возрастает сорбция радионуклидов Pu(IV) , Am(III) , Th(IV) и Cs^+ . На поверхности ОДУ существуют протоногенные группы, которые могут являться центрами сорбции.

Максимальное количество ионообменных групп достигается за 4-5 часов окисления, однако максимум сорбции ионов Cs^+ приходится на 2-3 часа окисления. Это может быть связано с тем, что на это время окисления приходится максимум образования фенольных ОН-групп, как это видно из табл. 2. Поэтому сорбцию ионов Cs^+ можно связывать с ионным обменом на фенольных ОН-группах. Известно, что ионы цезия хорошо сорбируются на фенольных катионитах.

Таблица 1. Значения коэффициентов распределения (K_d) различных радионуклидов на исходных опилках, карбонизате, окисленном древесном угле (ОДУ) и активированном угле марки БАУ.

Тип сорбционного материала	Время окисления (ч)	ПОЕ (мг-экв/г)	$K_d, \text{см}^3/\text{г}$						
			Tc(VII)	Th(IV)	Cs ⁺	Sr ²⁺	UO ₂ ²⁺	Am(III)	Pu(IV)
исходные опилки	-	0.8	-	-	24	46	31	990	42
карбонизат опилок	-	0.4	5,5	-	70	5	406	614	346
ОДУ	1	3.3			3500	19	420	2990	1900
	2	5.0			4800	21	-	-	-
	3	5.4	8,6	2130	5400	12	350	5800	1800
	4	5.9			2400	16	-	-	1600
	5	5.9			1360	-	430	5700	1700
БАУ	2	1.8	-	-	150	390	-	-	-

Ионы Am(III), Pu(IV) и Th(IV) при pH водопроводной воды гидролизуются, поэтому их сорбция идет по неионообменному механизму. Ход кривой сорбции Am(III) можно связать с содержанием слабокислотных карбоксильных групп, количество которых примерно постоянно после 2 часов окисления. Возможно, что происходит комплексообразование. Высокая степень сорбции Th(IV) связана с комплексообразованием этих ионов с карбоксильными группами на поверхности окисленных углей.

Сорбция Pu(IV) высока и примерно постоянна на всех образцах ОДУ. Этот ион образует в данных условиях коллоиды, которые могут сорбироваться на поверхности ОДУ в результате молекулярного взаимодействия.

Сорбция на всех видах углей имеет различную природу и характеризуется достаточно сложным механизмом. Даже на активированном угле наряду с ионным обменом происходит молекулярная адсорбция, а также поглощение коллоидов. Поэтому механизм сорбции плутония сложнее, чем простая сорбция коллоидов. Вследствие особых электрофизических свойств угля, а именно, наличия в его структуре практически делокализованных электронов,

легко перемещающихся по цепи сопряженных связей и сообщающих ему высокую проводимость, свойства поверхности окисленных углей существенно отличаются от свойств поверхности активированных углей.

Таблица 2. Содержание кислых групп в ОДУ.

Тип сорбента	Время окисления (ч)	ПОЕ (мг-экв/г)	Содержание протоногенных групп (мг-экв/г)		
			Сильнокислотные карбоксильные	Слабокислотные карбоксильные	фенольные
ОДУ (осина)	0	0.4	0	0	0
	1	3.3	0	3.2	0.1
	2	5.0	2.0	2.7	0.3
	3	5.4	2.6	1.9	0.9
	4	5.8	3.3	2.0	0.5
	5	5.9	3.8	3.8	1.9

Свойства функциональных групп должны быть иными, чем у таких же по составу групп, прикрепленных к непроводящей основе, как, например, у синтетических смол.

Радионуклиды стронция, технеция и урана сорбируются на ОДУ значительно хуже, значения K_d для этих радионуклидов не превышают

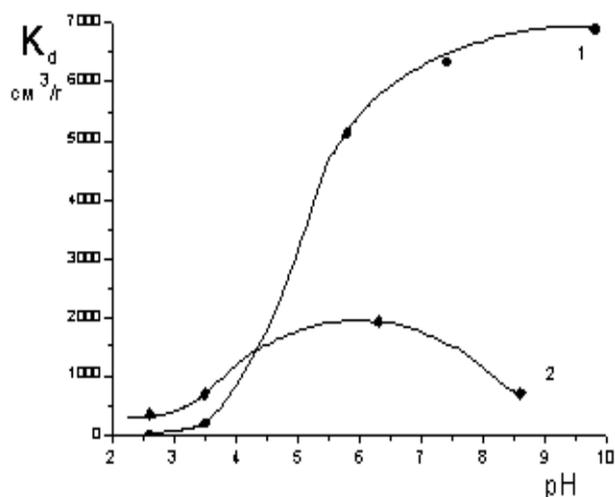


Рисунок 3. Зависимость коэффициентов распределения (K_d) радионуклидов америция (кр.1) и плутония (кр.2) от pH раствора на образце ОДУ (3 часа окисления).

нескольких сотен. Причина такого поведения ионов Sr^{2+} в том, что в растворе присутствуют противоионы кальция. Tc(VII) в растворе существует в форме аниона TcO_4^- , поэтому не сорбируется на катионообменнике ОДУ, а ион UO_2^{2+} , сравнительно больших размеров и, гидролизованный в данных условиях, не может участвовать в ионном обмене.

На рис. 3 приведены зависимости значений K_d радионуклидов Pu(IV) и Am(III) от pH раствора на образце ОДУ, окисленном в течении 3 часов. На рисунке видно, что сорбция америция и плутония начинается при pH выше 3.5, когда эти ионы начинают гидролизоваться в растворе, а это свидетельствует о неионообменном характере сорбции.

Максимум сорбции Pu(IV) наблюдается при pH~6.5, а снижение сорбции, по-видимому, связано с образованием коллоидов Pu(IV) .

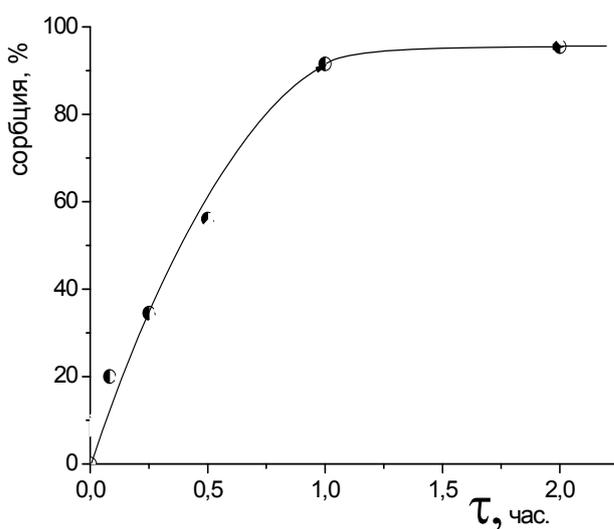


Рисунок 4. Зависимость сорбции Th(IV) с $C_0 = 2,2 \times 10^{-3}$ моль/л в 1×10^{-3} М HNO_3 от времени.

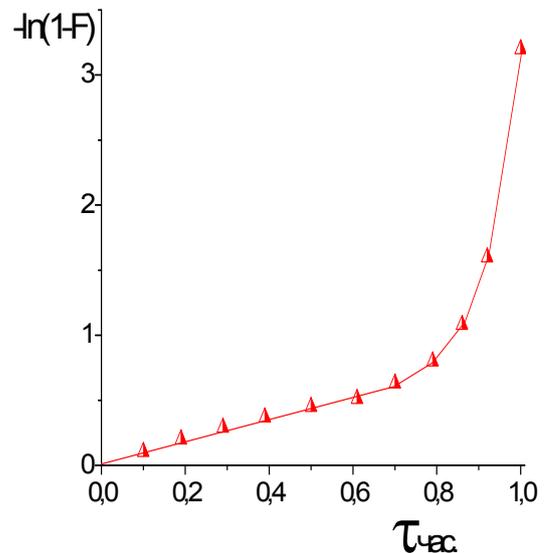


Рисунок 5. Зависимость $-\ln(1-F)$ от τ при сорбции Th(IV) на окисленном древесном угле.

Изучалась кинетика сорбции ионов Th(IV) на ОДУ (рис. 4), Из рисунка видно, что равновесие в растворе 1×10^{-3} М HNO_3 устанавливается примерно за 1 час. Для определения стадии, лимитирующей скорость сорбционного процесса, была обработана кинетическая кривая. Если стадией, лимитирующей адсорбционный процесс, является внутренняя диффузия, то является прямолинейной зависимость при $F < 0,5$ в координатах $F - \tau^{1/2}$, так как:

$$F = k_d \cdot \tau^{1/2} \quad (1)$$

где F – превращение к моменту времени τ ; k_d – константа; τ – время, мин.

Степень превращения $F = C_t - C_0 / C_\infty - C_0$, где C_0 и C_∞ - начальная и предельная концентрации вещества в исследуемом сорбенте, моль/л; C_t - концентрация вещества в сорбенте в некоторый момент времени t , моль/л.

Построение кривой зависимости F от $\tau^{1/2}$, показало, что она нелинейная, но линейна зависимость величин $-\ln(1-F)$ от τ (рис. 5) согласно уравнению:

$$\ln(1-F) = -\gamma \times t, \quad (2)$$

Это говорит о том, что механизм сорбции тория на окисленном древесном угле носит смешаннодиффузионный характер.

Сорбция радионуклидов из вытяжки грунта зоны заражения Чернобыльской АЭС. Для моделирования сорбции из реальных грунтовых вод зоны заражения Чернобыльской АЭС была получена водная вытяжка из образца грунта могильника радиоактивных отходов поселка Буряковка. Раствор готовили путем контактирования 1 кг грунта с 2 л воды в течение месяца. Затем водную фазу отделяли от грунта отстаиванием и фильтрованием. Сорбцию радионуклидов проводили на образце ОДУ ($T_{\text{пиролиза}}=400^\circ\text{C}$, 2 часа, $T_{\text{окисления}}=230^\circ\text{C}$, 2 часа) при т:ж=1:200, измерение активности проводили через 24 часа сорбции. Полученные значения K_d радионуклидов ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{243}Am и ^{239}Pu составили 7; 5200; 1100 и 12000 см³/г соответственно, что полностью соответствует данным, полученным на модельных растворах.

ГЛАВА 4. (Фосфорилированная древесина), посвящена изучению оптимальных условий получения фосфорилированной древесины и определению ее сорбционных свойств. В результате экспериментов было установлено, что сорбент с наибольшим количеством ионогенных групп и наилучшими сорбционными свойствами по урану получается в результате обработки осиновых опилок в несколько этапов.

После предварительной мерсеризации образцы пропитывались при 80°C водным раствором, содержащим 1 моль/л фосфорной кислоты и 2,8 моль/л мочевины с модулем ванны 1:10. Затем образцы высушивались при 60°C и прогревались в течение 1 часа при 140°C .

Таким образом были получены для исследования продукты с содержанием фосфора 6,0 и 16,5 масс.% и полной катионообменной емкостью 4,5 и 6,0 мг-экв/г соответственно. Столь высокое содержание фосфора в древесном материале (16,5 масс%) было достигнуто впервые благодаря выбору оптимальной температуры и условий обработки материала. При этом не было обнаружено значительного различия в свойствах полученных материалов в зависимости от используемой древесины (осины, березы или сосны), однако большое содержание смол в двух последних, по-видимому, были причиной

наблюдаемых в ряде случаев худших по сравнению с осиной сорбционных характеристик.

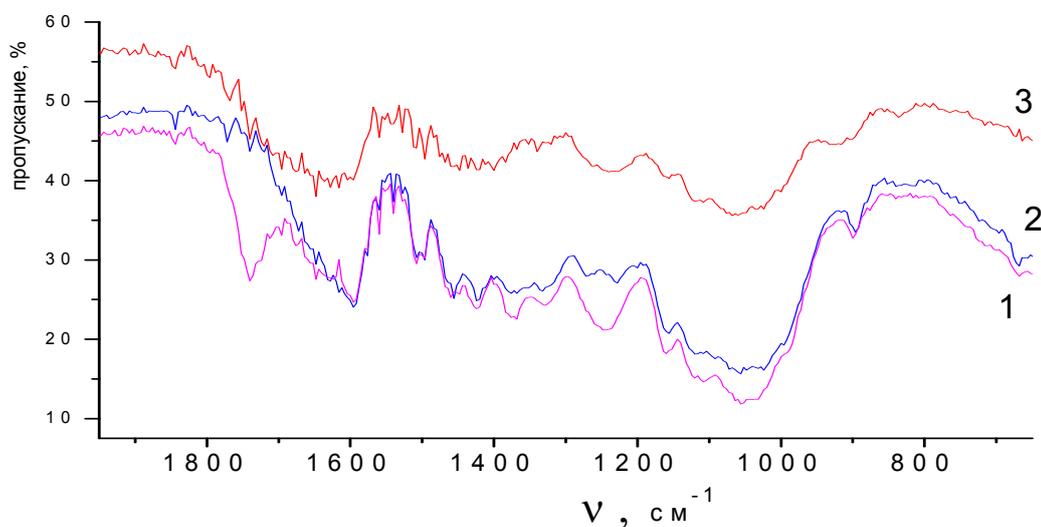


Рисунок 6. ИК-спектры исходной древесины (1), мерсеризованной (2) и фосфорилированной (3).

Наличие групп, содержащих фосфор, доказывает присутствие пиков в области $800-1000\text{ см}^{-1}$ на ИК-спектре образцов фосфорилированной древесины (рис.6, спектр 3). На рисунке видно, что в этой области появились пики 858 см^{-1} и широкое плечо с максимумом примерно 950 см^{-1} , обусловленных неплоскостными и плоскостными деформационными колебаниями связей Р-О. Появившийся пик 1705 см^{-1} с большой интенсивностью - колебания С=О группы (I амидная полоса) и колебания II амидной полосы ($1640-1560\text{ см}^{-1}$) - от воздействия мочевины.

Несколько уменьшились пики поглощения 1375 и 1325 см^{-1} , но это связано не с вымыванием каких-то веществ, а с тем, что меняется степень кристалличности древесины. Если вычислить отношения интенсивностей полос 1375 см^{-1} и 1325 см^{-1} у исходной древесины и обработанной NaOH:

$$M_d = \frac{I_{1375\text{ см}^{-1}}}{I_{1325\text{ см}^{-1}}}$$

то можно будет судить о глубине мерсеризации осиновых опилок. У исходных опилок $M_d=1.21$, а после мерсеризации - 1.04.

Сорбция урана. Для материала с 16,5 и 6,0 масс.% фосфора были сняты изотермы сорбции урана из раствора уранилнитрата в водопроводной воде при $\text{pH}=6,5$ (рис. 7). Как видно из приведенного рисунка, максимальная емкость сорбента составляет 2,5 ммоль/г сорбента. Были рассчитаны по изотермам константы сорбции с помощью уравнения Ленгмюра, характеризующего

энергию сорбционного процесса и по которой можно судить об устойчивости комплексов ионов уранила с фосфорной группой:

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty} K c} + \frac{1}{A_{\infty}}, \quad (3)$$

где c – равновесная концентрация сорбата в объеме раствора, мг/мл; K – константа сорбционного равновесия; A и A_{∞} – равновесная и максимальная сорбция при данной температуре, мг/г.

Расчёт коэффициентов $\frac{1}{A_{\infty} K}$ и $\frac{1}{A_{\infty}}$ в уравнение Ленгмюра был выполнен с использованием метода наименьших квадратов.

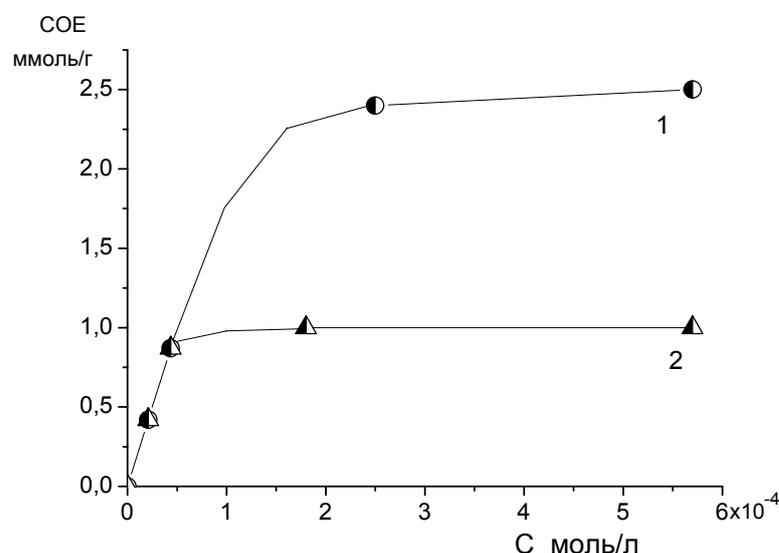
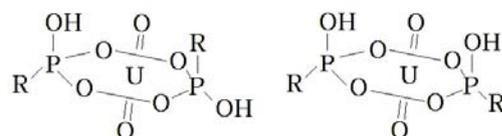


Рисунок 7. Изотерма сорбции урана на образце фосфорилированной древесины: 16,5 масс.% (1) и 6,0 масс.% фосфора (2).

Константа сорбции урана на образце фосфорилированной древесины с 16,5 масс.% фосфора равна $K_L=10,2 \text{ ммоль}^{-1}$ и это значение говорит о высокой прочности комплексов, образующихся вследствие координационного связывания ионов уранила с электронодонорными атомами кислорода:



Можно предполагать, что сорбция урана фосфорилированной древесиной при $\text{pH} \approx 2$ происходит в результате двух взаимосвязанных процессов: ионного обмена по группам -P-OH и образование координационных связей по группам

–P=O. Вклад последнего процесса возрастает с увеличением содержания фосфорных групп в материале.

Высокое содержание фосфора в древесном материале обеспечивает его исключительно высокие сорбционные свойства в отношении урана. На рис. 8 приведена зависимость коэффициентов распределения (K_d) урана от pH раствора на образцах фосфорилированной древесины с содержанием 6,0 и 16,5 масс.% фосфора. Концентрация урана в исходном растворе $(5-7,5) \times 10^{-3}$ моль/л.

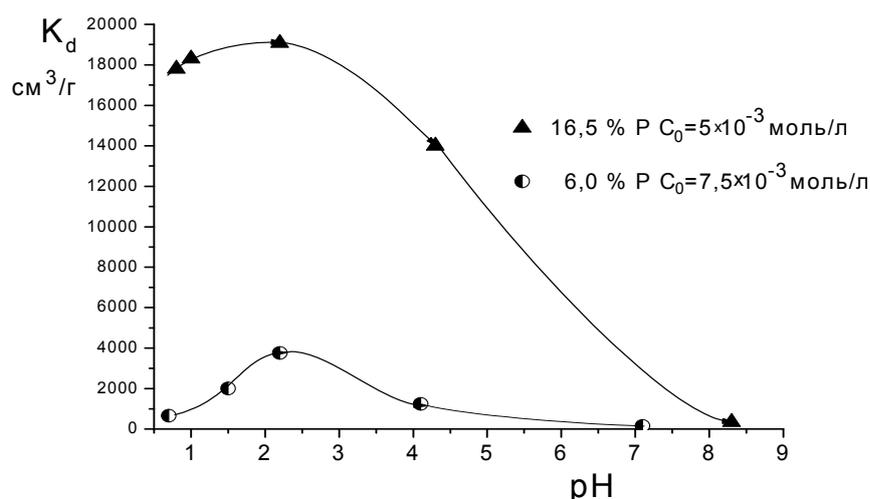


Рисунок 8. Зависимость коэффициентов распределения (K_d) урана от pH раствора на образцах фосфорилированной древесины с содержанием фосфора 6,0 и 16,5 масс.%.

Как видно из рис. 8, зависимость коэффициентов распределения уранил-ионов от pH раствора на фосфорилированной древесине имеет сложный характер. Максимальные значения K_d достигаются при pH в диапазоне 2-3 и составляет 4000 и 19000 для образцов с содержанием 6,0 и 16,5 масс.% фосфора соответственно. Снижение сорбции при $\text{pH} < 2$ связано с конкуренцией со стороны ионов водорода, а при $\text{pH} > 3$, - с гидролизом уранил-ионов.

Изучение кинетики процесса (рис. 9) показало, что сорбционное равновесие при исходной концентрации урана 10^{-5} - 10^{-3} моль/л и $\text{pH}=2$ устанавливается в течение 1 часа.

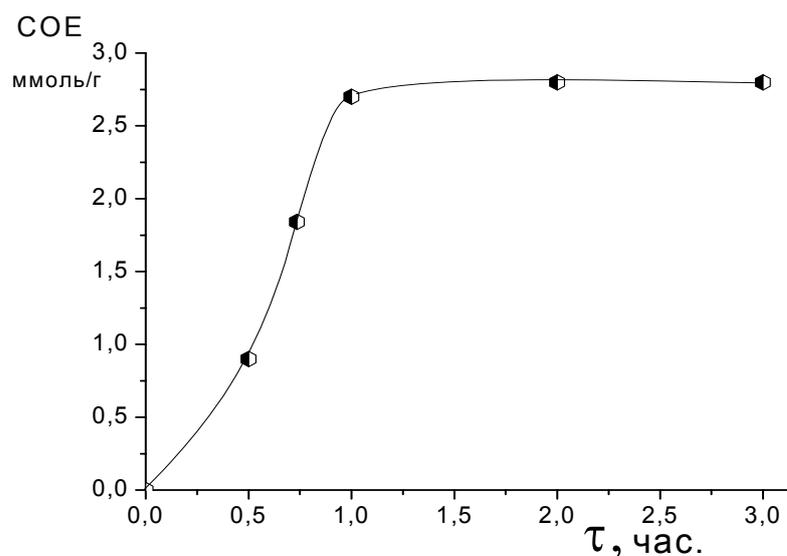


Рисунок 9. Зависимость сорбции с $C_0 = 1,4 \times 10^{-5}$ м/л, рН = 2 от времени.

Сорбция цезия и стронция на фосфорилированной древесине.

Результаты экспериментов по сорбции микроколичеств радионуклидов цезия и стронция на фосфорилированной древесине из растворов с различной концентрацией ионов Na^+ , H^+ и Ca^{2+} представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2 Зависимость коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs на фосфорилированной древесине от концентрации ионов Na^+ и H^+

Значение K_d ^{137}Cs , $\text{см}^3/\text{г}$ при C_{Na^+} , моль/л:				Значение K_d ^{137}Cs , $\text{см}^3/\text{г}$ при C_{H^+} , моль/л		
0	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	0,1	0,5	1,0
1200	680	150	56	19,7	6,5	0

Таблица 3 Зависимость коэффициентов распределения (K_d) ^{85}Sr на фосфорилированной древесине от концентрации ионов Ca^{2+} и H^+

Значение K_d ^{85}Sr , $\text{см}^3/\text{г}$ при C_{Na^+} , моль/л:				Значение K_d ^{85}Sr , $\text{см}^3/\text{г}$ при C_{H^+} , моль/л		
0	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	0,1	0,5	1,0
11000	310	18	0	0	0	0

Как видно из таблиц 2 и 3, фосфорилированная древесина имеет высокие значения K_d радионуклидов цезия и стронция в отсутствие противоионов в растворе. При увеличении концентрации ионов Na^+ , H^+ и Ca^{2+} значения K_d резко снижаются из-за конкуренции с данными ионами. Уменьшение сорбции в кислой среде может быть использовано для регенерации сорбента.

Сорбция технеция на фосфорилированной древесине. Величина K_d при сорбции Tc(VII) на фосфорилированной древесине из водных растворов возрастает с увеличением значения pH от 2 до 10 с достижением максимума $75,9 \text{ см}^3/\text{г}$ при $\text{pH}=9$, а далее резко снижается (рис. 10).

Сорбция технеция происходит в виде пертехнат-иона TcO_4^- по кислотно-основному механизму, поэтому его сорбция закономерно растет с уменьшением концентрации ионов H^+ . Уменьшение K_d при pH выше 10, по-видимому, вызвано вытеснением OH^- ионами пертехнат-ионов TcO_4^- .

Исследование кинетики сорбции технеция показало, что максимум сорбции достигается примерно за 3 часа.

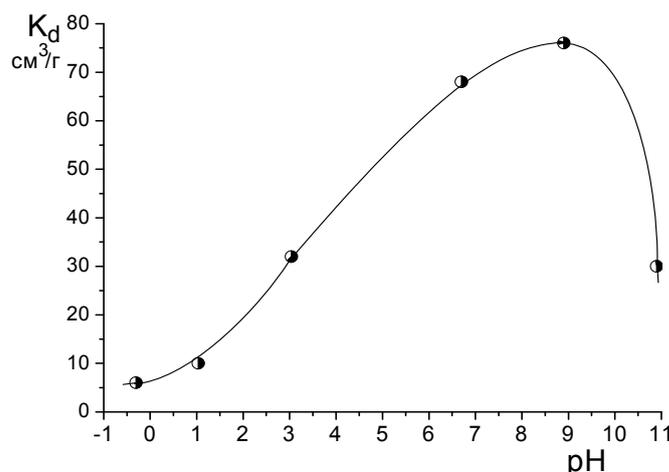


Рисунок 10. Зависимость сорбции Tc(VII) от pH раствора на фосфорилированной древесине.

Кинетика сорбции радионуклидов на фосфорилированной древесине. Были обчислены кинетические кривые сорбции урана, тория и технеция на фосфорилированной древесине. Для этого были построены графически зависимости F от $\tau^{1/2}$ для сорбции этих ионов на фосфорилированной древесине (рис. 12). Из рисунка видно, что эта зависимость имеет линейный характер только для сорбции тория. Для этого иона процесс идет с внутридиффузионной лимитирующей стадией.

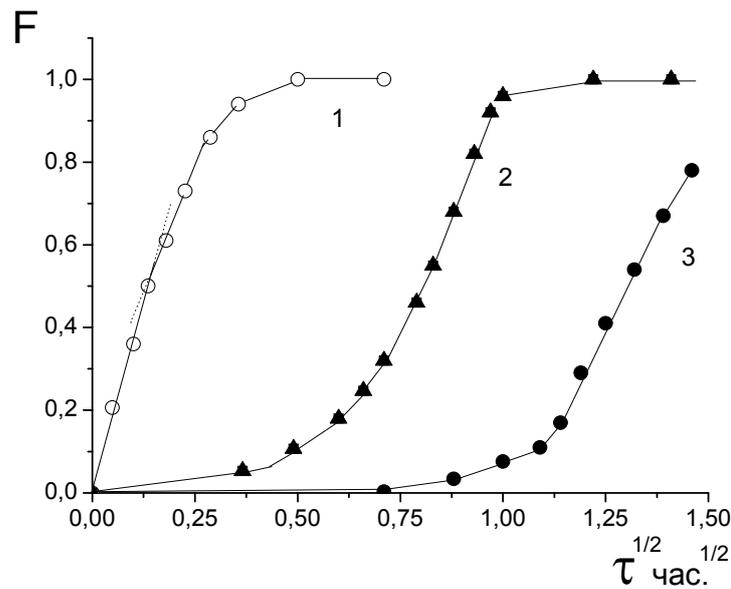


Рисунок 12. Зависимость F от $\tau^{1/2}$ при сорбции 1 - Th(IV), 2 – U(VI) и 3 - Tc(VII) на фосфорилированной древесине.

Путем обработки кинетической кривой методом наименьших квадратов был вычислен коэффициент внутренней диффузии \bar{D} сорбции тория на фосфорилированной древесине и время полуобмена ($t_{0,5}$) по формулам:

$$F = (6/r_0) \times (\bar{D} \tau / \pi)^{1/2}, \text{ при } F < 0,4 \quad (4)$$

$$\tau_{0,5} = 0,03 r_0^2 / \bar{D} \quad (5)$$

где r_0 - радиус зерна сорбента, м;

Эти величины составили: $\bar{D} = 39,7 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, $\tau_{0,5} = 1,1 \text{ мин}$. $\tau_{0,95} = 7,7 \text{ мин}$.

Для кинетики сорбции урана и технеция были построены зависимости $-\ln(1-F)$ от τ . Их линейность при $F < 0,4$ (согласно уравнению 2) говорит о смешаннодиффузионном характере сорбции урана и технеция на фосфорилированной древесине.

Радиационная стойкость фосфорилированной древесины. Поскольку созданный сорбент предлагается для сорбции радионуклидов, была изучена его радиационная стойкость. Для этого образцы фосфорилированной древесины (16,5 масс.% фосфора) облучали гамма-квантами в среде подкисленной дистиллированной воды, $\text{pH} = 4,4$. Полученные результаты показали, что облучение до доз 14,4 Мрад практически не влияет на величину полной обменной емкости сорбента.

Сорбция урана из жидких радиоактивных отходов ФГУП «ПО «Маяк». Образец фосфорилированной древесины (16,5 масс.% фосфора) проверяли на сорбцию уранил-ионов из жидких радиоактивных отходов (ЖРО) ПО «Маяк»

состава: уран - 37 мг/л; рН = 4,5; катионы Ca^{2+} , Na^+ , Li^+ в количестве 2.5, 2.3, 0.1 г/л соответственно; анионы: $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^- в количестве 1.5, 0.1, 7.8, 2.5 и 2.5 г/л соответственно. Испытания проводили в динамических условиях путем пропускания ЖРО через колонку с сорбентом со скоростью 4-5 мл/ч. Диаметр колонки - 8 мм, объем сорбента- 1,04 см³. До начала проскока урана через сорбент было пропущено 366 мл раствора, что составило 350 к. о. Обменная емкость по урану до проскока составила 0,55 ммоль/г (130 мг/г).

Образцы фосфорилированной древесины (16,5 масс.% фосфора) испытывали для очистки от альфа-излучателей ЖРО ФГУП «ПО «Маяк» состава: катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , K^+ в количестве 50, 70, 20, 3, 150, 1, 3, 5, 6 мг/л соответственно; анионы: SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} в количестве 653, 38, 86 и 30 мг/л соответственно; соотношение т:ж=1:100, время контакта 1 час. Полученные результаты испытаний приведены в табл.4:

Таблица 4. Результаты испытаний фосфорилированной древесины для очистки от альфа-излучателей ЖРО ФГУП «ПО «Маяк»

Концентрация HNO_3 , моль/л	Исходная альфа-активность, Бк/л	Конечная альфа-активность, Бк/л	K_d , см ³ /г
0,1	141	60	135
0,5		34	315
рН=3	125	54	130
7		86	46
9		76	64
11		65	93

Полученные результаты показывают, что использование фосфорилированной древесины в качестве сорбента альфа-излучателей позволяет снизить их содержание в ЖРО на два порядка.

ГЛАВА 5. (Фосфорилированный лигнин). Синтез фосфорилированного лигнина проводили по следующей методике: лигнин еловой древесины предварительно пропитывали раствором, содержащим фосфорную кислоту и мочевины с модулем ванны т:ж = 1:10 в течении 1 часа при 80°C. Затем лигнин высушивали и нагревали при 145 °С в течение 1 часа. Время было выбрано при исследовании содержания фосфора в образцах от времени нагрева. При нагревании образцов в течение 0.5, 1 и 2 часов были получены образцы с 11.5, 16.6 и 9.6 масс.% фосфора.

Температура 145 °С была выбрана из условия наибольшей сорбции по урану (табл. 5):

Таблица 5. Зависимость коэффициента распределения урана от температуры обработки лигнина.

Температура обработки, °С	120	130	145	150	165	170
K_d , мл/г	174	460	9680	3000	95	55

В оптимальных условиях получен сорбент с полной обменной емкостью – 4,4 мг-экв/г. При оптимальных условиях обработки лигнина получается сорбент с содержанием фосфора 16,6 масс.%. Выход продукта составляет 96%.

Сорбция урана и тория. Сорбцию урана и тория на образцах фосфорилированного лигнина с содержанием фосфора 16,6 масс.% в зависимости от времени сорбции проводили из раствора азотнокислого уранила, с концентрацией $C_0 = 3,8 \times 10^{-3}$ моль/л и тория с $C_0 = 2,2 \times 10^{-3}$ моль/л в среде 1×10^{-3} М HNO_3 при соотношении т:ж= 1:100. Результаты представлены на рис. 13.

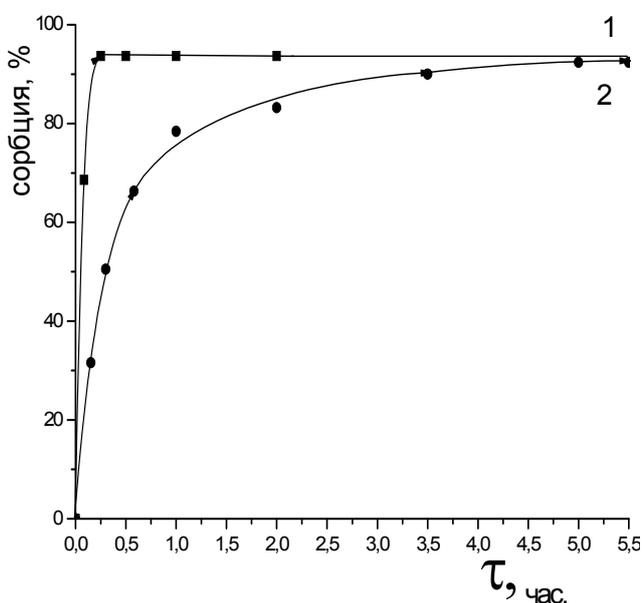


Рисунок 13. Зависимость степени поглощения Th(IV)- кр.1 и урана(VI) - кр.2 от времени на фосфорилированном лигнине (16,6 масс.% фосфора).

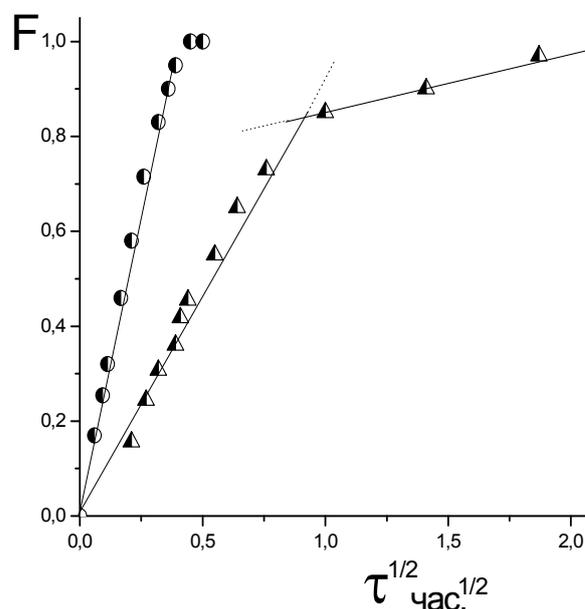


Рисунок 14. Кинетические кривые сорбции в координатах $F - \tau^{1/2}$: 1 – сорбция Th(IV) 2 – сорбция U(IV)

Как видно из рисунка, фосфорилированный лигнин является очень эффективным сорбентом по отношению к ионам урана и тория. Максимальная сорбция ионов тория достигается очень быстро, за 10-20 минут, а ионов UO_2^{2+} в течение примерно 5 часов. Вероятно, это связано с тем, что ион UO_2^{2+} по размерам гораздо больше иона Th^{4+} и поэтому диффузия уранил-ионов вглубь сорбента замедлена.

С целью определения стадии, лимитирующей скорость сорбционного процесса, была проведена соответствующая обработка кинетических кривых. Соблюдение прямолинейной зависимости $F - \tau^{1/2}$ для сорбции тория и урана (рис. 14) показывает, что лимитирующей является внутридиффузионная стадия.

По уравнениям 4 и 5 были рассчитаны значения коэффициента внутренней диффузии \bar{D} , $t_{0,5}$ и $t_{0,95}$ и представлены в табл. 6:

Таблица 6. Значение кинетических параметров для сорбции урана и тория на фосфорилированном лигнине.

Тип сорбента	Сорбируемый ион	$\bar{D} \times 10^{12}$, м ² /с	$t_{0,5}$, мин.	$t_{0,95}$, мин.
Фосфорилированный лигнин	U(VI)	3,3	14,0	184
Фосфорилированный лигнин	Th(IV)	23,5	1,9	9,3

Изучение сорбции цезия и стронция на фосфорилированном лигнине показало, что эти элементы практически не сорбируются.

Сравнение результатов по сорбции урана на фосфорилированной древесине и фосфорилированном лигнине показало, что фосфорилированный лигнин также может быть использован для сорбции урана из слабокислых сред. Сорбция тория на обоих сорбентах находятся практически на одном уровне. Значения K_d для тория и урана равны соответственно 2990 см³/г и 9680 см³/г.

Таким образом, фосфорилированный лигнин может быть достаточно эффективным сорбирующим материалом в отношении урана и тория.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод получения нового сорбента окисленного древесного угля (ОДУ) в мягком температурном режиме путем карбонизации и окисления древесных опилок. Сорбент имеет удельную емкость 5,9 мг-экв/г, селективен по отношению к ионам цезия ($K_d = 5400 \text{ см}^3/\text{г}$), а также характеризуется высокими сорбционными характеристиками по отношению к радионуклидам: торию, америцию и плутонию (K_d равны 2130, 5800 и 1800 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно).

2. Впервые получен сорбент на основе фосфорилированной древесины с максимальным содержанием фосфора (16,5 мас. %), обменной емкостью 6,0 мг-экв/г и высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам урана и плутония (K_d равны 19000 и 1914 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно), а также технеция (степень сорбции 42%).

3. Получен сорбент на основе фосфорилированного лигнина с высоким содержанием фосфора (16,6 мас. %), и высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам урана и тория (K_d равны 9680 и 2990 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно).

4. Найдены оптимальные условия сорбции радионуклидов на предложенных сорбентах и даны рекомендации по условиям промышленного применения сорбентов для очистки ЖРО.

5. Проведены сравнительные испытания окисленных углей и фосфорилированной древесины на сбросных водах предприятия «Маяк» и показана их эффективность по сорбции α -активности и урана.

Сорбенты на основе сырья растительного происхождения могут быть рекомендованы для широкого использования при очистке жидких радиоактивных отходов.

Основные результаты диссертации отражены в следующих публикациях:

1. Ершов Б.Г., Быков Г.Л., Селиверстов А.Ф., Милютин В.В., Гелис В.М. Исследование сорбции радионуклидов на окисленных древесных углях. // Радиохимия. 1993. № 6. С. 100-104.
2. Ершов Б.Г., Быков Г.Л., Селиверстов А.Ф., Милютин В.В., Гелис В.М. Получение и сорбционные свойства окисленных древесных углей. // ЖПХ. 1993. № 5. С. 1074-1078.
3. Быков Г.Л., Ершов Б.Г. Особенности сорбции уранил-ионов катионитами на основе фосфорилированной древесины. // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 2. С. 167-170.
4. Быков Г.Л., Ершов Б.Г. Сорбция уранил-ионов на фосфорилированном лигнине. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 3. С. 255-257.
5. Быков Г.Л., Ершов Б.Г. Сорбент на основе фосфорилированного лигнина. // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 2. С. 317-320.
6. Ершов Б.Г., Быков Г.Л., Селиверстов А.Ф. Специфическая сорбция ионов цезия на окисленных древесных углях. // Тезисы доклада на первой Российской конференции по радиохимии. Дубна 1994. С. 138.
7. Попова Н.Н., Быков Г.Л., Моргалюк В.П., Тананаев И.Г., Ершов Б.Г. Концентрирование технеция(VII) перспективными сорбционными материалами. // Тезисы доклада на III Международном симпозиуме по сорбции и экстракции (ISSE-2010). Владивосток. 2010. С. 142-145.
8. Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Быков Г.Л., Милютин В.В., Гелис В.М. Способ получения углеродного сорбента. Патент РФ № 2004319, 1993.
9. Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Быков Г.Л., Милютин В.В., Гелис В.М. Способ получения сорбента. Патент РФ № 2096082, 1997.