

ВЫДЕЛЕНИЕ РАДИОИЗОТОПОВ ЦЕЗИЯ ИЗ ПРИРОДНЫХ ПРОБ И ОТХОДОВ: ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИКО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОЗИТНЫХ СОРБЕНТОВ AMP-PAN, KNiFC-PAN

A. Bombard^a, S. Happel^a, F. Sebesta^b
^a TrisKem International, Ренн, Франция
^b CVUT, Прага, Чехия

Введение

Композитные сорбенты молибдофосфат аммония – полиакрилонитрил (AMP-PAN) гексацианоферрат(II) никеля-калия – полиакрилонитрил (KNiFC-PAN) были успешно использованы для концентрирования/удаления радиоизотопов цезия из больших объемов природных проб или образцов радиоактивных отходов. Помимо прочих достоинств, внедрение мелких осадков AMP и KNiFC в сорбент PAN позволяет контролировать размер гранул, пористость, гидрофильность, сшивку и процент внедряемого AMP/KNiFC, что облегчает использование сорбента в хроматографии и в то же время сохраняет все свойства AMP и KNiFC, такие как быстрая кинетика сорбции Cs и высокая емкость по Cs. В данном стенде представлены результаты, полученные для различных природных проб и радиоактивных отходов.

Свойства смолы Cesium

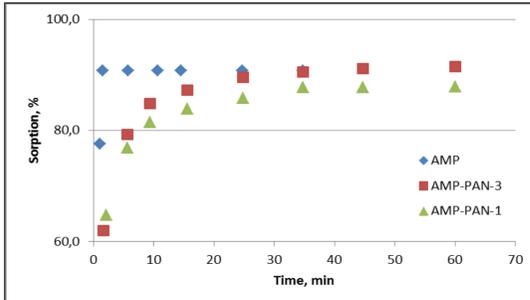


Рис. 1: Зависимость сорбции Cs от времени контакта с AMP и AMP-PAN; 10^{-3} M CsCl в 0.1 M HCl [1]. AMP-PAN-1 (58,4% масс. H₂O), AMP-PAN-3 (45,0% масс. H₂O)

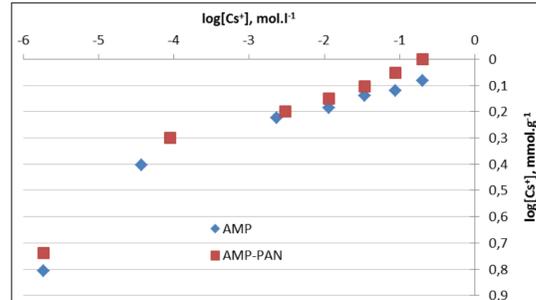


Рис. 2: Изотерма сорбции Cs на AMP и AMP-PAN [1].

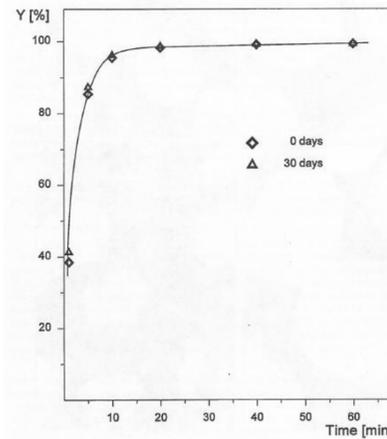


Рис. 3: Зависимость степени сорбции ¹³⁷Cs на AMP-PAN из раствора 1M HNO₃ + 1M NaNO₃ от времени [2]

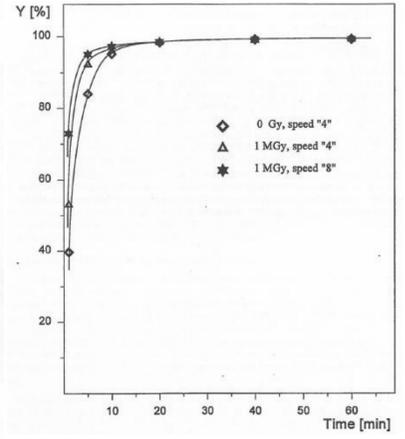


Рис. 4: Зависимость степени сорбции ¹³⁷Cs на AMP-PAN из раствора 1M HNO₃ + 1M NaNO₃ от времени и скорости перемешивания [2]

AMP-PAN:

- Сорбция из кислых сред
- Десорбция Cs с AMP-PAN
 - Концентрированными растворами солей аммония (напр. 5M NH₄Cl, 5M NH₄NO₃)
 - Растворением и смывом AMP из PAN концентрированным раствором щелочи (напр. NaOH 5M)
 - Прямое γ -измерение Cs, сорбированного на AMP-PAN

KNiFC-PAN:

- Сорбция из слабокислых или нейтральных сред
- Прямое γ -измерение Cs, сорбированного на KNiFC-PAN

	AMP-PAN	KNiFC-PAN
ДОЕ*	64 мг Cs/г сухой смолы	256 мг Cs/г сухой смолы
Плотность	0,27 г/мл	0,20 г/мл
Радиационная стойкость	10 ⁶ Гр	NA
Применение	Кислые – нейтральные среды (жидкие радиоактивные отходы, природные пробы)	Слабокислые, нейтральные среды (природные пробы)

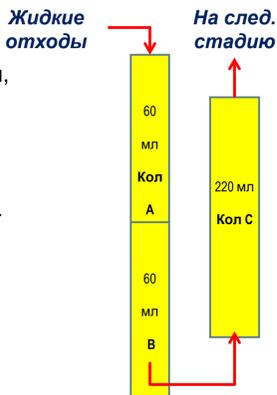
*Dynamic Capacity, $DC = \frac{([Cs^+]_0 - [Cs^+])V}{M}$
 with
 V=volume at a specified breakthrough of Cs (liters),
 M=mass of sorbent (dry weight, grams)
 $[Cs^+]_0$ = initial Cs concentration (g.l⁻¹)
 $[Cs^+]$ =Cs concentration in column effluent (g.l⁻¹)

ПРИМЕНЕНИЕ

Раствор из емкости с отходами [3]

УСЛОВИЯ

- Жидкие отходы при кислотности 1.5-2M
- Скорость = 22 мл/мин,
- Объем пробы = 45L,
- 2x 60-мл колонки
- +1x 220-мл колонка
- Давление ~ 0,15 атм,
- Время сорбции ~ 34 ч.
- ~130 мг Cs/л



РЕЗУЛЬТАТЫ

- Степень сорбции Cs при пропускании 45 л через колонку со смолой AMP-PAN is >99,83%
- Нет мешающего влияния других компонентов
- Ag также извлекается на AMP-PAN: степень извлечения ~ 98%
- Fe не извлекается

ВЫВОДЫ

И AMP-PAN, и KNiFC-PAN доказали высокую эффективность извлечения цезия из различных типов матриц:
 • Смола AMP-PAN хорошо подходит для очистки больших объемов жидких радиоактивных отходов от радиоцезия,
 • AMP-PAN также извлекает Ag из кислых растворов,
 • AMP-PAN/KNiFC-PAN извлекают более 90% цезия из проб морской воды объемом до 100 л при скорости до 300 мл/мин,
 • KNiFC-PAN использовался для выделения цезия из молока и мочи с химическим выходом ~95%

Морская вода [4][5]

УСЛОВИЯ

- Объем проб морской воды = 100л,
- Закисленные (pH 1-2) и необработанные пробы,
- Колонка с 25 мл AMP-PAN и KNiFC-PAN,
- Скорость = максимум при 300 мл/мин,
- Измерение на гамма-спектрометре

РЕЗУЛЬТАТЫ

Смола	Матрица	Химический выход Cs, %
AMP-PAN	Закисленная морская вода (pH = 1)	88,1 ± 3,3
KNiFC-PAN	Закисленная морская вода (pH = 1)	92,9 ± 1,1
KNiFC-PAN	Необработанная морская вода	90,2 ± 2,7

- Обе смолы можно использовать и для закисленных, и незакисленных проб морской воды при скорости до 300 мл/мин.
- При скорости 470 мл/мин на KNiFC-PAN, сорбируется более 85% Cs из 100-л необработанной пробы морской воды
- На измерение Cs не наблюдается влияния больших количеств Na или K, пока не исчерпана емкость сорбента
- MOA для 100-л проб при измерении в течение 50-70 ч.: 0,18 Бк/м³ для ¹³⁴Cs, и 0,15 Бк/м³ для ¹³⁷Cs.

Пробы мочи/молока [6][7]

УСЛОВИЯ

- Пробы свежего молока объемом ≤5л / Объем мочи = 1 day sample
- Колонка с 15 мл KNiFC-PAN,
- Скорость = максимум при ≤50 мл/мин,
- Измерение на гамма-спектрометре



РЕЗУЛЬТАТЫ

- Химический выход: ~95% Cs на KNiFC-PAN и для молока, и для мочи,
- Молоко: MOA = 2 мБк/л для ¹³⁷Cs в 5-л пробе молока (детектор из высокочистого Ge, относительная эффективность 140%, время измерения 600000 с, $\rho = 1\text{г/см}^3$).

Литература

- [1] Sebesta F., Stefula V.. Композитный ионит с молибдофосфатом аммония и его свойства, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, Vol.140, No.1 (1990), 15-21.
- [2] Sebesta F., John J., Motl A., Stamberg K. Оценка полиакрилонитрила (PAN) как полимерной основы для сорбентов, используемых для переработки жидких радиоактивных отходов, Contractor Report SAND95-2729, November 1995
- [3] Herbst R.S. et al., Интегрированный AMP-PAN, TRUEX и SREX тест для удаления цезия, имитата актиноидов и стронция из отходов INEEL с помощью сорбционных колонн и центробежных экстракторов, INEEL/EXT-2000-00001, January 2000
- [4] Pike et al., Извлечение цезия из морских вод Японии с помощью смолы AMP-PAN и его измерение с помощью гамма-спектрометрии и масс-спектрометрии, J. Radioanal. Nucl. Chem, DOI 10.1007/s10967-012-2014-5, 2012
- [5] Kamenik J. et al., Быстрое концентрирование растворенных форм радиоизотопов цезия из больших проб морской воды, J. Radioanal. Nucl. Chem, DOI 10.1007/s10967-012-207-4, 2012
- [6] Sebesta et al., Выделение и концентрирование загрязнителей с помощью органико-неорганических композитных сорбентов, 2nd International Symposium and Exhibition on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe, September 20-23, 1994 – Budapest, Hungary.
- [7] Kamenik J. et al., Длительный мониторинг ¹³⁷Cs в пищевых продуктах в Чешской Республике, Applied Rad. Isotopes., 67 (2009) 974-977