

СОРБЦИЯ ЦЕЗИЯ ИЗ СИЛЬНОЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ НА МОДИФИЦИРОВАННОМ ФЕРРОЦИАНИДНОМ СОРБЕНТЕ «ФЕРСАЛ»

© 2023 г. В. В. Милютин^{а,*}, Н. А. Некрасова^а, П. В. Козлов^б, Д. В. Маркова^б

^а Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

^б ПО «Маяк», 456780, Озёрск Челябинской области, пр. Ленина, д. 31

*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.04.2023, после доработки 20.05.2023, принята к публикации 26.05.2023

В статических условиях изучена сорбция цезия из растворов нитратов натрия и калия, гидроксида натрия, а также из модельного раствора, имитирующего щелочные высокоактивные отходы (ВАО) ПО «Маяк», на различных резорцинформальдегидных сорбентах (РФС), сорбенте на основе борсодержащего полимера марки Клевасол и сорбенте марки Ферсал на основе модифицированного ферроцианида никеля. Показано, что во всех изученных средах наилучшими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к цезию обладает сорбент Ферсал. При сорбции цезия из модельного раствора ВАО в динамических условиях объем пропущенного раствора до наступления 1%-го проскока для сорбента Ферсал составляет 127 колоночных объемов (к.о.). Ресурс очистки остальных изученных сорбентов в 3–4 раза меньше. Десорбция цезия с сорбента Ферсал может быть осуществлена при пропуске 9–10 к.о. 7.5 моль/дм³ HNO₃, однако при этом происходит разрушение гранул сорбента, что не позволяет использовать его повторно. Сделан вывод о том, что для очистки щелочных ВАО ПО «Маяк» наиболее перспективным является сорбент Ферсал.

Ключевые слова: ферроцианидный сорбент Ферсал, резорцинформальдегидные иониты, сорбент Клевасол, радионуклиды цезия, извлечение, радиоактивные отходы.

DOI: 10.31857/S0033831123040044, **EDN:** IKTXUE

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее сложных задач, возникающих при переработке жидких радиоактивных отходов (ЖРО), является извлечение радионуклидов из сильнощелочных высокосолевых сред. К такого рода отходам относятся, в частности, высокоактивные ЖРО, образованные в результате применения осадительных технологий переработки ОЯТ промышленных реакторов. В настоящее время отходы в количестве более 14.5 тыс. м³ хранятся в емкостях на ПО «Маяк». ЖРО представляют собой гетерогенные системы, состоящие из осветленной части и суспензии осадка, в которых жидкая фаза представлена преимущественно гидроксидом, алюминатом, нитритом и нитратом натрия. Активность жидкой фазы на 99% определяется наличием радионуклида ¹³⁷Cs [1].

При переработке высокоактивных щелочных ЖРО указанного состава главной задачей являлось удаление основного дозообразующего компонента – радионуклида ¹³⁷Cs. Извлечение цезия-137 на начальной стадии переработки позволит значительно снизить радиационную нагрузку на оборудование и персонал, а также позволит перевести отходы в категорию среднеактивных и после цементирования сделает возможным их упрощенное захоронение на поверхности.

Для извлечения радионуклидов цезия из щелочных растворов широко используются экстракционные и сорбционные методы.

При экстракционной переработке щелочных ВАО в качестве перспективных экстрагентов для цезия были испытаны алкилкаликс[*n*]арены с различными заместителями в бензольном кольце [2–4]. Результаты испытаний на модельных и реальных

растворах подтвердили принципиальную возможность использования экстрагента на основе *n*-изонилкаликс[6]арена для переработки щелочных ВАО ПО «Маяк» [5].

К недостаткам экстракционного способа относятся недостаточно высокая селективность к цезию в присутствии макроколичества ионов натрия и калия, относительно низкая химическая и радиационная стойкость экстрагентов, а также их ограниченная коммерческая доступность.

При использовании сорбционных методов извлечения цезия из щелочных сред в качестве сорбентов наиболее часто используют органические иониты на основе резорцинформальдегидных смол. Так, резорцинформальдегидная смола марки SuperLig-644 была успешно использована для очистки высокоминерализованных ЖРО предприятия в Саванна Ривер, США [6]. В статье [7] изучена сорбция цезия из модельных растворов, имитирующих осветленную фазу емкостей-хранилищ ВАО ПО «Маяк», на различных резорцинформальдегидных сорбентах российского производства. В данных работах было показано, что резорцинформальдегидные иониты обладают высокими сорбционными характеристиками по отношению к цезию. Органические сорбенты могут быть использованы в режиме повторяющихся циклов сорбция–десорбция, десорбцию цезия проводят раствором азотной кислоты с концентрацией 0.5–1.0 моль/дм³. К недостаткам органических ионитов относятся их относительно низкая радиационная и химическая устойчивость.

Неорганические сорбенты по сравнению с органическими ионитами обладают более высокой химической и радиационно-химической устойчивостью. Для извлечения цезия из щелочных ВАО использовали кристаллические силикаты титана [8] и неорганический сорбент на основе борсодержащего полимера марки Клевасол (Clevasol) [9]. Проведенные испытания показали, что неорганические сорбенты могут быть использованы для непосредственного извлечения цезия, а также имеют высокую химическую, термическую и радиационную стойкость.

Широко известно, что сорбенты на основе ферроцианидов переходных металлов обладают высокой селективностью по отношению к ионам цезия в присутствии значительных количеств посторонних макрокомпонентов, в частности, ионов натрия и ка-

лия [10]. Основным недостатком ферроцианидных сорбентов является резкое снижение сорбционных характеристик при сорбции цезия из щелочных сред с рН более 11, что связано с химическим растворением ферроцианидной составляющей [11, 12].

В настоящее время в Институте физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН) совместно с ООО «Комфинсервис» синтезирован новый неорганический сорбент на основе модифицированного ферроцианида никеля марки Ферсал, обладающий высокой селективностью к ионам цезия и устойчивый в сильнощелочных средах. Предварительные испытания показали, что сорбент Ферсал обладает высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к цезию в растворах с концентрацией гидроксида натрия до 100 г/дм³.

Настоящая статья посвящена изучению сорбции цезия из сильнощелочных растворов на сорбенте марки Ферсал в статических и динамических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики использованных сорбентов

При проведении работы использовали опытную партию сорбента Ферсал, синтезированную в ИФХЭ РАН. Сорбент представляет собой гранулированный композиционный сорбент на основе ферроцианида никеля, подвергнутого химической и термической модификации. Для получения гранулированного образца в качестве связующего использовали золь кремниевой кислоты. Содержание ферроцианидной составляющей в сорбенте 40–45 мас%.

Для получения сравнительных характеристик сорбента Ферсал в работе также использовали следующие сорбенты:

– Axionit RCs – органический ионит на основе непористой резорцинформальдегидной смолы. Опытный образец синтезирован и предоставлен для испытаний ЗАО «Аксион-РДМ»;

– РФС-И – органический ионит на основе непористой резорцинформальдегидной смолы. Опытный лабораторный образец синтезирован и предоставлен для испытаний ИХ ДВО РАН, Владивосток;

Таблица 1. Физико-химические характеристики использованных сорбентов

Показатель	Значение показателя для сорбента				
	Клевасол	Ферсал	Ахionit RCs	РФС-И	РФС-Са
Внешний вид	Гранулы неправильной формы серого цвета	Гранулы неправильной формы зеленого цвета	Сферические гранулы черного цвета	Гранулы неправильной формы черного цвета	Гранулы неправильной формы черного цвета
Размер гранул, мм	0.25–1.0	0.25–3.0	0.25–0.80	0.25–1.0	0.25–1.0
Насыпной вес, г/см ³	0.52	0.53	0.82	0.68	0.61
Удельный объем набухшего сорбента, см ³ /г	1.92	1.87	3.29	2.08	2.73

– РФС-Са – органический ионит на основе пористой резорцинформальдегидной смолы. Опытный лабораторный образец синтезирован и предоставлен для испытаний ИХ ДВО РАН, Владивосток;

– *Клевасол (Clevasol)* – неорганический сорбент на основе борсодержащего полимера производства компании LEMER PAX Innovative, Франция. Образец для испытаний предоставлен официальным дистрибьютором данного сорбента в России ООО «Комфинсервис».

Подготовка сорбентов к испытаниям

Резорцинформальдегидные смолы (РФС) Ахionit RCs, РФС-И и РФС-Са перед началом испытаний переводили в рабочую натриевую форму путем последовательной обработки в статических условиях раствором HNO₃ с концентрацией 1 моль/дм³, водой и раствором NaOH с концентрацией 1.0 моль/дм³. Затем сорбенты промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при температуре 60°C до постоянной массы.

Сорбенты Клевасол и Ферсал перед началом испытаний рассеивали на сите с получением фракции 0.25–0.50 мм и высушивали на воздухе при температуре 60°C до постоянной массы. Удельный объем набухших сорбентов определяли после выдержки навески сорбента в дистиллированной воде в течение 12 ч. Основные физико-химические характеристики использованных сорбентов приведены в табл. 1.

Состав и приготовление модельных растворов

Испытания по сорбции ¹³⁷Cs проводили с использованием модельных растворов следующего состава:

– растворы NaNO₃ с концентрацией 0.5, 1.0, 2.0 и 3.0 моль/дм³, pH 13, корректировка pH раствором NaOH;

– растворы KNO₃ с концентрацией 0.1, 0.25, 0.5 и 1.0 моль/дм³, pH 13, корректировка pH раствором NaOH;

– растворы NaOH + NaNO₃ с постоянной суммой концентраций NaOH и NaNO₃ 3.5 моль/дм³, содержащие 0.1, 0.25, 0.50, 1.0, 1.5 и 2.0 моль/дм³ NaOH и 3.4, 3.25, 3.0, 2.5, 2.0 и 1.5 моль/дм³ NaNO₃ соответственно;

– модельный раствор, имитирующий осветленную фазу емкостей-хранилищ ВАО ПО «Маяк» состава, г/дм³: NaOH 100, NaNO₃ 128, Al(NO₃)₃·9H₂O 82.5 (6.0 по Al), K₂CrO₄ 7.72, CsNO₃ 0.0733 (0.050 по Cs); плотность 1.190 г/см³.

Модельные растворы готовили путем растворения соответствующих реагентов квалификации не ниже ч.д.а. в дистиллированной воде.

Перед началом сорбционных экспериментов в модельные растворы вносили метку ¹³⁷Cs в количестве около 10⁵ Бк/дм³ и выдерживали в течение не менее 3 сут для достижения равновесия между активными и неактивными компонентами раствора.

Методика статических экспериментов

Сорбцию в статических условиях проводили по следующей методике: навеску воздушно-сухого сорбента массой 0.10 ± 0.01 г, взвешенную с точностью 0.0001 г, помещали в пластиковую полиэтиленовую емкость (виал), приливали 20 см³ раствора и закрывали завинчивающейся крышкой. Полученную смесь непрерывно перемешивали в течение 24 ч в планетарном шейкере. После окончания процесса

сорбции твердую фазу отделяли от раствора путем фильтрования через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность ^{137}Cs .

По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d , $\text{см}^3/\text{г}$) ^{137}Cs по формуле:

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (1)$$

где A_0 , A_p – соответственно удельная активность ^{137}Cs в исходном растворе и в фильтрате после сорбции, $\text{Бк}/\text{см}^3$; V_p – объем жидкой фазы, см^3 ; m_c – масса сорбента, г.

При сорбции цезия из модельного раствора ВАО, содержащего стабильный цезий, кроме значений K_d рассчитывали значения статической емкости (СЕ, $\text{мг}/\text{г}$) сорбента по цезию по формуле:

$$\text{СЕ} = [(C_0 - C_p)V_p]/m_c, \quad (2)$$

где C_0 , C_p – концентрация цезия в исходном растворе и в фильтрате после сорбции, соответственно, $\text{мг}/\text{см}^3$; V_p – объем жидкой фазы, см^3 ; m_c – масса сорбента, г.

Удельную активность ^{137}Cs в растворах определяли прямым радиометрическим методом по гамма-линии 661 кэВ с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Россия). Геометрия измерительного образца – чашка Петри, объем пробы $20 \pm 2 \text{ см}^3$, время измерения 300 с, относительная погрешность измерения активности – не более 15%. При проведении статических экспериментов проводили не менее двух параллельных экспериментов. Относительное расхождение рассчитанных сорбционных параметров не превышало 10%. В таблицах приведены средние значения соответствующих величин.

Методика динамических экспериментов

Эксперименты в динамических условиях проводили по следующей методике: отмеряли мерным цилиндром 3.0 см^3 предварительно подготовленного и выдержанного под слоем воды в течение не менее 12 ч сорбента. Затем сорбент в виде водной суспензии количественно переносили в пластиковую сорбционную колонку с внутренним диамет-

ром 8.5 мм. Высота слоя сорбента в колонке 53 мм, соотношение высоты к диаметру колонки $h/d = 6.2$.

При сорбции через сорбент при помощи перистальтического насоса марки Longerpump BQ-50J (КНР) пропускали модельный раствор ВАО со скоростью $10.0 \pm 0.5 \text{ см}^3/\text{ч}$ (3.3 ± 0.1 колоночных объемов (к.о.) в час). Фильтраты после колонки собирали по фракциям и определяли в них удельную активность ^{137}Cs . По результатам анализа фильтратов строили выходные кривые сорбции в координатах коэффициент очистки ($K_{\text{оч}}$) – объем пропущенного раствора (V_p) и рассчитывали значения объемной динамической емкости (ДЕ_v , $\text{мг}/\text{см}^3$) сорбента до достижения определенного проскока по цезию в фильтрат по формуле:

$$\text{ДЕ}_v = \Sigma[(C_0 - C_i)V_i]/V_c, \quad (3)$$

где C_0 , C_i – концентрация цезия в исходном растворе и в i -ой фракции фильтрата, $\text{мг}/\text{см}^3$; V_p – объем i -ой фракции фильтрата, см^3 ; V_c – объем сорбента в колонке, см^3 .

Для пересчета объемной динамической емкости (ДЕ_v) в массовую динамическую емкость (ДЕ_m , $\text{мг}/\text{г}$) сорбента использовали формулу

$$\text{ДЕ}_m = \text{ДЕ}_v V_{\text{уд}}, \quad (4)$$

где $V_{\text{уд}}$ – удельный объем, $\text{см}^3/\text{г}$.

Значение $K_{\text{оч}}$ вычисляли по формуле

$$K_{\text{оч}} = A_0/A_{\text{ф}}, \quad (5)$$

где A_0 , $A_{\text{ф}}$ – соответственно удельная активность ^{137}Cs в исходном растворе и в фильтрате после сорбции, $\text{Бк}/\text{дм}^3$.

После окончания сорбции цезия из модельного раствора ВАО сорбент в колонке промывали дистиллированной водой со скоростью 6–9 $\text{см}^3/\text{ч}$ (2–3 к.о./ч) в течение 3–4 ч, объем промывки – не менее 30 см^3 (10 к.о.). Затем пропускали десорбирующий раствор со скоростью 2.5–3.0 $\text{см}^3/\text{ч}$ (0.8–1.0 к.о./ч). Элюаты после колонки собирали по фракциям и определяли в них удельную активность ^{137}Cs . По результатам анализа фильтратов строили выходные кривые десорбции в координатах концентрация цезия (C), $\text{мг}/\text{см}^3$ – V_p , к.о. По окончании десорбции рассчитывали степень десорбции (S , %) по формуле

Таблица 2. Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs , коэффициентов очистки ($K_{\text{оч}}$) и статической емкости по цезию (СЕ) для различных сорбентов при сорбции из модельного раствора ВАО

Сорбент	Клевасол	Ферсал	Axionit RCs	РФС-И	РФС-Са
K_d ^{137}Cs , см ³ /г	167	1900	344	370	337
$K_{\text{оч}}$	1.84	10.95	2.80	2.85	2.69
СЕ, мг/г	4.55	9.09	6.24	6.49	6.28

$$S = (m_{\text{дес}}/m_{\text{с}}) \times 100\%, \quad (6)$$

где $m_{\text{дес}}$ – количество десорбированного цезия, мг;
 $m_{\text{с}}$ – количество сорбированного цезия, мг.

В качестве десорбирующих растворов использовали раствор HNO_3 с концентрацией 1.0 моль/дм³ для РФС и 7.5 моль/дм³ для сорбентов Ферсал и Клевасол.

После окончания десорбции, сорбент в колонке промывали дистиллированной водой со скоростью 6–9 см³/ч (2–3 к.о./ч) в течение 3–4 ч, объем промывки не менее 30 см³ (10 к.о.).

Для повторного использования сорбента его регенерировали путем перевода в исходную рабочую форму. РФС сорбенты переводили в Na-форму путем пропускания через колонку раствора NaOH с концентрацией 1.0 моль/дм³ со скоростью 3–4 см³/ч (1–1.3 к.о./ч) в течение 8–10 ч, объем регенерирующего раствора не менее 30 см³ (10 к.о.).

Сорбент Ферсал переводили в К-форму путем пропускания через колонку раствора состава, моль/дм³: NaNO_2 0.3, CH_3COOK 0.6, pH 8.5–9.0 со скоростью 3–4 см³/ч (1.0–1.3 к.о./ч) в течение 8–10 ч, объем регенерирующего раствора не менее 30 см³ (10 к.о.).

Сорбент Клевасол после окончания десорбции использовали в следующем цикле сорбции без дополнительной регенерации.

После окончания регенерации сорбенты промывали дистиллированной водой и использовали для сорбции цезия в следующем цикле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция ^{137}Cs в статических условиях

Зависимости коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs на различных сорбентах от концентрации NaNO_3 , KNO_3 и NaOH приведены на рис. 1–3 соответственно.

Представленные результаты показывают, что в растворах NaNO_3 наибольшие значения K_d ^{137}Cs имеют сорбенты Ферсал, РФС-И и РФС-Са. В присутствии ионов калия максимальную селективность проявляет сорбент Ферсал. В сильнощелочных растворах наилучшие сорбционные характеристики имеют сорбенты Ферсал, РФС-И и РФС-Са.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs , коэффициентов очистки ($K_{\text{оч}}$) и статической емкости по цезию (СЕ) для различных сорбентов при сорбции из модельного раствора ВАО.

Изученные сорбенты по сорбционным характеристикам в модельном растворе ВАО располагаются в следующем ряду: Ферсал \gg РФС-И \sim Axionit RCs \sim РФС-Са $>$ Клевасол.

Для определения влияния концентрации макрокомпонентов модельного раствора ВАО на сорбцию цезия были проведены эксперименты с использованием разбавленного водой в 2 и 3 раза модельного раствора (растворы МР/2 и МР/3 соответственно). Полученные результаты приведены в табл. 3.

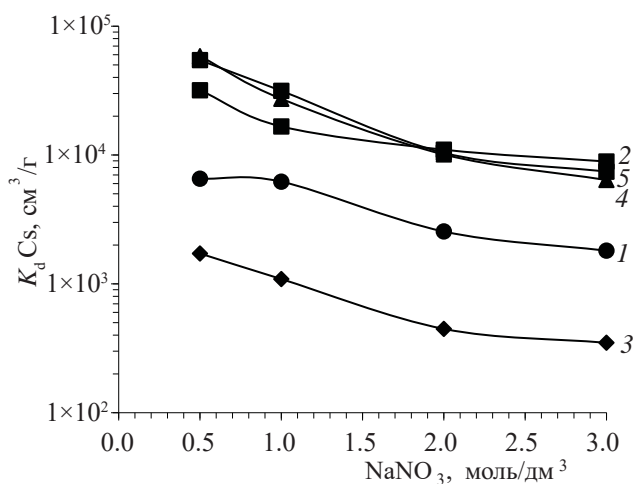


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs от концентрации NaNO_3 на сорбентах: 1 – Клевасол, 2 – Ферсал, 3 – Axionit RCs, 4 – РФС-И, 5 – РФС-Са.

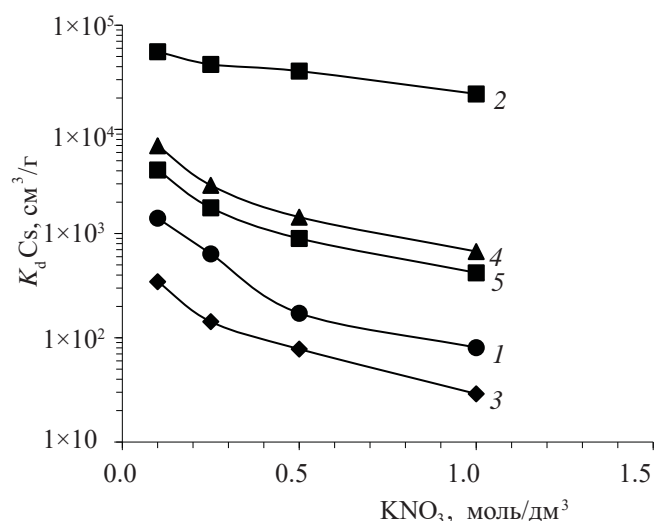


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs от концентрации KNO_3 на сорбентах: 1 – Клевасол, 2 – Ферсал, 3 – Axionit RCs, 4 – РФС-И, 5 – РФС-Са.

Представленные результаты показывают, что при разбавлении раствора наблюдается непропорционально большее увеличение K_d ^{137}Cs . Особенно этот эффект проявляется для сорбента Ферсал: так, при разбавлении модельного раствора в 2 раза значение K_d ^{137}Cs для этого сорбента увеличивается в 5.8 раз, а при разбавлении в 3 раза – в 13.7 раз. Наблюдаемый эффект может быть связан с замедленной диффузией ионов цезия в концентрированных растворах электролитов. Полученные результаты показывают, что наиболее целесообразно проводить сорбцию цезия из разбавленных в 2–3 раза модельных растворов.

Сорбция ^{137}Cs в динамических условиях

На рис. 4 приведены выходные кривые сорбции ^{137}Cs на различных сорбентах из модельного раствора ВАО.

Таблица 3. Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs при сорбции из исходного, разбавленного в 2 и 3 раза модельного раствора ВАО (МР, МР/2 и МР/3 соответственно)

Тип сорбента	K_d ^{137}Cs , $\text{cm}^3/\text{г}$, в растворе		
	МР	МР/2	МР/3
Клевасол	167	414	811
Ферсал	1900	11000	26000
РФС-И	370	2450	2960
РФС-Са	337	1270	1880

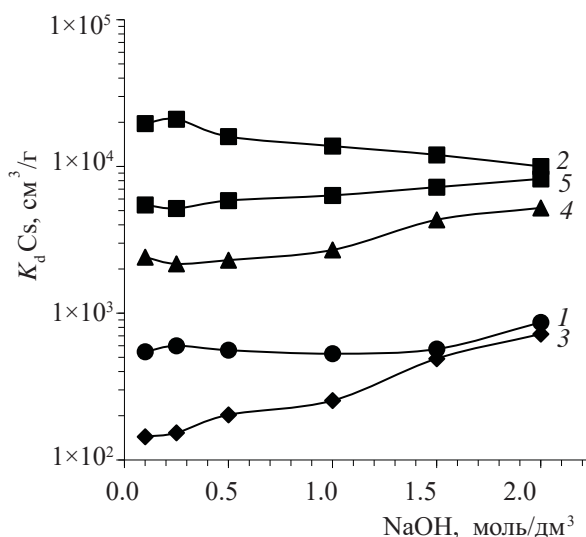


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs от концентрации NaOH на сорбентах: 1 – Клевасол, 2 – Ферсал, 3 – Axionit RCs, 4 – РФС-И, 5 – РФС-Са.

Представленные на рис. 4 результаты показывают, что наиболее эффективно динамическая сорбция ^{137}Cs протекает на сорбенте Ферсал. Объем пропущенного раствора до наступления 1%-го проскока ($K_{\text{оч}} = 100$) составляет 127 к.о, при этом максимальное значение $K_{\text{оч}}$ достигает 3000. На сорбентах Axionit RCs, РФС-И и РФС-Са ресурс сорбента до достижения $K_{\text{оч}} = 100$ в 2.5–3 раза ниже, а на сорбенте Клевасол – в 7 раз ниже по сравнению с Ферсалом.

В табл. 4 приведены значения массовой и объемной динамической емкости сорбентов при достижении 50%-ного проскока по цезию.

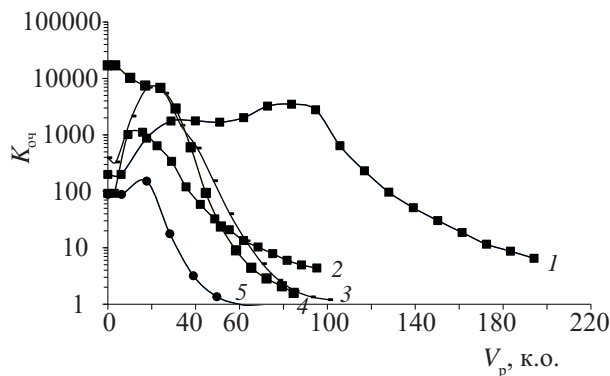


Рис. 4. Выходные кривые сорбции ^{137}Cs из модельного раствора ВАО на сорбентах: 1 – Ферсал, 2 – РФС-И, 3 – Axionit RCs, 4 – РФС-Са, 5 – Клевасол.

Таблица 4. Значения массовой (DE_m) и объемной (DE_v) динамической емкости сорбентов по цезию при достижении 50%-ного проскока по цезию

Параметр	Ферсал	РФС-и	РФС-Са	Клевасол	Axionit RCs
DE_m , мг/г	21.1	15.6	10.1	5.8	14.1
DE_v , мг/см ³	11.3	7.5	3.7	2.1	3.9

Полученные результаты показывают, что сорбент Ферсал обладает наибольшей емкостью по цезию по сравнению со всеми остальными изученными сорбентами.

Для десорбции поглощенного ^{137}Cs с сорбентов РФС-И, Axionit RCs и РФС-Са использовали раствор 1.0 моль/дм³ HNO_3 , а с сорбентов Ферсал и Клевасол – 7.5 моль/дм³ HNO_3 .

Полученные результаты показали, что основная часть цезия с РФС вымывается при пропускании 3–4 к.о., а с сорбентов Ферсал и Clevasol – 9–10 к.о. десорбирующего раствора. Степень десорбции ^{137}Cs с сорбентов РФС-И, Axionit RCs и РФС-Са составила 95–97%, а с сорбентов Ферсал и Clevasol – 85–90%.

После окончания десорбции было обнаружено, что гранулы сорбентов Ферсал и Клевасол потеряли свою механическую прочность, что не позволило использовать их повторно. Гранулы сорбентов РФС-И и РФС-Са после десорбции остались в первоначальном виде и были использованы для повторной сорбции цезия.

Поведенные в аналогичных условиях 2-й и 3-й циклы сорбции цезия на РФС сорбентах показали, что сорбционные характеристики сорбентов практически не изменяются на протяжении трех последовательных циклов сорбции–десорбции.

ВЫВОДЫ

Проведенные в статических условиях эксперименты с использованием различных резорцинформальдегидных сорбентов (РФС), сорбента марки Клевасол на основе борсодержащего полимера и сорбента Ферсал на основе модифицированного ферроцианида никеля показали, что наилучшими сорбционными-селективными характеристиками по отношению к цезию в присутствии ионов натрия и калия, в щелочных растворах с концентрацией гидроксида натрия до 2 моль/дм³, а также в модельном растворе, имитирующем осветленную фазу вы-

сокоактивных отходов (ВАО) ПО «Маяк», обладает сорбент Ферсал.

Результаты опытов по сорбции цезия из модельного раствора ВАО в динамических условиях показали, что наиболее эффективно сорбция ^{137}Cs протекает на сорбенте Ферсал. Объем пропущенного раствора до наступления 1%-ного проскока ($K_{оч} = 100$) составляет 127 к.о, при этом максимальное значение $K_{оч}$ достигает 3000. На РФС сорбентах ресурс сорбента до достижения $K_{оч} = 100$ в 2.5–3 раза, а на сорбенте Клевасол – в 7 раз ниже по сравнению с Ферсалом.

Практически полная десорбция цезия (более 95%) с РФС достигается при пропускании 3–4 к.о. 1.0 моль/дм³ HNO_3 . У сорбентов Ферсал и Clevasol степень десорбции цезия составляет 85–90 % и достигается при пропускании 9–10 к.о. 7.5 моль/дм³ HNO_3 . После проведения десорбции цезия гранулы сорбентов Ферсал и Клевасол снижают свою механическую прочность, что исключает их повторное использование. Гранулы сорбентов РФС-И и РФС-Са не теряют своей механической прочности, что позволяет использовать их в многоциклическом режиме сорбция–десорбция.

На основании полученных результатов показано, что для очистки щелочных ВАО ПО «Маяк» в режиме однократного использования наиболее перспективным является сорбент Ферсал.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Исследования проведены в рамках договора № Н.4д.241.20.22.1057 от 04.04.2022 на выполнение государственного контракта «Разработка и обоснование вариантов переработки высокоактивных отходов сложного химического состава, включая опытно-конструкторские работы и опытно-промышленные испытания оборудования»

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козлов П.В., Ремизов М.Б., Макаровский Р.А., Дементьева И.И., Н.А. Лупеха. // Радиоактивные отходы. 2018. № 4 (5). С. 55.
2. Smirnov I.V., Karavan M.D., Logunov M.V., Tananaev I.G., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60. P. 470.
3. Smirnov I.V., Stepanova E.S., Tyupina M.Yu., Ivenskaya N.M., Zaripov S.R., Kleshnina S.R., Solovieva S.E., Antipin I.S. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 4. P. 381.
4. Bonnesen P.V., Delmau L.H., Moyer B.A., Lumetta G.J. // Solvent Extr. Ion Exch. 2003. Vol. 21, N 2. P. 141.
5. Ivenskaya N.M., Stepanova E.S., Logunov M.V., Smirnov I.V. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60. P. 378.
6. Duignan M.R., Nash C.A. // Sep. Sci. Technol. 2010. Vol. 45, N 12–13. P. 1828.
7. Милютин В.В., Зеленин П.Г., Козлов П.В., Ремизов М.Б., Кондрюцкий Д.А. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 6. С. 507.
8. Wilmarth W.R., Lumetta G.J., Johnson M.E., Poirier M.R., Thompson M.C., Suggs P.C., Machara N.P. // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29, N 1. P. 1.
9. Слюнчев О.М., Истомина Н.М., Старовойтов Н.П., Мальцев А.А., Дудкин В.А., Бобров П.А., Ремизова В.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2020. № 3. С. 7.
10. Милютин В.В., Гелис В.М. // ЖПХ. 1997. Т. 70, № 12. С. 1967.
11. Милютин В.В., Михеев С.В., Гелис В.М., Кононенко О.А. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 3. С. 258.
12. Милютин В.В., Михеев С.В., Гелис В.М., Козлитин Е.А. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 3. С. 261.

Sorption of Cesium from Strongly Alkaline Solutions on a Modified Ferrocyanide Sorbent «Fersal»

V. V. Milyutin^{a,*}, N. A. Nekrasova^a, P. V. Kozlov^b, D. V. Markova^b

^a Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071 Russia

^b Mayak Production Assosiation, Ozersk, Chelyabinsk oblast, 456780 Russia

*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Received April 11, 2023; revised May 20, 2023; accepted May 26, 2023

The sorption of cesium from solutions of sodium and potassium nitrates, sodium hydroxide, and also from a model solution simulating alkaline high-level waste (HLW) of FSUE PO «Mayak» on various resorcinol-formaldehyde sorbents (RFS), on sorbent based on a boron-containing polymer of the Clevasol brand and on sorbent of the Fersal brand based on modified nickel ferrocyanide was studied under batch conditions. It is shown that in all the media studied, the Fersal sorbent has the best sorption-selective characteristics with respect to cesium.

During the sorption of cesium from a model solution of HLW under dynamic conditions, the volume of the passed solution to 1% breakthrough for the Fersal sorbent is 127 bed volumes (b.v.). The purification resource of the other studied sorbents is 3–4 times less. Desorption of cesium from the Fersal sorbent can be carried out by passing 9–10 b.v. 7.5 mol/dm³ HNO₃, however, in this case, the sorbent granules are destroyed, which does not allow it to be reused. It is concluded that the Fersal sorbent is the most promising for the treatment of alkaline HLW.

Keywords: Fersal ferrocyanide sorbent, resorcinol-formaldehyde ion exchangers, Clevasol sorbent, cesium radionuclides, sorption, radioactive waste.