



Содержание

- От редакции.....с. 1
- Смолы PANс. 1-4
- Новости.....с. 2

● Дорогой читатель,

Мы очень рады сообщить об успешном прохождении ключевого пункта нашего проекта C.L.I.P.S. 2020 – производстве 100 кг смолы AMP-PAN. Это производство было критическим пунктом нашего пути к интеграции производственных мощностей, которые позволят производить полупромышленные количества (от сотен килограммов до тонн в год) селективных и экономичных смол на основе полиакрилонитрила (PAN) для дезактивации жидких стоков. Эти смолы основаны на платформенной технологии, позволяющей быстро и эффективно разрабатывать и производить селективные смолы под конкретные требования условий дезактивации, существующих у наших заказчиков. В данном информационном бюллетене вы сможете найти более подробную информацию об этом.

21й выпуск ТКІ завершает этот очень особый 2020 год со всеми его вызовами и драматическими событиями. Несмотря ни на что мы желаем вам хорошего завершения года и счастливых праздников. Оставайтесь в безопасности и будьте здоровы! Что же касается Нового 2021 года...

Мы нуждаемся в инновациях больше, чем когда бы то ни было!

Пусть 2021 будет годом Оптимизма, Энтузиазма и Инноваций.

Мы сделаем все возможное, чтобы удовлетворить ваши потребности и желаем вам Здоровья, Счастья и Успехов в Новом 2021 году.

Благодарим вас за вашу уверенность, ваши вызовы и ваше сотрудничество!

высокой селективностью к Cs в широком диапазоне условий сорбции. Sebesta и др. смогли показать, что с точки зрения кинетики и емкости по Cs смола AMP-PAN действительно имеет очень сходные с AMP эксплуатационные характеристики (3).

Типичные области применения смолы AMP-PAN включают:

● Смолы PAN

Интеграция и масштабирование собственного производства PAN

Благодаря нескольким годам сотрудничества по коммерциализации смол на основе полиакрилонитрила (PAN), таких как AMP-PAN, KNiFC-PAN и MnO₂-PAN, которые были изначально разработаны доктором Sebesta в Чешском Техническом Университете в Праге (CVUT), ТКІ смогли разработать процесс, позволяющий производить селективные смолы на основе PAN в полупромышленных количествах. Разработка этого процесса была инициирована с целью производства уже имеющихся в продаже смол на основе PAN собственными силами в значительных количествах и экологически ответственным способом, а также разработки новых смол на основе PAN для удовлетворения существующих и потенциальных потребностей рынка. Эти цели в настоящее время реализуются в рамках проекта структурирования под названием C.L.I.P.S. 2020, который описан далее в этом информационном бюллетене.

Смолы PAN

Использование полимеров таких как PAN для связывания очень мелких частиц селективных неорганических соединений была предложена Sebesta и др. (1). Sebesta и его сотрудники производили и тестировали широкий спектр различных неорганических и органических соединений (1, 2), связывая их в полимерной матрице PAN, и получая механически прочные гранулы заранее определенного размера. Высокопористая и гидрофильная полимерная матрица позволяет добиться быстрой кинетики, тогда как высокое содержание селективного соединения (до 85% от рабочей части PAN) обеспечивает повышенную емкость по отношению к соответствующим целевым элементам. Было показано, что в PAN можно инкапсулировать широкий спектр соединений, селективных к различным элементам (1).

Фосфомолибдат аммония (также Ammonium MolybdoPhosphate, AMP), основа смолы AMP-PAN, является соединением, наиболее широко используемым для этой цели; он является неорганическим катионообменником, известным



Рис. 1: Образец смолы AMP-PAN, изготовленной на полупромышленной установке

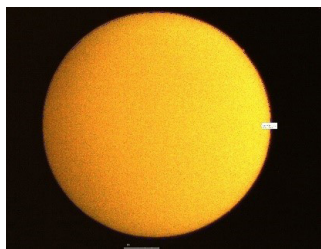


Рис. 2: Микрофотография гранулы смолы AMP-PAN

Определение Cs-134/7 в пробах природных вод, с особым вниманием к пробам морской воды, что стало особенно актуально после аварии на Фукусиме. В качестве примера Kamenik и др. (4) показали, что Cs может быть сконцентрирован из 100 л закисленной морской воды на 25-мл колонках со смолой AMP-PAN менее, чем за 6 часов с последующим гамма-спектрометрическим измерением, что позволяет добиться минимальной определяемой активности (МОА) на уровне 0.15 Бк/м³ для Cs-137 и 0.18 Бк/м³ для Cs-134 при высоком химическом выходе порядка 90% (определено с помощью ICP-MS по стабильному Cs).

Помимо использования в гамма-спектрометрических измерениях, смола AMP-PAN была также использована несколькими группами (5, 6) для определения Cs-135 и Cs-137 методом масс-спектрометрии.

Новости

1я Виртуальная Встреча пользователей (vUGM)

Наша самая первая виртуальная и всемирная Встреча пользователе прошла 24 ноября в качестве части конференции vCARM (<https://www.npl.co.uk/events/vcarm-2020>),

организованной Национальной Физической Лабораторией (NPL). Это была по-настоящему международная встреча, на которой были представлены 12 презентаций от докладчиков из 9 разных стран от Канады до Австралии. 147 участников при одновременном подключении до 105 участников, высокое качество докладов, покрывавших широкий спектр тем, таких как мониторинг окружающей среды, вывод АЭС из эксплуатации, дезактивация, металломика и радиофармацевтика, яркие обсуждения через прямые вопросы или чат, а также ваша хорошая и очень положительная обратная связь – всё это дает нам основания полагать, что встреча была очень успешной!

Мы хотели бы выразить свою глубочайшую благодарность Бену Расселу и команде NPL Events, всем докладчикам и всем участникам встречи!

Слайды презентаций докладов, представленных на vUGM можно найти по ссылке: <https://www.triskem-international.com/virtual-users-group-meeting-2020.php>.

В настоящее время мы рассматриваем возможность ежегодного проведения таких виртуальных встреч. Пожалуйста, делитесь с нами своими мыслями по этому поводу по почте: shappel@triskem.fr.

Как правило, изотопы Cs сорбируются первыми на смоле AMP-PAN, за счет чего происходит их концентрирование, тогда как элементы матрицы и изобарически мешающие элементы проходят через колонку. Как правило, после этого Cs десорбируют раствором NH₃·H₂O высокой концентрации (порядка 1.5M), после чего подвергают дополнительной очистке на анионите и катионите, в результате чего получается высокочистая фракция Cs, которую можно количественно измерять с помощью ICP-MS/MS или TIMS.

Еще одной областью применения смолы AMP-PAN является удаление высоких активностей Cs-137 из высокоактивных проб для их подготовки к дальнейшему анализу, например, методами альфа-спектрометрии или масс-спектрометрии (7).

Помимо аналитических задач, смолу AMP-PAN можно также использовать для переработки радиоактивно-загрязненных стоков и жидких отходов, благодаря ее быстрой кинетике, высокой химической и радиационной стойкости (нет ухудшения свойств при дозах до 10⁶ Гр) (8). Brewer и др. (9) показали на примере эксплуатации очень маленьких колонок (1.5 мл), что смола AMP-PAN обеспечивает удаление Cs из кислых высокоактивных жидких отходов с большими коэффициентами очистки (>3000). В последующем проекте (10) они успешно расширили масштаб этого применения смолы до переработки 45 литров модельных кислых жидких радиоактивных отходов, содержащих высокие концентрации цезия (130 мг/л), калия и натрия. Для успешного доказательства концепции удаления Cs из проб жидких отходов были использованы две последовательно соединенные колонки AMP-PAN объемом 60 мл, с последующей третьей колонкой для «доочистки» (AMP-PAN 220 мл).

Состав полимера PAN отвечает принципу CHON (содержит только углерод, водород, кислород и азот), поэтому он пригоден для сжигания и не образует при этом золы. Также было показано, что отработанные смолы на основе PAN можно иммобилизовать в цемент или остекловывать (1).

Как было показано в примерах выше, неорганические соединения в матрице PAN, в частности AMP-PAN, являются очень универсальными инструментами как для аналитических задач, так и для очистки жидких стоков. Последняя область применения приобретает все большее значение, особенно в связи с увеличением числа ядерных установок, выводимых из эксплуатации. Чтобы помочь своим пользователям справиться с этими проблемами, TrisKem приняла решение создать полупромышленное производственное предприятие, позволяющее синтезировать значительные количества селективных смол такого типа.

C.L.I.P.S 2020

В 2018 году ТКІ запустила проект реструктуризации под названием “C.L.I.P.S 2020” с целью интеграции в свой производственный портфель платформенной технологии, позволяющей быстро разрабатывать и производить новые смолы на основе PAN в соответствии с потребностями и запросами наших клиентов.

Вторая цель проекта заключалась в создании установки, позволяющей осуществить полупромышленное производство от сотен кг до тонн таких смол в год с использованием оптимизированного и экологически чистого процесса (использование безопасных растворителей, строго ограниченное количество воды, используемой в процессе производства, ...).

Данный проект был выбран в качестве одного из лауреатов конкурса “Concours d’innovation 2018, 1^{re} vague: des projets innovants d’envergure”, проводимого ВРІ (Французский Банк инвестиций в Будущее). Помимо награды от ВРІ, данный проект получил также финансовую поддержку от региона Бретань и метрополия Ренн.

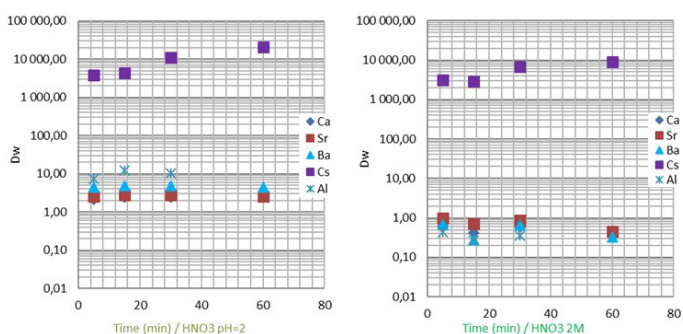


Рис. 3: D_w некоторых элементов в зависимости от времени контакта фаз в 0.01M HNO_3 и 2M HNO_3

На первом этапе была создана и запущена в эксплуатацию небольшая опытно-промышленная установка, позволяющая производить смолы PAN аналитической чистоты (крупность смолы – 100-600 мкм) с производительностью несколько кг в день.

Первичные испытания показали, что смола AMP-PAN, произведенная на собственном производстве, действительно обеспечивала высокое удерживание Cs, селективность и быструю кинетику, как это показано на графике (рис. 3).

Соответственно, несколько партий смол AMP-PAN (4 партии) и KNiFC-PAN (3 партии), произведенных на собственном предприятии с использованием пилотной установки, были проверены на соответствие эталонным партиям обеих смол, произведенных CVUT.

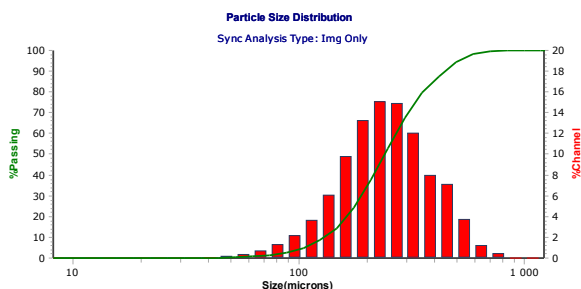


Рис. 4: Гранулометрический состав смолы TKI AMP-PAN 100-600мкм

Было показано, что смолы AMP-PAN и KNiFC-PAN, произведенные Triskem, обладали почти такими же характеристиками, что и образцы смолы, синтезированной в CVUT: для всех протестированных партий смол (AMP-PAN и KNiFC-PAN) >99% Cs сорбировалось на колонке при стандартных условиях эксперимента (в соответствии с сертификатами CVUT). Никаких существенных различий обнаружено не было. То же было справедливо и в случае определения динамической обменной емкости смол AMP-PAN и KNiFC-PAN по цезию. Смолы, произведенные как Triskem, так и CVUT, в пределах погрешности обладают одинаковыми значениями динамической обменной емкости. По запросу доступны соответствующие валидационные протоколы.

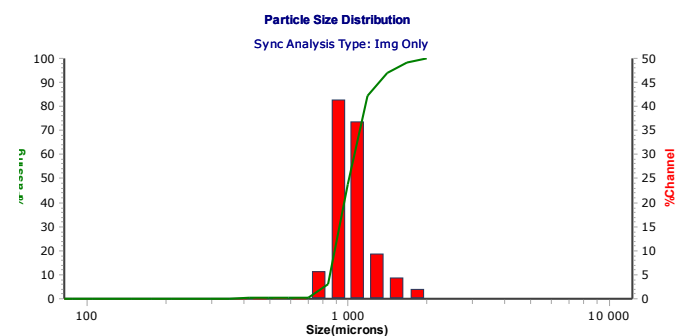
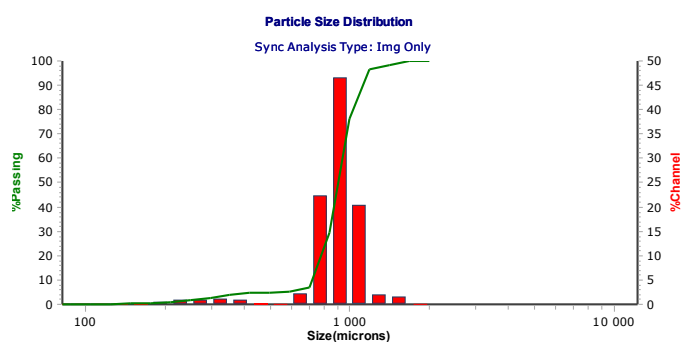


Рис. 5: Гранулометрический состав смолы TKI AMP-PAN, первый и последний день производства 100 кг смолы

На рис. 4 представлено типичное распределение гранулометрического состава смолы AMP-PAN (100 – 600 мкм), производимой в Triskem. В представленном примере значение D_{10} составило 131 мкм, D_{50}^1 – 242 мкм, D_{90} – 443 мкм, при коэффициенте однородности U_c (D_{60}/D_{10}) порядка 2.1. Близкие результаты были получены и для смолы KNiFC-PAN.

Таким образом, был сделан вывод, что как обе смолы AMP-PAN и KNiFC-PAN, произведенные на новой установке, демонстрируют характеристики, сравнимые с характеристиками уже коммерциализированных партий смол PAN производства CVUT, и имеют требуемый гранулометрический состав.

Соответственно, все новые партии обеих смол, продаваемые Triskem, теперь будут производиться на собственной установке.

Далее, только что была внедрена вторая, «полупромышленная» установка - в настоящее время позволяющая производить ежедневно 20 кг смолы AMP-PAN с размером гранул 1000 мкм. Данная установка была успешно протестирована на производстве 100 кг смолы AMP-PAN в течение 5 дней подряд – по 20 кг в день.

На рис. 5 представлены типичные распределения гранулометрического состава смолы (представительные пробы были отобраны в конце первого и в конце последнего дня работы установки). В целом, пять последовательных циклов производства по 20 кг дали хорошо воспроизводимый средний гранулометрический состав с $D_{50} = 953 \text{ мкм} \pm 4.0\%$ ($N=5, k=1$) с узким распределением размера гранул с $U_c = 1.2 \pm 4.6\%$ ($N=5, k=1$) и высокой сферичностью гранул $\sim 97\%$.

Также важно отметить, что помимо того факта, что мы можем производить до 20 кг/сутки смолы AMP-PAN со стабильно воспроизводимым качеством, данное производство организовано с использованием не опасных и не коррозионно-активных растворителей. Кроме того, удалось сократить количество воды, используемой в производстве, на 90% по сравнению с оригинальным процессом. Оба аспекта очень важны для нашей цели сделать

В ближайшие месяцы планируется дальнейшее масштабирование процесса.



Рис. 6: Образец смолы AMP-PAN, изготовленной на полупромышленной установке

Как было указано ранее, одной из основных задач проекта C.L.I.P.S 2020 является разработка новых смол на основе платформенной технологии; это касается таких неорганических соединений как ZrP, $TiO_2/HTiO$, PAA..., а также органических экстрагентов, таких как ТБФ, Д2ЭГФК...

Данные новые смолы, такие как AMP-PAN, в основном, предназначены для дезактивации радиоактивно-загрязненных стоков ядерной промышленности и при снятии АЭС с эксплуатации (например, для удаления изотопов Sr, Ni, Co...), ядерной медицины, горнодобывающих стоков, отраслей промышленности, работающих с природными радиоактивными материалами. Кроме того, они могут быть использованы для извлечения таких ценных элементов, как Mo, PЗЭ, Sc... из продуктов горнодобывающей, ядерной и неядерной промышленности, а также при переработке отходов.

В дополнение к новым неорганическим соединениям, в настоящее время рассматривается возможность использования различных полимеров в зависимости от очищаемых стоков (например, использование PES для сильно щелочных стоков).

Если вас интересует дополнительная информация или если у вас есть какая-либо насущная проблема по разделению или дезактивации, пожалуйста, свяжитесь с нами!

Библиография :

- [1] John J., Šebesta F., Motl A. (1999) Application of New Inorganic-Organic Composite Absorbers with Polyacrylonitrile Binding Matrix for Separation of Radionuclides from Liquid Radioactive Wastes. In: Choppin G.R., Khankhasayev M.K. (eds) Chemical Separation Technologies and Related Methods of Nuclear Waste Management. NATO Science Series (Series 2: Environmental Security), vol 53. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4546-6_9
- [2] Vavrinec Mares K, Sebesta F, Properties of PAN-TBP extraction chromatographic material, J Radioanal Nucl Chem (2014) 302:341–345, DOI 10.1007/s10967-014-3297-5
- [3] Šebesta, F., Štefula, V., Composite ion exchanger with ammonium molybdophosphate and its properties. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles 140, 15–21 (1990). <https://doi.org/10.1007/BF02037360>
- [4] Kamenik J. et al., Fast Concentration of Dissolved forms of Caesium Radioisotopes from Large Seawater Samples, J. Radioanal. Nucl. Chem., DOI 10.1007/s10967-012-207-4, 2012
- [5] Zhu L. et al., Determination of ultra-low level ^{135}Cs and $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ ratio in environmental samples by chemical separation and triple quadrupole ICP-MS, Anal. Chem., DOI: 10.1021/acs.analchem.0c01153, 2020
- [6] Dunne, J. A. et al., Procedures for precise measurements of $^{135}\text{Cs}/^{137}\text{Cs}$ atom ratios in environmental samples at extreme dynamic ranges and ultra-trace levels by thermal ionization mass spectrometry, Talanta 174 (2017) 347–356, <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2017.06.033>
- [7] Maillard, C. et al., Impact of Cesium decontamination on performances of high activity sample analysis, Radiochimica Acta | Volume 105: Issue 7
- [8] Sebesta F., John J., Motl A., Stamberg K. Evaluation of Polyacrylonitrile (PAN) as a Binding Polymer for Absorbers Used to Treat Liquid Radioactive Wastes, Contractor Report SAND95-2729, November 1995
- [9] Brewer K.N. et al., AMP-PAN column Tests for the Removal of ^{137}Cs from Actual and Simulated INEEL High-Activity Wastes, Czechoslovak Journal of Physics, Vol. 49 (1999), Suppl. S1, 959-964
- [10] Herbst R.S. et al., Integrated AMP-PAN, TRUEX, and SREX Flowsheet Test to Remove Caesium, Surrogate Actinide Elements, and Strontium from INEEL Tank Waste Using Sorbent Columns and Centrifugal Contactors, INEEL/EXT-2000-00001, January 2000