

УДК 543.544: 546.718
© 2003

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ (VII) ПРИ СОРБЦИИ ВОЛОКНИСТЫМИ НАПОЛНЕННЫМИ СОРБЕНТАМИ

*И.Б. Медведева, Н.А. Кузнецова, С.И. Ровный
Россия, г. Озерск, ПО «Маяк»*

Исследовано сорбционное извлечение технеция (VII) новым классом сорбентов в виде волокнистых наполненных материалов, обладающих одновременно комплексообразующими и анионообменными свойствами. Показана принципиальная возможность извлечения технеция из азотнокислых солевых растворов ($\text{pH} < 2$) комплексообразующим сорбентом ПОЛИОРГС 35, содержащим гидразиновые группы, и извлечение технеция из растворов сложного солевого состава в широком интервале pH сильноосновным анионитом АВ-17-н в виде волокнистого наполненного сорбента. Изучено сорбционное извлечение Tc(VII) в зависимости от pH раствора, природы и концентрации солевого анионного и катионного составляющего вод (в виде солей щелочных и щелочноземельных металлов), исследована кинетика и механизм сорбции технеция волокнистыми наполненными сорбентами, возможность их десорбции и повторного использования в циклах сорбция-десорбция, исследован процесс сорбции технеция сорбентом АВ-17-н в динамическом режиме, определена обменная емкость сорбента АВ-17-н (70 мг/г). Показана перспективность использования волокнистых сорбентов ПОЛИОРГС 35 и АВ-17-н для извлечения технеция из высокоминерализованных вод (с солесодержанием до 20 г/л).

Технеций-99, как осколочный элемент, образуется в результате переработки отработавшего ядерного топлива и может поступать в окружающую среду в результате сбросов с радиохимических производств. Особенностью химического поведения технеция является то, что основная часть технеция (99%) извлекается на операции совместной экстракции урана, плутония и нептуния, из которой только около 98,5% технеция локализуется в высокоактивном рафинате, а оставшаяся часть технеция поступает в средне- и низко активные отходы, которые затем могут попасть в окружающую среду [1–2]. До сих пор не предложено достаточно эффективных способов фракционного выделения и утилизации технеция.

Среди радионуклидов семивалентный технеций и пятивалентный нептуний являются радиотоксичными, наиболее подвижными и долгоживущими радионуклидами (с периодом полураспада $2,12 \cdot 10^5$ лет для технеция и $2,14 \cdot 10^6$ лет

– для нептуния) и характеризуются самой высокой миграционной способностью [3]. Повышенный интерес к технецию обусловлен особенностями его сложного химического поведения, связанного с разнообразием валентных форм технеция от +7 до -1, а также с тем, что поступающий в окружающую среду технеций находится в легкорастворимой форме в виде пертехнетат-аниона TcO_4^- . Сорбционные процессы поглощения технеция в водных объектах окружающей среды протекают крайне медленно. По данным [3], поглощение технеция (VII) илами эвтрофных озер завершается лишь через месяц, а илами дистрофных озер лишь спустя 2,5 мес. Подвижность технеция (VII) в биосфере приводит к накоплению его в растениях и миграции по пищевым цепочкам, что в итоге представляет потенциальную опасность для человека. Кроме того, технеций-99 характеризуется высоким накоплением в продуктах деления (0,8–0,9 кг

на 1 т облученного урана для ректоров типа ВВЭР-440) [1] и рассматривается как объект, подлежащий уничтожению с использованием ядерных реакций (реакций трансмутации).

Публикации, посвященные вопросу содержания технеция в водных объектах окружающей среды, немногочисленны. Среди методов извлечения технеция из водных сред экстракционные методы практически не используются в связи с низкими концентрациями технеция в поверхностных, грунтовых и сбросных растворах. Однако сорбционные методы выделения, разделения и очистки радионуклидов широко используются в технологической, аналитической и препаративной практике и могут тем самым обеспечить решение проблемы извлечения технеция. В условиях обострившихся экологических проблем, связанных с ядерной энергетикой, особое внимание следует уделять поиску и подбору новых, более эффективных сорбентов. Новые возможности открывает применение волокнистых наполненных сорбентов, обладающих избирательными свойствами по отношению к извлекаемым элементам [4]. Эти сорбенты представляют собой композиционный материал, состоящий из нейтрального волокнистого полимера (полиакрилонитрила) в виде тонкопористых полых волокон, внутри которых прочно удерживается сорбент-наполнитель. В качестве сорбента-наполнителя применяют тонко измельченный мелкодисперсный ионит (или комплексобразующий сорбент). Селективные свойства таких сорбентов определяются природой самого сорбента-наполнителя. Содержание наполнителя в волокне достигает порядка 50%.

Основные преимущества волокнистых наполненных сорбентов перед гранульными сорбентами заключаются в том, что благодаря более развитой удельной поверхности они обладают высокими кинетическими свойствами, при этом оказывают значительно меньшее сопротивление очищаемому водному (или газовому) потоку. Диаметр частиц волокнистых

сорбентов на 1-2 порядка меньше среднего размера частиц гранульных сорбентов. Удельная поверхность волокнистых сорбентов примерно на два порядка выше удельной поверхности гранульных ионообменников гелевой структуры и в 5-6 раз больше удельной поверхности сорбентов на основе сополимеров пористой структуры [5]. Кроме того, в отличие от гранульных сорбентов волокнистые сорбенты проявляют лучшую способность к набуханию. Все это в целом и определяет высокие кинетические характеристики волокнистых наполненных сорбентов. Кроме того, преимущество волокнистых комплексобразующих сорбентов заключается в том, что они проявляют избирательную сорбцию микрокомпонентов в присутствии макрокомпонентов, главным образом, щелочных и щелочноземельных металлов, наиболее характерных для большинства состава природных вод. На практике волокнистые сорбенты можно использовать в виде волокна, фильтров, патронов, дисков и т.д. заданной толщины и пористости. Упругость волокнистых сорбентов позволяет варьировать степень заполнения сорбционных колонок при динамическом концентрировании элементов. Волокнистые сорбенты также обладают способностью к эффективной регенерации и, следовательно, их можно многократно использовать.

Ранее проведенные нами [6, 7], а также авторами работ [8, 9] исследования показали, что волокнистые комплексобразующие сорбенты марки ПОЛИОРГС, разработанные в ГЕОХИ РАН им. В.И. Вернадского, могут быть успешно применены для сорбционного концентрирования нептуния (V), плутония (IV) и урана (VI) из нейтральных и азотнокислых солевых растворов при решении производственных и экологических задач ПО «Маяк». В связи с этим практический интерес представляло проверить сорбционные свойства нового класса сорбентов в отношении извлечения технеция (VII) из реальных техногенно-загрязненных природных вод и сбросных растворов.*)

*) Исследованные сорбенты были синтезированы и предоставлены для исследований Г.В. Мясоедовой, которой авторы выражают искреннюю признательность.

Таблица 1

Извлечение технеция-99 из морской воды волокнистыми наполненными сорбентами
($A_{исх} = 4,3 \cdot 10^5$ Бк/л, $V:m=100$; время контакта 24 ч; $pH_{исх}=6,5$)

Сорбент	Функциональные группы	Степень сорбции, %	Коэффициент распределения, мл/г
ПОЛИОРГС 32	Гидразидиновые группы	40,1	6,7·10
ПОЛИОРГС 33	Амидоксимные и гидразидиновые группы	40,8	6,9·10
ПОЛИОРГС 34	Амидоксимные группы	22,8	2,9·10
ПОЛИОРГС 35	Гидразидиновые группы	54,6	1,2·10 ²
АН-31	Вторичные и третичные аминогруппы	27,2	3,8·10
АВ-17	Четвертичные аммониевые основания	94	1,6·10 ³

Известно, что пертехнетат-ион отличается чрезвычайно высоким сродством к сильно-основным анионитам (АВ-17 с четвертичными аммониевыми основаниями $(-N^+(CH_3)_3)$), винилпиридиновому аниониту ВП-1АП с активными группами в пиридиновом кольце, сорбенту ЧФО с четвертичными фосфониевыми основаниями $((-P^+(CH_3)_3)$, причем замещение азота на мышьяк или фосфор способствует увеличению сорбционной способности сорбентов), а также к хорошо известному сорбенту Dowex (с теми же активными группами, что и у АВ-17). Хуже технеций(VII) поглощается полифункциональными анионитами типа ЭДЭ-10П. Авторами ряда работ [10–12] отмечено, что сродство анионита к пертехнетат-иону возрастает по мере увеличения основности активных групп. Однако следует заметить, что сильноосновные аниониты для извлечения следовых количеств технеция(VII) из природных вод и сбросных растворов не подходят, т.к. не являются селективными к микроэлементам в присутствии солей макрокомпонентов и их применяют лишь для маломинерализованных вод. В то же время известно [4, 5], что применение комплексообразующих сорбентов для концентрирования микроэлементов из природных вод является весьма перспективным, т.к. такие сорбенты способны сохранять

селективные свойства при высокой концентрации солей щелочных и щелочноземельных металлов. Следовательно, в связи с тем, что пертехнетат-ион имеет большое сродство к азотсодержащим анионитам, выбор новых, более эффективных сорбентов был ориентирован на те сорбенты, которые в своем составе имели комплексообразующие азотсодержащие лиганды. В данной работе нами было изучено 10 волокнистых наполненных сорбентов. Характеристика исследованных сорбентов приведена в табл. 1. Для изучения сорбционного концентрирования технеция(VII) были выбраны сорбенты, обладающие комплексообразующими свойствами (модифицированные сорбенты ПОЛИОРГС 32 и ПОЛИОРГС 33, наполненные сорбенты ПОЛИОРГС 33-н, ПОЛИОРГС 34-н и ПОЛИОРГС 35-н), а также сорбенты, обладающие анионообменными свойствами (сильноосновной наполненный анионит АВ-17-н и среднеосновной анионит АН-31-н с вторичными и третичными аминогруппами).

По данным [4, 5], комплексообразующие сорбенты с гидразидиновыми и амидоксимными группами (ПОЛИОРГС 32, ПОЛИОРГС 33, ПОЛИОРГС 34, ПОЛИОРГС 35) обладают одновременно комплексообразующими и анионообменными свойствами, например, СОЕ по

хлорид-иону для ПОЛИОРГС 33 составляет 5 мг-экв/г. Волокнистые наполненные сорбенты по внешнему виду представляют собой нетканый материал с толщиной нити в набухшем состоянии 30–100 мкм, с размером частиц сорбента-наполнителя от 10 до 70 мкм.

Изотоп Тс-99 использовали либо в виде соли NH_4TcO_4 (с содержанием основного вещества более 99%), либо в виде азотнокислого раствора технеция, очищенного анионообменным способом, с исходной концентрацией технеция 100 мг/л. Модельные и реальные растворы готовили добавлением в виде «метки» аликвоты раствора технеция (или навески соли) с исходной концентрацией по технецию от 1 до 10 мг/л. Исследовали сорбцию технеция-99 из растворов с постоянной ионной силой (0,5 моль/л раствор NaCl), из модельных и реальных жидких радиоактивных отходов с высоким содержанием солей, а также из природных водных объектов, загрязненных в результате техногенной деятельности ПО «Маяк» (водоемы и исследовательские скважины). Необходимое значение pH растворов достигалось их корректировкой с помощью азотной кислоты или едкого натра (все реактивы имели квалификацию х.ч.). Измерения pH проводили на иономере И-130.2М. Диапазон значений исходных pH был выбран с учетом pH реальных сбросных растворов и техногенно загрязненных природных вод (интервал от 2 до 10).

Подготовку сорбентов осуществляли следующим образом: навески воздушно-сухого сорбента выдерживали в течение 1–2 ч в дистиллированной воде для набухания и перевода в рабочую форму (при сорбции из нейтральных и щелочных сред) или переводили в H^+ -форму с помощью 1 моль/л раствора HNO_3 (при сорбции из кислых сред), затем набухший сорбент отжимали и помещали в исходный раствор с технецием-99. Сорбцию в статических условиях проводили путем контактирования сорбента с раствором (отношение $V:m=100 \text{ см}^3/\text{г}$) при непрерывном перемешивании в течение 24 ч с помощью шейкера «S-4» («ELMI»). Экспериментально установлено,

что данное время контакта достаточно для установления сорбционного равновесия. Затем сорбент отделяли от раствора и определяли содержание технеция в растворе после сорбции. Степень извлечения технеция оценивали по β -активности раствора до и после сорбции с помощью сцинтилляционного β -спектрометра (СЕБ-02СЦ). Эффективность счета β -спектрометра составляла 95% (при доверительной вероятности 0,95); чувствительность счета – от 5 до $1,3 \cdot 10^5$ Бк/л (или от $8 \cdot 10^{-12}$ до $2 \cdot 10^{-7}$ г технеция); суммарная погрешность измерения (определяемая как сумма случайной и систематической погрешности), была от 11 до 30%.

Сорбцию в динамических условиях проводили в сорбционной колонке диаметром 0,5 см; высотой слоя 10 см, с массой сорбента – 0,284 г; скорость пропускания раствора от 0,1 до 1,0 мл/мин. Для десорбции технеция использовали раствор азотной кислоты с концентрацией 5 моль/л. После десорбции сорбент тщательно промывали дистиллированной водой до нейтральных промывных вод, переводили в рабочую форму и вновь использовали для повторной сорбции.

По экспериментально полученным значениям исходной активности раствора ($A_{\text{исх.}}$, Бк/л), активности раствора в момент времени τ (A_τ , Бк/л) и равновесной активности раствора (A_∞ , Бк/л) определяли степень извлечения технеция в состоянии равновесия (S , %), коэффициент распределения (K_d , мл/г), сорбционную емкость (СОЕ, мг/г), степень обмена технеция (F) по формулам:

$$S = (A_{\text{исх.}} - A_\tau) / A_{\text{исх.}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$K_d = (A_{\text{исх.}} - A_\tau) \cdot (V/m) / A_\tau, \quad (2)$$

где V – объем раствора, мл;
 m – масса сорбента, г;

$$\text{СОЕ} = (C_{\text{исх.}} - C_\tau) \cdot (V/m), \quad (3)$$

где $C_{\text{исх.}}$, C_τ – исходная и равновесная концентрация технеция в растворе, мг/л;

$$F = (A_{\text{исх.}} - A_\tau) / (A_{\text{исх.}} - A_\tau). \quad (4)$$

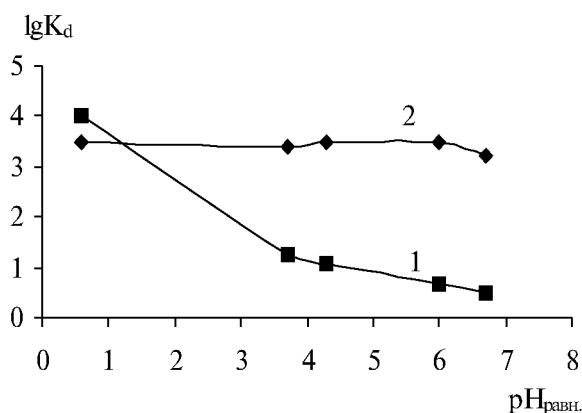


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения технеция от pH равновесной водной фазы ($[Tc^{99}]_{исх} = 0,43$ мг/л; 0,5 моль/л раствор NaCl; V:m=100; время контакта 24 ч), где сорбенты: 1 – комплексообразующий ПОЛИОРГС 35; 2 – наполненный анионит АВ-17-н

С целью предварительного выбора оптимального сорбента для более подробного изучения сорбционных свойств была исследована сорбция Tc(VII) из воды высокой минерализации (модельной морской воды). Выбор морской воды в качестве среды был обусловлен имитацией природных вод с достаточным содержанием. Как видно из табл. 1, наилучшие сорбционные свойства по отношению к технецию показали комплексообразующий сорбент ПОЛИОРГС 35-н (с гидразиридиновыми группами) и наполненный сильноосновной анионит АВ-17-н. Сорбенты с вторичными и третичными аминогруппами (АН-31-н), а также остальные комплексообразующие сорбенты для эффективной сорбции технеция (VII) не подходят.

Исследования сорбции технеция выбранными волокнистыми сорбентами показали их разную сорбционную способность в зависимости от pH раствора (рис. 1). Исследования проводили в статических условиях для растворов с малой ионной силой (0,5 моль/л раствор NaCl). Для сильноосновного анионита АВ-17-

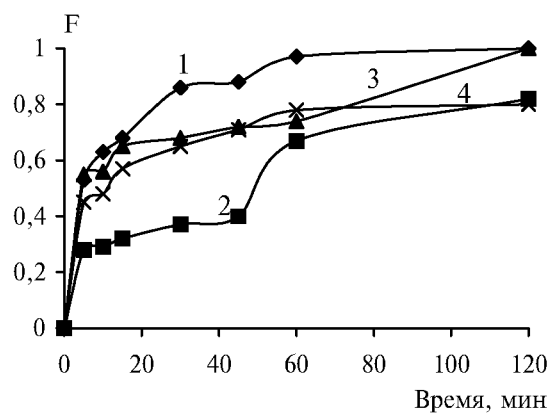


Рис. 2. Зависимость степени обмена технеция (F) от времени контакта ($[Tc^{99}]_{исх} = 5,7$ мг/л; V:m=100), где сорбенты: 1 – волокнистый наполненный анионит АВ-17-н (вода озера Карачай; $pH_{исх} = 8,2$); 2 – гранульный анионит АВ-17 (вода озера Карачай; $pH_{исх} = 8,2$); 3 – волокнистый комплексообразующий ПОЛИОРГС 35 (сбросной раствор, $pH_{исх} = 1,2$); 4 – волокнистый наполненный АВ-17-н (сбросной раствор, $pH_{исх} = 1,2$)

н коэффициенты распределения достаточно высоки и постоянны во всем исследованном интервале значений pH ($K_d = 3,5 \cdot 10^3$), в то время как для комплексообразующего сорбента ПОЛИОРГС 35-н извлечение технеция максимально только в кислой области pH (при $pH < 2$ $K_d = 4,7 \cdot 10^4$), с дальнейшим ростом pH оно снижается.

Затем были исследованы кинетические свойства сорбентов (рис. 2). Для этого были приняты условия максимального извлечения технеция: кислая среда для сорбента ПОЛИОРГС 35 ($pH_{исх} = 1,2$) и нейтральная среда для анионита АВ-17-н (модельная морская вода, $pH_{исх} = 8,0$ и вода оз. Карачай, $pH_{исх} = 8,2$). Для изучения кинетики сорбции технеция волокнистыми сорбентами рассчитывали степень обмена (F) от времени контакта сорбентов с раствором (t). По ходу кинетических кривых в координатах $F=f(t)$ судили об относительных

скоростях ионного обмена (рис. 2). Для определения лимитирующей стадии процесса сорбции строили зависимость $F = f(t^{1/2})$ (рис. 3) и $\lg(1-F) = f(t)$ (рис. 4). Установлено, что по кинетическим свойствам волокнистый наполненный сорбент АВ-17-н значительно превосходит гранульный сорбент АВ-17 (рис. 2). Практически полное извлечение технеция (сорбция на 80%) для анионита АВ-17-н осуществляется из нейтральных сред в течение первых 30 мин (рис. 2), время полуобмена составляет около 5–10 мин (рис. 3). Кинетические свойства комплексообразующего ПОЛИОРГС 35 и наполненного анионита АВ-17-н в сравнении между собой в условиях кислых сред примерно одинаковы (рис. 2, кривые 3 и 4).

Изучение механизма сорбции технеция указанными сорбентами говорит о том, что скорость обмена определяется механизмом внешней диффузии, так как для сорбентов ПОЛИОРГС 35 и АВ-17-н наблюдается линейная зависимость $\lg(1-F) = f(t)$ (рис. 4). В то же время линейная зависимость $F = f(t^{1/2})$ для малых значений t (рис. 3) позволяет сделать предположение о том, что лимитирующей стадией в первые минуты сорбции может быть и диффузия технеция внутри зерна сорбента. Это предположение подтверждается наличием нескольких линейных участков на кинетических кривых (рис. 4), из которых видно, что процесс извлечения технеция протекает с различной скоростью (особенно для наполненного АВ-17-н), что свидетельствует о существовании по крайней мере двух механизмов сорбции. В целом, по-видимому, для обоих сорбентов ПОЛИОРГС 35 и АВ-17-н характерен преимущественно внешнедиффузионный механизм сорбции технеция.

Известно, что применение ионообменных сорбентов является целесообразным при условии содержания вод не более 0,5–1,0 г/л. По данным [4–9], характерной особенностью комплексообразующих сорбентов является сохранение высокой селективности к радионуклидам в присутствии макрокомпонентов, главным образом, солей щелочных и щелочнозе-

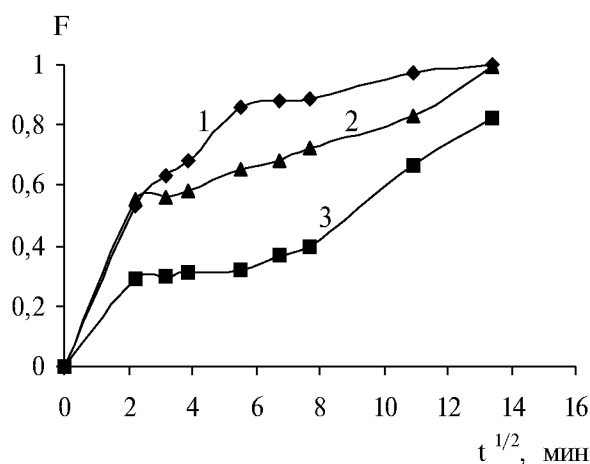


Рис. 3. Зависимость степени обмена технеция (F) от времени полуобмена ($t^{1/2}$), где сорбенты: 1 – волокнистый наполненный анионит АВ-17-н; 2 – волокнистый ПОЛИОРГС 35; 3 – гранульный АВ-17

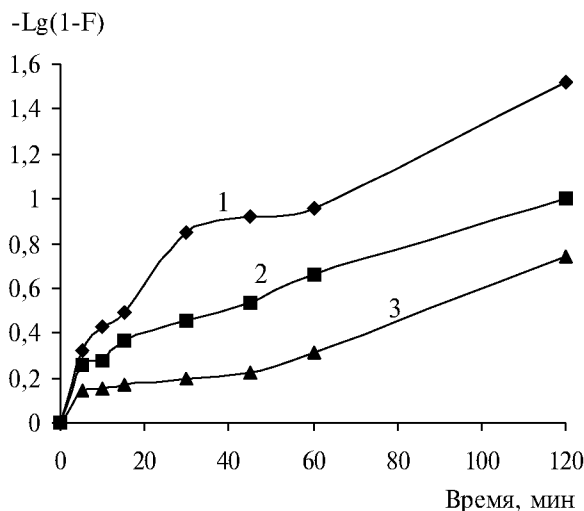


Рис. 4. Кинетические зависимости ($-\lg(1-F)=f(t)$) сорбции технеция, где сорбенты: 1 – волокнистый АВ-17-н; 2 – волокнистый ПОЛИОРГС 35; 3 – гранульный АВ-17

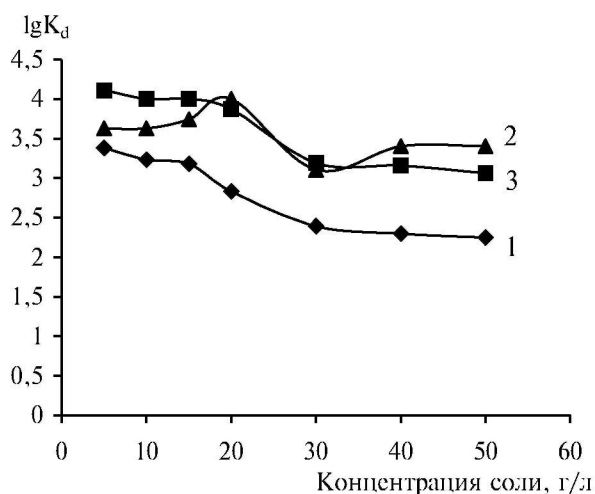


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения технеция от концентрации солей для волокнистого сорбента АВ-17-н ($V:m = 100$; время контакта 24 ч; $[Tc^{99}]_{исх.} = 6,3$ мг/л; $pH_{равн.} = 5,0$), где соли: 1 – $NaNO_3$; 2 – Na_2SO_4 ; 3 – Na_2CO_3

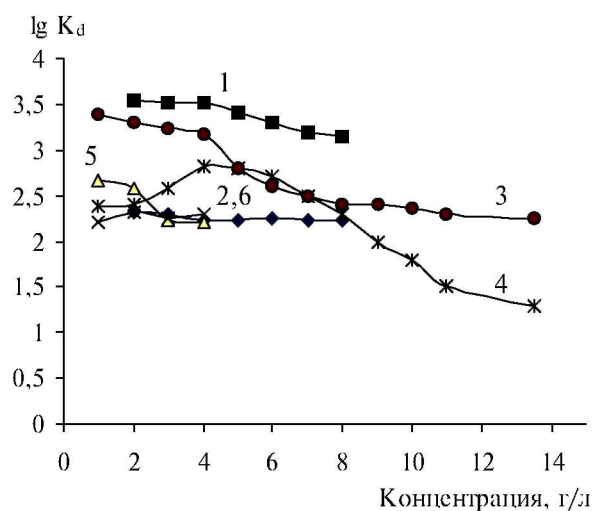


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения технеция от концентрации катионов щелочных (Na^+) и щелочноземельных металлов (Ca^{2+} ; Mg^{2+}) для сорбентов ПОЛИОРГС 35 и АВ-17-н, где: для $[Ca^{2+}]$ – АВ-17-н (1), ПОЛИОРГС 35 (2); для $[Na^+]$ – АВ-17-н (3); ПОЛИОРГС 35 (4); для $[Mg^{2+}]$ – ПОЛИОРГС 35 (5); АВ-17-н (6)

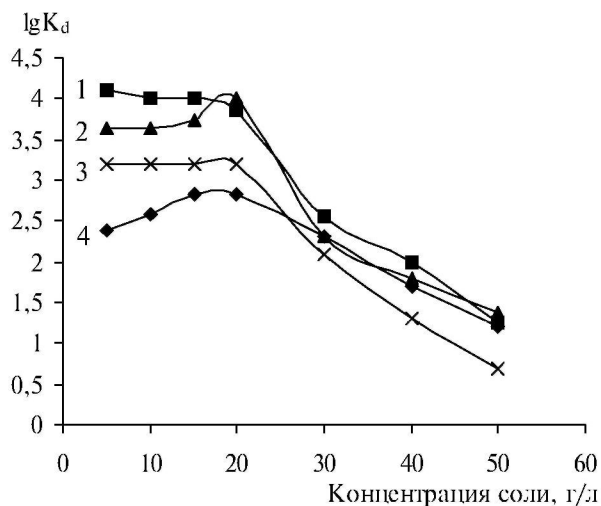


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения технеция от концентрации солей для волокнистого сорбента ПОЛИОРГС 35 ($V:m = 100$; время контакта 24 ч; $[Tc^{99}]_{исх.} = 3,1$ мг/л; $pH_{равн.} = 0,2$), где соли: 1 – Na_2SO_4 ; 2 – Na_2CO_3 ; 3 – $NaCl$; 4 – $NaNO_3$

мельных металлов (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). В связи с этим нами была исследована возможность применения указанных сорбентов для извлечения технеция из высокоминерализованных водных растворов (на примере влияния солей $NaNO_3$, $NaSO_4$, Na_2CO_3 , $NaCl$ с концентрацией до 50 г/л и солей $NaNO_3$, $CaCO_3$, $MgSO_4$ с концентрацией до 20 г/л). Установлено, что при солесодержании ($NaNO_3$, $NaSO_4$, Na_2CO_3 , $NaCl$ до 20 г/л) технеций практически полностью извлекается сорбентами АВ-17-н и ПОЛИОРГС 35 (рис. 5, 6). Степень извлечения технеция составляет не менее 90%. Исследование извлечения технеция от солесодержания выявило разную сорбционную способность сорбентов. Для анионита АВ-17-н с ростом солесодержания извлечение технеция снижается (рис. 5), что говорит об ионообменном механизме сорбции данным сорбентом, для комплексообразующего сорбента ПОЛИ-

Таблица 2

Извлечение технеция-99 волокнистыми наполненными сорбентами
ПОЛИОРГС 35 и АВ-17-н из реально загрязненных природных и техногенных вод
(V:m=100; время контакта 24 ч)

Среда	ПОЛИОРГС35		АВ-17-н	
	Степень сорбции, %	Коэффициент распределения, мл/г	Степень сорбции, %	Коэффициент распределения, мл/г
СК-41/78-45 (рН=1,0; сухой остаток 71,3 г/л)	97,1	$3,3 \cdot 10^3$	43,8	$7,8 \cdot 10$
СК-2-99/77 (рН=6,8; сухой остаток 63,1 г/л)	14,3	$2,6 \cdot 10$	65,3	$1,9 \cdot 10^2$
Озеро Карачай (рН=8,2; сухой остаток 12,1 г/л)	9,8	$1,4 \cdot 10$	84,4	$5,4 \cdot 10^2$
Озеро Карачай*) (рН=0,5; сухой остаток 12,1 г/л)	100	$1,0 \cdot 10^4$	100	$1,0 \cdot 10^4$
Сбросной раствор (3 моль/л HNO_3) рН=-0,48	25,1	$3,4 \cdot 10$	2,5	2,5
Сбросной раствор (разбавленный в 50 раз) рН=1,2	98	$2,4 \cdot 10^3$	96	$1,0 \cdot 10^3$

*) Среда воды озера Карачай искусственно подкислялась до $\text{pH}_{\text{исх}} = 0,5$ целью эффективной сорбции технеция сорбентом ПОЛИОРГС 35.

ОРГС 35, напротив, с ростом солесодержания (до 15–20 г/л) коэффициенты распределения технеция сначала уменьшаются, а потом растут (рис. 6), что свидетельствует о наличии у сорбента ПОЛИОРГС 35 неионообменного характера сорбции, обусловленного его комплексобразующими свойствами. С дальнейшим ростом солесодержания в растворе (до 50 г/л) для обоих сорбентов наблюдается существенное уменьшение извлечения технеция. Влияние катионов щелочных (Na^+) и щелочноземельных металлов (Ca^{2+} ; Mg^{2+}) также показало разную сорбционную способность сорбентов. Для АВ-17-н характерно снижение коэффициентов распределения с ростом концентрации фонового катиона (рис. 7, кривые 1 и 3), для ПОЛИОРГС-35, напротив, коэффициенты распределения в определенном интервале значений растут, а затем снижаются (рис. 7, кривые 2, 4 и 6).

В виду того, что технеций практически полностью извлекается сорбентами ПОЛИОРГС 35 и АВ-17-н из высокоминерализованных вод с солесодержанием до 20 г/л, можно было предположить, что извлечение технеция (VII) указанными сорбентами в исследованных концентрационных интервалах солевого (анионного и катионного) составляющего вод, характерных для загрязненных поверхностных и грунтовых вод на территории ПО «Маяк», будет успешным. В связи с этим данные сорбенты были проверены на реальных водах (воде озера Карачай, воде двух исследовательских скважин, расположенных вблизи оз. Карачай, а также сбросных водах аффинажных отделений). Результаты экспериментов представлены в табл. 2. Сравнивая химический состав представленных вод, следует отметить их высокое солесодержание. Испытания сорбентов на реальных природных водах показали, что

для сорбента АВ-17-н извлечение технеция с ростом солесодержания снижается (табл. 2). Сорбент ПОЛИОРГС 35 извлекает технеций на 100% только при условии кислых солевых растворов (искусственно подкисленной воды скважины СК-41/78-45 с $\text{pH}=1,0$). В то же время извлечение технеция из концентрированных азотнокислых растворов (наиболее часто встречающихся на практике, с концентрацией азотной кислоты до 3 моль/л и нитрат-иона до $\approx 180\text{--}190$ г/л) для обоих сорбентов является неудовлетворительным. Для сорбента ПОЛИОРГС 35 извлечение технеция составляет 25%, для сорбента АВ-17-н всего лишь 2,5%, т.е. сорбенты практически не извлекают технеций из крепких азотнокислых растворов из-за высокой концентрации азотной кислоты и конкурирующей сорбции нитрат-иона. Однако уже после предварительной корректировки сбросного раствора с помощью разбавления (снижения концентрации нитрат-иона $[\text{NO}_3^-]$ до 10 г/л) извлечение технеция значительно увеличивается (для сорбента ПОЛИОРГС 35 – до 98%, для сорбента АВ-17-н – до 96%).

Исследования сорбционной способности наполненного АВ-17-н в условиях максимального насыщения сорбента показали, что изотерма сорбции пертехнетат-иона имеет четко выраженную линейную область при малых концентрациях технеция в растворе (рис. 8). С увеличением концентрации технеция в исходном растворе кривая изотермы приобретает выпуклую форму, что свидетельствует об избирательности волокнистого сорбента АВ-17-н к технецию. В области малых концентраций технеция в растворе коэффициенты распределения технеция составляют более $1 \cdot 10^4$. Максимальная статическая обменная емкость по технецию у наполненного АВ-17-н достигает ≈ 70 мг/г.

При исследовании извлечения технеция (VII) в динамических условиях установлено, что при скорости пропускания раствора (0,1–1,0 мл/мин) достаточно пропустить около 1000 колоночных объемов морской воды до полного истощения сорбента АВ-17 (исходная концентрация технеция в растворе – 3,8 мг/л).

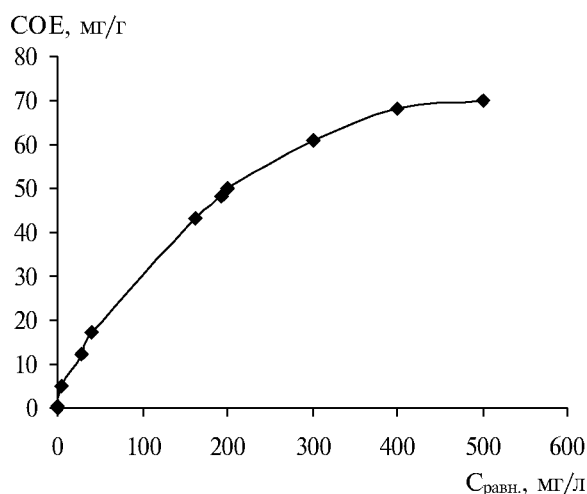


Рис. 8. Изотерма сорбции технеция волокнистым наполненным сорбентом АВ-17-н (среда – морская вода; $\text{pH}_{\text{исх}}=6,5$; $V:m = 100$; время контакта 24 ч)

Исследована возможность десорбции и повторного использования сорбентов ПОЛИОРГС 35 и АВ-17-н. Установлено, что технеций, поглощенный сорбентом АВ-17-н, может быть на 100% десорбирован азотной кислотой с концентрацией 5 моль/л, при этом сорбент не теряет своих сорбционных свойств, по крайней мере, после 7 циклов «сорбция–десорбция» (1 цикл – степень сорбции 99,3%; 2 цикл – 98,5%; 3 цикл – 96%; 4 цикл – 95%; 5 цикл – 93,5%; 6 цикл – 92%; 7 цикл – $>90\%$). Сорбент ПОЛИОРГС 35 невозможно отрегулировать, так как десорбция технеция составляет не более 20%, и в сильноокислых и щелочных растворах сорбент теряет свои сорбционные свойства.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что волокнистые наполненные сорбенты ПОЛИОРГС 35 и АВ-17-н могут быть использованы для сорбционного извлечения технеция (VII) из водных солевых растворов. Установлено, что преимуществом сильноосновного анионита АВ-17-н по сравнению с комплексообразующим сорбентом ПОЛИОРГС 35 является спо-

способность извлекать технеций в широком интервале рН, в то время, как ПОЛИОРГС 35 извлекает технеций только при условии кислых солевых сред, причем в узко ограниченном интервале значений рН (рН=0–2). Преимущества волокнистого наполненного анионита АВ-17-н в виде его высоких кинетических свойств, возможности десорбции технеция и повторного использования сорбента, химическая устойчивость сорбента в сильно-кислых средах и возможность концентрирования технеция (VII) из вод высокой минерализации (до 20 г/л) свидетельствуют о перспективности его использования для извлечения технеция из водных растворов сложного солевого состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Машкин А.Н., Корченкин К.К., Светлакова Н.А. Распределение технеция по технологическим потокам схемы Пурекс завода РТ-1 // Радиохимия. – 2002. – Т. 44. – №1. – С. 34–140.
2. Машкин А.Н., Шиков С.Л. Влияние некоторых природных и техногенных факторов на поведение технеция во внешней среде // Радиохимия. – 2000. – Т. 42. – №4. – С.188–192.
3. Хижняк Т.В., Герман К.Э., Фирсова Е.В. и др. Модельные исследования поглощения технеция-99 и нептуния-237 илами пресноводных озер эвтрофного и дистрофного характера // Экологическая химия. – 2001. – №4. – С. 233–237.
4. Мясоедова Г.В., Никашина В.А., Молочникова Н.П. Свойства новых типов волокнистых сорбентов с амидоксимными и гидразидиновыми группами // ЖАХ. – 2000. – Т.55. – №6. – С. 611–615.
5. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. – М.: Наука, 1984. – 171 с.
6. Медведева И.Б., Ровный С.И., Мясоедова Г.В. и др. Сорбционное извлечение Np(V) из водных сред комплексообразующими сорбентами ПОЛИОРГС // Радиохимия. – 2001. – Т. 43. – №4. – С. 359–362.
7. Медведева И.Б., Ровный С.И. Извлечение и концентрирование нептуния(V) и урана(VI) из природных и техногенных вод комплексообразующими сорбентами типа ПОЛИОРГС-32 и ПОЛИОРГС-33: Отчет / ПО «Маяк». – Озерск. 1998.
8. Молочникова Н.П., Щербинина Н.И., Мясоедова Г.В. Концентрирование и извлечение радионуклидов из вод сорбцией на комплексообразующих сорбентах ПОЛИОРГС // Радиохимия. – 1997. – Т. 39. – №3. – С. 280–283.
9. Мясоедова Г.В., Молочникова Н.П., Лилеева Л.В., Мясоедов Б.Ф. Сорбционное извлечение плутония волокнистыми комплексообразующими сорбентами ПОЛИОРГС // Радиохимия. 1999, т. 41, №3, С. 456–458.
10. Спицын В.И., Кузина А.С. Технеций. – М.: Наука, 1981. – 147 с.
11. Волк В.И., Захаров И.В. Сорбция технеция (VII) некоторыми монофункциональными анионитами // Радиохимия. – 1977. – Т.19. – №6. – С. 794–798.
12. Царенко А.Ф., Акопов Г.А., Криницын А.П. и др. Авт. св. СССР №902482, 5, опубл. 12.09.1980.