

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
Российской академии наук (ИФХЭ РАН)

На правах рукописи

Велешко Александр Николаевич

**Процессы взаимодействия радионуклидов с полимерными материалами на
основе хитина и хитозана: фундаментальные и прикладные аспекты**

02.00.14 – Радиохимия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва, 2016

Содержание

| | |
|--|-----|
| Содержание..... | 2 |
| ВВЕДЕНИЕ..... | 4 |
| Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР | 11 |
| 1.1. Хитин и хитозан: источники получения, строение и свойства | 11 |
| 1.2. Радионуклиды: источники поступления в окружающую среду, классификация радиоактивных отходов, химический и радионуклидный состав..... | 17 |
| 1.3. Образование молекулярных форм некоторых радионуклидов в природных водах и техногенных растворах..... | 23 |
| 1.4. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов | 29 |
| 1.5. Сорбционные свойства хитина и хитозана по отношению к элементам различных групп Периодической системы Д.И.Менделеева | 34 |
| 1.5.1. Сорбционные свойства хитина и хитозана грибного происхождения..... | 35 |
| 1.5.2. Сорбционные свойства хитозана ракообразных и продуктов его физической и химической модификации: влияние строения и структуры | 41 |
| 1.6. Механизмы сорбции ионов металлов хитин- и хитозансодержащими сорбентами..... | 50 |
| 1.7. Флокуляционные свойства хитозана..... | 55 |
| 1.8. Выводы по литературному обзору и постановка задачи исследований..... | 56 |
| 2.1. Методика проведения сорбционных и осадительных экспериментов | 60 |
| 2.2. Методика расчета термодинамических и кинетических параметров процесса сорбции..... | 61 |
| 2.3. Методики получения сорбентов | 64 |
| 2.3.1. Формование лабораторных образцов сферогранулированного хитозана | 64 |
| 2.3.2. Получение криогелей хитозана, сшитых глутаровым альдегидом и модифицированных пиридоксаль 5'-фосфатом..... | 65 |
| 2.3.3. Методики получения модифицированных сорбентов на основе Микотона..... | 66 |
| 2.3.4. Методики получения хитин меланинового комплекса из пчел..... | 67 |
| 2.4. Методики получения функциональных производных хитозана | 67 |
| 2.5. Методика радиационных испытаний образцов пленок из хитозана и целлюлозы | 68 |
| 2.6. Приборные методы исследования и измерений | 69 |
| Глава 3. ПРОЦЕССЫ СОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХИТИН-МЕЛАНИН ГЛЮКАНОВОГО КОМПЛЕКСА МИКОТОН И ЕГО МОДИФИКАЦИЙ С РАДИОНУКЛИДАМИ В РАСТВОРАХ..... | 72 |
| 3.1. Исследование сорбционных свойств ХМГК Микотон по отношению к радионуклидам: получение сорбционных и термодинамических характеристик..... | 72 |
| 3.1.1. Сорбция U, Pu, Am и Eu | 72 |
| 3.1.2. Сорбция ⁹⁰ Sr..... | 81 |
| 3.1.3. Взаимодействие радионуклидов с меланином из ХМГК Микотон в растворах | 84 |
| 3.2. Изучение сорбционных свойств ХМГК Микотон, модифицированного неорганическими соединениями, по отношению к Cs и Sr в растворах сложного химического состава..... | 93 |
| 3.2.1. Сорбция ¹³⁷ Cs композитным материалом на основе ХМГК Микотон, содержащим гексацианоферрат (II) калия и меди | 94 |
| 3.2.2. Сорбция ⁹⁰ Sr сорбентами на основе ХМГК Микотон, содержащими оксид марганца и сульфат бария | 97 |
| 3.3. Практическое применение сорбента Микотон в процессах выделения, концентрирования и разделения радионуклидов в растворах..... | 103 |
| 3.3.1. Возможности использования Микотона и его модификаций в процессах дезактивации жидких радиоактивных отходов..... | 103 |
| 3.3.2. Получение ⁹⁰ Y без носителя для ядерной медицины с помощью радиоизотопного генератора ⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y на основе сорбента Микотон | 106 |
| 3.3.3. Разработка метода определения ¹³⁷ Cs в морской воде в экспедиционных условиях на основе композитного сорбента Микотон-Cs | 110 |

| | |
|---|-----|
| Глава 4. ПРОЦЕССЫ СОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТРУКТУРНО- И ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ С РАДИОНУКЛИДАМИ В РАСТВОРАХ | 114 |
| 4.1. Исследование процессов сорбции радионуклидов на сферогранулированных хитозанах | 114 |
| 4.1.1. Исследование процессов сорбции UO_2^{2+} на сферогранулированных хитозанах различных типов..... | 116 |
| 4.1.2. Исследование взаимодействия уранильной группы с хитозаном методом РЭС | 122 |
| 4.1.3. Получение и свойства модифицированного сферогранулированного хитозана для сорбции ^{137}Cs из растворов..... | 126 |
| 4.2. Взаимодействие радионуклидов с сорбентами на основе ковалентно-сшитых криогелей хитозана..... | 131 |
| 4.2.1. Сорбционная способность криогелей хитозана, модифицированных пиридоксаль 5'-фосфатом..... | 132 |
| 4.2.2. Исследование сорбции U, Pu, Am и Eu криогелем хитозана и продуктом его модификации КХТЗ-ПФ с восстановленными альдиминными связями | 135 |
| 4.2.3. Исследование взаимодействия UO_2^{2+} и Eu с криогелями хитозана методом ИК-спектрометрии | 142 |
| Глава 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАДИОНУКЛИДОВ С ХИТОЗАНОМ И ЕГО ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ В ПРОЦЕССАХ СООСАЖДЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ | 146 |
| 5.1. Процессы соосаждения радионуклидов на различных типах хитозанов | 146 |
| 5.1.1. Определение условий соосаждения | 147 |
| 5.1.2. Исследование процессов соосаждения радионуклидов на ВМХ и НМХ в растворах различного химического состава | 149 |
| 5.2. Процессы взаимодействия производных хитозана с радионуклидами в растворах..... | 153 |
| 5.3. Рентгеноэлектронное исследование взаимодействия уранильной группы с сульфосукцинилхитозаном..... | 160 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 171 |
| ВЫВОДЫ | 179 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:..... | 183 |
| Приложение А. | 216 |
| Таблица А.1 – Характеристика радионуклидов, встречающихся в составе жидких НАО | 216 |
| Таблица А.2 – Структурные формулы функциональных производных ВМХ и НМХ. | 218 |
| Приложение Б. | 221 |
| Методика Б.1 | 221 |
| Методика Б.2 | 229 |
| Методика Б.3 | 234 |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы. Современная концепция обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) низкого уровня активности (НАО) состоит в разработке технологических схем, обеспечивающих эффективную и дешевую очистку ЖРО, а также возможность компактирования отходов в сочетании с их надежной и долговременной изоляцией от биосферы. Такие отходы, как правило, находятся в условиях практически неконтролируемого хранения в виде открытых водоемов или глубинных скважин, что представляет серьезную экологическую опасность. Существующие в настоящее время подходы к обращению с ЖРО нередко приводят к тому, что техногенные радионуклиды поступают в окружающую среду, изменяя естественную радиоактивность почв, природных вод и донных отложений.

Процессы переработки любых типов отходов и реабилитации водоемов основываются на извлечении и концентрировании долгоживущих и высокотоксичных радионуклидов из растворов сложного химического и радионуклидного состава. С целью решения проблемы безопасного обращения с отходами радиохимических производств особое значение приобретает необходимость фракционного выделения радиоактивных компонентов перед их хранением. Для реализации этих процессов широкое применение находят сорбционные методы с использованием сорбентов различных типов. Отличительной особенностью неорганических сорбентов является повышенная селективность по отношению к ионам цезия и стронция, высокая химическая, термическая и радиационная стойкость, однако их применение ограничено физико-механическими параметрами этих материалов. Эффективность органических сорбентов в значительной степени зависит от состава и концентрации солей в растворах, ПАВ и комплексообразователей. Кроме того, малая степень компактирования отработанных сорбентов обоих типов приводит к увеличению объема твердых вторичных отходов и затрат на их последующее захоронение.

В реальных условиях многие радионуклиды существуют в виде коллоидов, псевдоколлоидов и взвешенных частиц. В этом случае ионообменные и хелатирующие сорбенты не могут обеспечить необходимую степень очистки. Для решения проблемы реабилитации открытых водоемов и переработки ЖРО до экологически приемлемого уровня весьма перспективной является комбинация сорбционных и осадительных методов.

В последние годы во многих странах мира широкое развитие получили исследования по созданию нового класса сорбентов, состоящих или включающих в себя вещества биогенного происхождения (биосорбенты). Наибольшее распространение находят полимерные материалы на основе хитина и хитозана, имеющих широкую сырьевую базу (панцири морских ракообразных, грибов, пчелиный подмор и т.д.), которая постоянно расширяется за счет

вовлечения новых альтернативных источников. Уникальными свойствами хитина и хитозана являются высокая сорбционная способность, низкая зольность, биоразрушаемость до безопасных для живой природы веществ, возможность получения сорбентов с заданной геометрией и большой поверхностью частиц. Способность хитозана в зависимости от кислотности выделяться в виде хлопьевидных осадков определяет возможность сочетания сорбционных и осадительных методов извлечения и концентрирования элементов из растворов. Наличие аминогруппы в молекуле хитозана позволяет проводить функционализацию биополимера и обеспечивает получение сорбентов с высокой селективностью и улучшенными емкостными характеристиками. Таким образом, исследование закономерностей взаимодействия радионуклидов с полимерными материалами на основе хитина и хитозана является актуальной научной и практической задачей.

Степень разработанности темы. В настоящее время значительная часть проведённых исследований по сорбции металлов хитином и хитозаном связана с изучением поведения меди. Подробно изучена сорбция элементов, являющихся компонентами отходов гидрометаллургических и электрохимических производств, например, Pb, Cd, Hg, Cr, Co, Al, Mn, Pt, Eu, Au, Sr и др., представляющих, с одной стороны, серьёзную опасность для окружающей среды и человека, а с другой являющихся важными вторичными сырьевыми источниками. Информация по сорбции радионуклидов носит фрагментарный характер и, в основном, ограничивается сведениями, касающимися взаимодействия хитина и хитозана с ураном и торием. Неисследованной областью остаются флокуляционные свойства хитозана по отношению к радионуклидам, находящимся в коллоидном и ионодисперсном состояниях. Мало изучены возможности получения и использования функционализированных, а также композитных сорбентов на основе этих полимеров, недостаточно полно представлены данные о механизме взаимодействия и термодинамических характеристиках процессов сорбции радиоактивных элементов биосорбентами. Получение систематических сведений о теоретических аспектах взаимодействия радионуклидов с хитин-, хитозансодержащими сорбентами и их модификациями позволит разработать технологии получения на их основе новых эффективных сорбентов с заданными свойствами. Широкое применение таких материалов может определить пути усовершенствования методов переработки различных типов отходов, включая НАО, реабилитации природных сред и аналитического контроля при радиозэкологическом мониторинге.

Цели и задачи. Цель работы – разработка научно обоснованных принципов получения эффективных биосорбентов и создание современных методов очистки природных и техногенных сред на основе систематического исследования взаимодействия радионуклидов с хитин- и хитозансодержащими полимерными материалами.

В соответствии с этим сформулированы и решены следующие конкретные задачи:

- изучение сорбционных свойств хитин-меланин-глюканового комплекса (ХМГК) Микотон и его модификаций, выявление общих закономерностей в поведении радионуклидов в растворах различного химического состава;
- исследование процессов сорбционного взаимодействия структурно- и химически модифицированных хитозановых сорбентов с радионуклидами в растворах, установление влияния строения функциональных групп и структуры сорбентов на их сорбционные и термодинамические характеристики;
- изучение процессов соосаждения радионуклидов с меланином и хитозанами различной молекулярной массы - низко- и высокомолекулярными хитозанами (НМХ и ВМХ) в растворах;
- разработка способов извлечения радионуклидов из природных и техногенных сред с использованием сорбционных материалов на основе ХМГК Микотон и хитозана.

Научная новизна работы состоит в развитии научных представлений о влиянии строения и структуры полимерных материалов на основе хитина и хитозана и их производных на способность этих соединений образовывать полимерные комплексы с радионуклидами, и способах регулирования свойств за счет их структурной, химической и физической модификации. В результате выполнения работы впервые:

- установлены общие закономерности взаимодействия U, трансурановых элементов (ТУЭ), ^{152}Eu , ^{90}Y , ^{90}Sr с ХМГК Микотон: выявлена зависимость эффективности сорбции актинидов (An) и ^{152}Eu от состояния окисления радионуклидов в растворе; показано, что основной вклад во взаимодействие радионуклидов с ХМГК Микотон оказывают процессы связывания радионуклидов меланином; рассмотрены структурные особенности сорбента ХМГК Микотон, модифицированного гексацианоферратом (II) калия и меди (Микотон-Cs) и их влияние на процессы взаимодействия с ионами ^{137}Cs ; определены условия регенерации сорбентов;
- выявлена роль физической формы, размера частиц и сшивки структурно и химически модифицированных хитозановых сорбентов (сферогранулированные сорбенты и сорбенты на основе широкопористого криогеля хитозана и его модификации пиридоксаль-5'-фосфатом) - на кинетику и эффективность сорбции лантанидов (Ln) и An. Показано, что стабилизация продукта взаимодействия хитозана с пиридоксаль-5'-фосфатом (ПФ) путем восстановления альдиминных связей цианборгидридом улучшает сорбционные характеристики сорбента;
- установлены закономерности сорбции U, Pu, Am и ^{152}Eu на криогелях хитозана и модифицированном ПФ криогелем; показана возможность изменения состава и характера связи координационных соединений U и ^{152}Eu с ПФ при его введении в структуру криогеля хитозана; установлено увеличение сорбционной способности криогеля хитозана по отношению к U, Pu, Am и ^{152}Eu после введения в его структуру ПФ;

- получены кинетические зависимости сорбции радионуклидов хитин и хитозансодержащими материалами и их модификациями. Установлено преобладание внешнедиффузионного характера лимитирующей стадии процесса извлечения радионуклидов и определены значения коэффициентов диффузии. Проведена оценка энергии взаимодействия с хитин и хитозансодержащими сорбентами и их модификациями;
- изучены процессы соосаждения радионуклидов с хитозанами различной молекулярной массы и меланином. Установлен вид зависимости между концентрацией полимеров в растворе и степенью соосаждения;
- исследованы сорбционные и комплексообразующие свойства функциональных производных хитозана по отношению к UO_2^{2+} и другим радионуклидам. Впервые показано, что хитозан, содержащий химически связанные молекулы иминодиуксусной кислоты, обладает более высокими сорбционными характеристиками в отношении UO_2^{2+} по сравнению с хитозаном, а введение в полимер серосодержащих групп повышает устойчивость растворов UO_2^{2+} за счет комплексообразования при значениях pH более 4. Определена группа сорбентов, эффективных по отношению к Y^{3+} , элементу-аналогу трехвалентных An и Ln;
- на основании данных ИК-спектроскопии и рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) сформулированы представления о структуре комплексов U с ХМГК Микотон, хитозаном и его производными, содержащими различные типы функциональных групп. Применение метода РЭС впервые позволило установить образование U^{4+} в хитозансодержащих комплексах UO_2^{2+} под действием рентгеновского излучения в вакууме спектрометра.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы: выявлены общие закономерности в сорбционном поведении радионуклидов в растворах различного химического состава. Установлено влияние структуры хитозановых сорбентов на их сорбционные и термодинамические характеристики. Определены особенности процессов соосаждения радионуклидов с НМХ и ВМХ, а также взаимодействия радионуклидов с функциональными производными хитозана и установлено влияние типа функциональных групп на процессы сорбции и избирательность по отношению к радионуклидам. Высказано предположение, что среди возможных механизмов связывания UO_2^{2+} и Eu^{3+} с ХМГК Микотон основную роль играет координация с атомами кислорода спиртовых групп. Обнаружено, что сорбция Eu^{3+} и Am^{3+} имеет идентичный характер и количественно зависит от доли ионной формы Me^{3+} в растворе. Установлено, что модификация ХМГК Микотон веществами MnO_2 и $BaSO_4$ увеличивает его сорбционную активность по отношению к ^{90}Sr . Показано, что при низкой кислотности сорбция протекает аналогично

процессам на ХМГК Микотон, а в щелочной области решающую роль играет взаимодействие с неорганическим модификатором, при этом механизм протекания процесса зависит от типа модификатора. Исследованы и определены составы комплексов UO_2^{2+} и Eu^{3+} с ПФ. Показано, что введение ПФ в структуру криогеля хитозана приводит к изменению состава и характера связи координационных соединений U и Eu. На основании данных РЭС получены сведения о составе и строении комплексов урана с хитозаном и функциональным производным N-сульфосукцинилхитозаном. В составе комплексов идентифицированы две различные ионные формы - UO_2^{2+} и U^{4+} , где последняя возникает под действием рентгеновского излучения в ходе исследования методом РЭС.

Практическая значимость работы: На основании результатов работы:

- разработана методика предварительного концентрирования Pu на НМХ из морской воды с одновременным отделением от U, успешно апробированная в экспедиционных условиях при мониторинге акваторий Карского моря в 2002 г.
- разработан метод получения сорбента на основе сферогранулированного хитозана, модифицированного гексацианоферратом (II) калия и меди, для проведения работ по экологическому мониторингу с целью определения ^{137}Cs в природных водах;
- разработаны методы получения композитных сорбентов на основе ХМГК Микотон для извлечения ^{90}Sr из растворов с высоким содержанием солей и определения ^{90}Sr в водных средах;
- разработан сорбционный метод разделения ^{90}Y и ^{90}Sr на ХМГК Микотон, обеспечивающий выход ^{90}Y не менее 99 % при содержании ^{90}Sr во фракции ^{90}Y не более 10^{-4} %, с целью получения короткоживущего бета-излучателя ^{90}Y для ядерной медицины;
- с использованием сорбента Микотон-Cs разработана экспрессная методика определения содержания ^{137}Cs в морской воде в экспедиционных условиях, которая применялась при мониторинге акваторий Карского и Баренцева морей в 2002-2007 годах;
- разработаны рекомендации по использованию сорбентов Микотон, Микотон-Cs и гидрогелей из хитозана для выделения радионуклидов из растворов различного химического состава и лабораторная методика изучения сорбционной активности широкопористого сорбента.

Результаты данной работы легли в основу научного направления – экспериментально-теоретическое обоснование получения полимерных сорбционных материалов, содержащих меланин, хитин, хитозан и его производные, для аналитического и радиоэкологического

применения путем систематического исследования и анализа их основных физико-химических свойств при взаимодействии с радионуклидами.

Методология и методы исследования основываются на современных методиках проведения экспериментов и обработки экспериментальных данных, а также физико-химических методах исследования: ИК-спектроскопии, РЭС, УФ-спектрофотометрии, рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии, альфа-, бета-радиометрии, гамма-спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

- совокупность экспериментальных результатов по определению кинетических, термодинамических, сорбционных характеристик различных материалов на основе хитина и хитозана для сорбции радионуклидов из растворов сложного химического состава;
- особенности процессов сорбции U, ТУЭ, ^{152}Eu , ^{137}Cs и ^{90}Sr на ХМГК Микотон и его модификациях, структурно и химически модифицированных хитозановых полимерных материалах; состав и строение комплекса U-ВМХ; принципы получения композитных материалов с повышенными сорбционными характеристиками по отношению к радионуклидам цезия и стронция;
- влияние типа функциональных групп в производных хитозана на процессы сорбции и избирательность по отношению к радиоактивным элементам, структура комплекса U-N-сульфосукцинил хитозан;
- закономерности процессов соосаждения радионуклидов с хитозаном различной молекулярной массы (ММ) в растворах сложного химического состава для извлечения радиоактивных элементов в ионодисперсном и коллоидном состояниях;
- подходы и методы выделения и разделения радионуклидов в растворах с использованием полимерных материалов на основе хитина и хитозана.

Личный вклад автора заключается в выборе направлений исследования, постановке конкретных задач, теоретическом и методическом обосновании способов их решения, планировании и непосредственном участии в эксперименте, анализе полученных результатов и их обобщении, подготовке публикаций по результатам работы.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность результатов основана на большом объеме экспериментальных данных, полученных с использованием современных методик проведения экспериментов, применении физико-химических методов исследования и соответствии выводов с известными теоретическими положениями.

Апробация результатов проведена на:

- Российских конференциях по радиохимии (2003, 2006, 2009, 2012, 2015);
- Международных конференциях по исследованию хитина и хитозана (2003, 2006, 2008, 2010);

- V Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003» (2003);
- Международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (2005, 2011);
- Третьей Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование для получения и переработки полимеров, химических волокон, полимерных композиций и материалов» (2007);
- XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (2007);
- Международной научно-технической конференции «Современные технологии и оборудование текстильной промышленности» (ТЕКСТИЛЬ-2007) (2007);
- Berlin-Brandenburgischen Forschungssymposium “Biomassebasierte Wertschöpfungsketten und Weiße Biotechnologie – Quellen für die Entwicklung innovativer Produkte und Technologien” (2007, 2008);
- Международной научно-технической конференции «Современные наукоемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности (ПРОГРЕСС-2008) (2008);
- Международной конференции Европейского хитинового общества «Advances in chitin science» (2011);
- XXV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (2011);
- V Всероссийской конференции с международным участием «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (2012);
- EuCheMS 8th International Conference on Nuclear and Radiochemistry "NRC8" (2012);
- International Conference "43^{emes} Journees des Actinides" (2013);
- 9th International Conference "Actinides 2013" (2013);
- Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry (2013).

Публикации. По результатам исследований опубликовано 63 работы, включающие 21 статью, в том числе 16 – в журналах, включенных в перечень ВАК РФ (2010), 12 – в журналах, включенных в перечень ВАК РФ (2015), 4 – в журналах, индексируемых в базе данных Web of Science, а также 35 тезисов докладов на конференциях (включая международные), получен 1 патент РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, выводов, списка литературы и приложений. Диссертация изложена на 237 страницах печатного текста, содержит 35 таблиц и 54 рисунка. Библиография включает 369 работ российских и зарубежных авторов.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Хитин и хитозан: источники получения, строение и свойства

Переход в третье тысячелетие в области полимерных материалов ознаменовался возникновением ряда новых тенденций, связанных с получением полимерной продукции с привлечением нетрадиционных, возобновляемых сырьевых ресурсов растительного и животного происхождения. Производство мономеров и волокнообразующих полимеров на их основе стимулируется не только постепенно нарастающим дефицитом органического минерального сырья - нефти и газа, но и экологическим законодательством, мероприятиями по охране природы и принципами рационального природопользования.

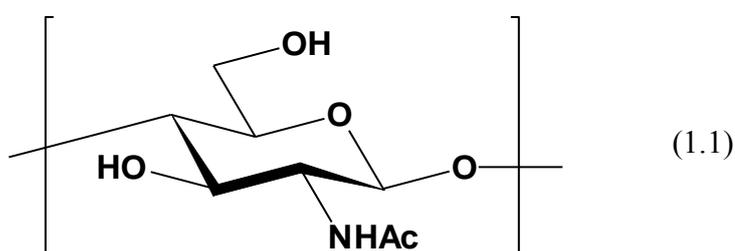
В последнее время в мировой практике все большее распространение и признание приобретают хитин- и хитозансодержащие материалы [1-3]. Известно более 70 направлений использования этих биополимеров и их модификаций в различных отраслях промышленности [4]. Уникальные свойства и возможность получения из хитина и хитозана растворов, гелей, пленок, гранул, волокнистых изделий открывают перспективы расширения областей их применения, одной из которых является разработка сорбционных технологий.

Потенциальные источники хитина многообразны и широко распространены в природе. Общая репродукция хитина в мировом океане оценивается в 2.3 млрд. т в год, что позволяет обеспечить мировой потенциал производства 150-200 тыс. т хитина в год. Ведущую роль в мире в области исследований по хитиновой проблеме и производству продукции занимает Япония. Именно в Японии с 1972 г впервые в мире начато производство хитина и хитозана, которое к настоящему времени достигло около 5000 т/год. Второе место по объемам производства и использования этих природных полимеров занимают США, где выпускается свыше 3000 т/год. Отечественная промышленность начала осваивать производство хитина и хитозана в 1970-1980 годах и на сегодняшний день общий объем их выпуска достигает 80 т/год [1]. Россия входит в пятерку стран, имеющих наибольший потенциал в освоении хитина и хитозана в научном и практическом плане. Развитие производства хитина и хитозана стимулируется не только их ценностью как уникальных биополимеров, но и наличием богатой сырьевой базы различных ракообразных, ростом их промысла, а также необходимостью переработки панцирьсодержащих отходов и предотвращения загрязнения окружающей среды. Россия обладает значительным ресурсом ракообразных для производства хитозана (крабы, креветки, криль, гаммарус, речные раки, сепион каракатицы, гладиус кальмара и др.). Наиболее доступным источником сырья является панцирь дальневосточных крабов. По экспертным оценкам, из добываемых крабов возможно вырабатывать до 500 т хитозана в год. В качестве нетрадиционного сырья хитина можно использовать различные штаммы микрогрибов, кутикулы и подмор пчел [3, 4]. Следует отметить,

что свойства хитина – молекулярная масса, растворимость, степень кристалличности, сорбционные свойства и другие – зависят от источника сырья и способа получения полимера.

Анализ литературы [1-5] показал, что панцирь ракообразных построен из трех основных компонентов - хитина, минеральной части и белков. В состав панциря входят также липиды, меланины и другие пигменты. В кутикуле взрослых насекомых хитин ковалентно связан с белками, как и в панцире ракообразных, а также с большим количеством меланиновых соединений, которые могут составлять до 40 % массы кутикулы. Хитин грибов, как правило, ассоциируется с другими полисахаридами, например, β -1-3-глюканом.

Хитин является линейным аминополисахаридом, состоящим из N-ацетил-2-амино-2-дезоксид- β -D-глюкопиранозных звеньев (1.1) [6-8].



По химической структуре, физико-химическим свойствам, а также по биологической активности этот полимер близок к целлюлозе. Хитин, как неразветвлённый полисахарид с β -(1,4)-гликозидными связями, образует фибриллярные структуры, для которых характерна линейная конформация молекул, закреплённая водородными связями. Подобные молекулы, располагаясь параллельными пучками, образуют структуры, регулярные в трёх измерениях, что характерно для кристаллов. Рентгенографические исследования свидетельствуют о высокоупорядоченной структуре полимера, содержащей кристаллические участки, аналогичные кристаллическим областям целлюлозных волокон [7, 9]. Благодаря кристаллической структуре хитина степень его растворимости и набухания в различных средах довольно низкие. Он нерастворим в воде, разбавленных кислотах, щелочах, спиртах и других органических растворителях. Без существенного разрушения растворение хитина протекает только в концентрированных растворах фосфорной кислоты, нейтральных солях LiSCN , $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ и др. [9]; частичное растворение наблюдается в смесях диметилформаида (ДМФА) с двуокисью азота и диметилацетаида (ДМАА) с LiCl [10]. В концентрированных растворах соляной, серной, муравьиной кислот, а также в некоторых солевых растворах хитин растворяется при нагревании, процесс сопровождается его деполимеризацией.

Способы извлечения хитина из панцирьсодержащего сырья разделяются на две основные группы:

1. химическая обработка кислотами, щелочами, комплексонами и другими реагентами;
2. биотехнологические методы с применением ферментативных препаратов и

протеолитических бактерий.

В настоящее время в качестве альтернативного химическим и биотехнологическим способам производства рассматривается электрохимическое получение хитинсодержащих продуктов [11].

Химические способы обработки панцирьсодержащего сырья основаны на одно-, двухстадийной очистке хитина от белка и минеральных соединений. Некоторые способы предусматривают отделение от липидов и пигментов. Биотехнологические процессы позволяют создать более мягкие условия обработки сырья, снизить агрессивность реакционной среды. Однако все они обладают общим недостатком, заключающимся в неполном удалении белка панциря, что может отрицательно сказаться как на качестве хитина, так и на характеристиках его модификаций.

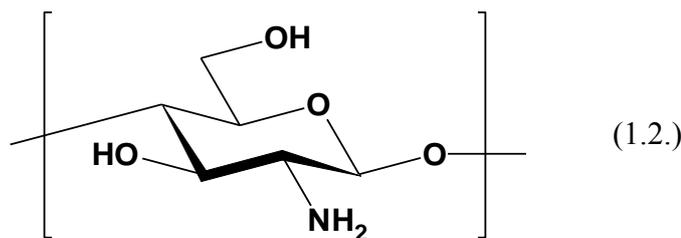
Анализ химического состава различных видов хитинсодержащего сырья (таблица 1.1) показал, что соотношение основных компонентов (хитина, липидов, белка и минеральных веществ) зависит от источника происхождения.

Таблица 1.1 – Химический состав различных видов хитинсодержащего сырья (% на сухое вещество) [1]

| Вид сырья | Белок | Липиды | Минеральные вещества | Хитин |
|--|-------|--------|----------------------|-------|
| Панцирь крыла сушёный, полученный при производстве белка | 25-30 | 1-3 | 20-22 | 25-30 |
| Панцирь баренцевоморской углохвостой креветки сухой | 43-55 | 10-13 | 26-29 | 17-20 |
| Рачок гаммарус сушёный | 50-54 | 6-9 | 15-18 | 22-25 |
| Панцирь крабовый сушёный (крупка) | 25-30 | 2-4 | 26-40 | 24-30 |
| Гладиус кальмара (скелетная пластинка) сухой | - | 2-4 | 0.5-2 | 28-35 |
| Сухой подмор пчёл | 50-80 | - | 2-3 | 10-12 |
| Мука из личинок комнатных мух | 40-50 | 21 | - | 11-15 |

Средний выход полимеров, выделяемых из разных видов крабовых полуфабрикатов составляет 16-33 % и 12-28 % соответственно для хитина и хитозана [1].

Хитин перерабатывают в различные производные, наиболее важным и изученным из которых является хитозан – продукт его дезацетилирования (1.2).



Дезацетилирование хитина осуществляют обработкой концентрированными растворами (до 50 %) едкого натра при повышенной температуре (100-140 °С) в течение нескольких часов (до 24 ч), при этом основная реакция получения хитозана сопровождается побочным процессом деструкции полимерных цепей. По внешнему виду коммерческий хитозан представляет собой чешуйки размером до 5 мм или порошки различной степени помола, от белого до кремового цвета, часто с желтоватым, сероватым или розоватым оттенками, без запаха. По токсичности он относится к 4-му классу опасности (LD_{50} при пероральном введении составляет около 16 г/кг) и считается безопасным [3]. Этот уникальный биополимер, единственный среди других, содержит аминогруппы, которые определяют весь комплекс его свойств и открывают большие возможности для модифицирования и использования.

Вследствие образования свободных первичных аминогрупп в результате реакции дезацетилирования хитина в кислых средах макромолекула хитозана имеет положительный заряд и является поликатионом. Это свойство делает хитозан растворимым в разбавленных кислотах, в отличие от хитина и целлюлозы [7-9]. Он легко растворяется в водных растворах одноосновных минеральных и органических кислот, хлорида лития в безводном диметилацетамиде (ДМАА+5 % LiCl). Лучшая растворимость наблюдается в муравьиной и уксусной кислотах.

Поскольку реакция дезацетилирования сопровождается деструкцией (при средней ММ хитина $1 \cdot 10^6$ кДа ММ хитозана обычно составляет $2 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^5$ кДа) хитозан представляет собой полидисперсный по ММ полимер D-глюкозамина, содержащий некоторое количество остаточных ацетамидных групп (5–15 %) [1]. В зависимости от условий гетерогенной реакции дезацетилирования получаемый хитозан различается по степени дезацетилирования (СД) (степень замещения по аминогруппам), ММ, степени полимеризации и фракционному составу [5, 12, 13]. Это существенно влияет на растворимость, вязкость растворов, возможность формирования частиц определенной геометрии и размера, кристалличность, прочность, плотность, сорбционные и другие свойства.

Хитозан, также как и хитин, является кристаллизующимся полимером [14, 15]. Однако если у хитина степень кристалличности (СК) составляет 70-85 %, то у хитозана вследствие аморфизации структуры в процессе дезацетилирования она снижается, оставаясь, тем не менее,

на уровне 40-70 %. Высокая СК полимера препятствует протеканию процессов сорбции. Степень кристалличности хитозана удается снизить при пересаживании полимера или в результате его получения из предварительно активированного набуханием и частично разрушенного хитина.

Для расширения сферы применения хитозана большое значение имеет его растворимость при нейтральных значениях pH, что может быть обеспечено снижением его ММ. Как показывает практика, ММ хитозана, получаемого из панциря ракообразных химическим и ферментативным способами, достаточно высока и составляет 10^3 кДа. Низкомолекулярный хитозан и олигомеры образуются в результате гидролиза исходного хитозана с помощью химических реагентов или ферментов [16]. В качестве ферментных препаратов для деградации хитина и хитозана применяют комплексы ферментов различного происхождения. Чаще всего для этих целей используют ферментные комплексы с хитиноподобной активностью микробиологического происхождения. Применение ферментных препаратов позволяет получать НМХ и олигомеры, растворимые в воде, и обладающие при этом более высокой биологической активностью по сравнению с ВМХ.

При анализе перспектив развития промышленного производства хитина и хитозана основное внимание, безусловно, уделяется ракообразным. Тем не менее, грибы являются одним из наиболее перспективных источников получения хитина и его производных в промышленных масштабах. В настоящее время не вызывает сомнений, что именно грибы представляют большой интерес как продуценты полиаминосахаридов. Это объясняется тем, что из всех известных организмов, образующих хитин, грибы обладают самой высокой скоростью роста, а содержание хитина в грибах достигает 60 % от веса клеточной стенки [17]. Кроме того, для выращивания грибной биомассы в качестве питательных сред можно использовать самые дешевые субстраты – жидкие отходы целлюлозобумажной и пищевой промышленности. По сравнению с получением хитина из крабов при производстве грибного хитина отпадает необходимость в размельчении получаемого конечного продукта и удаления из него карбоната кальция. В результате производство становится более экологически безопасным.

Основными направлениями работ по получению хитина и хитозана из грибной массы являются их производство из отходов микробиологических производств, антибиотиков и продуктов грибной массы муковоксовых грибов [1, 8]. До недавнего времени основное внимание уделялось низшим грибам: *Rhizopus arrhizus*, *Mucor racemosus*, *Mycotypha Africana*, *Mucor rouxii*, *Aspergillus nidulans*, *Aspergillus niger*, *Schizosaccharomyces pombe* и др., значительное количество которых после ферментации сбрасывалось в отходы [18]. При традиционной химической обработке таких грибов получается не чистый хитин, а комплекс биополимеров клеточной стенки. Для гифомицетов это в основном хитин-глюкановый комплекс, а для

мукоровых грибов хитозан-хитин-глюкановый комплекс [19].

Считается, что хитин/хитозан грибного происхождения обладают более высокой сорбционной способностью по отношению к тяжёлым металлам, чем получаемые из ракообразных [1, 20-22]. Эти различия, по-видимому, связаны с особенностями их морфологической структуры, в частности с более развитой поверхностью. В панцирях ракообразных макромолекулы хитина плотно упакованы. При такой структуре эффективная сорбционная поверхность микрофибрилл невелика, так как внутренняя поверхность волокон сорбента труднодоступна. В клеточной стенке грибов микрофибриллы расположены в виде пространственной решётки, а промежутки между ними заполнены глюканами, обладающими высокой проницаемостью для водных растворов. Благодаря этому обстоятельству, а также микронной толщине клеточной стенки в процессе сорбции участвует большая часть поверхности микрофибрилл, площадь которых может достигать 1000 м²/г.

Огромный вклад в решение проблем использования грибного хитина внес Р. Музарелли [19-21]. Согласно [19-21] полученный при обработке грибной мицелиальной массы низших грибов концентрированными растворами щелочей при высоких температурах хитозан-глюкановый комплекс превосходит хитозан животного происхождения по сорбционным и другим ценным свойствам. К сожалению, основным недостатком низших грибов является слабая механическая прочность их волокон, склеивание мицелиальных волокон при высыхании, хрупкость полученных материалов. Поэтому хитинсодержащую мицелиальную массу низших грибов используют как добавку к другим волокнам или наносят на различные подложки [8, 23].

Анализ потенциальных источников хитина показывает, что большая группа высших грибов *Higher Basidiomycetes* долгое время оставалась практически без внимания, хотя содержание хитина в клеточной стенке высших грибов значительно выше, чем у низших [24]. Кроме того, среди высших грибов можно подобрать грибы-продуценты, имеющие как высокое содержание хитина в клеточных стенках гиф, так и хорошие физико-механические свойства мицелиальных волокон. Имеющееся разнообразие высших грибов позволяет также обеспечить возможность их выращивания в промышленных масштабах [25].

Для получения волокнистого хитинсодержащего материала из гиф грибов проводят удаление живого протопласта и других растворимых компонентов клеточной стенки. Нерастворимая часть клеточной стенки высших грибов представляет собой комплекс двух полисахаридов – хитина (1.1) и глюканов [24]. У некоторых видов имеются также пигменты – меланины.

Хитин в клеточной стенке грибов имеет микрофибриллярную структуру с толщиной микрофибрилл 15-25 нм и длиной до 2 мкм. Микрофибриллы представляют собой линейные пучки макромолекул хитина. Глюканы являются аморфной матрицей, обеспечивающей связь между микрофибриллами. Такое сочетание компонентов придаёт клеточной стенке хорошие физико-механические свойства и обеспечивает сохранение её природной структуры

(рисунок 1.1). Меланины находятся, в основном, в глюкановом матриксе. Биологическая роль меланинов заключается, скорее всего, в обеспечении устойчивости к действию химических агентов в окружающей среде и защите живой клетки от действия УФ и других видов излучения [26].

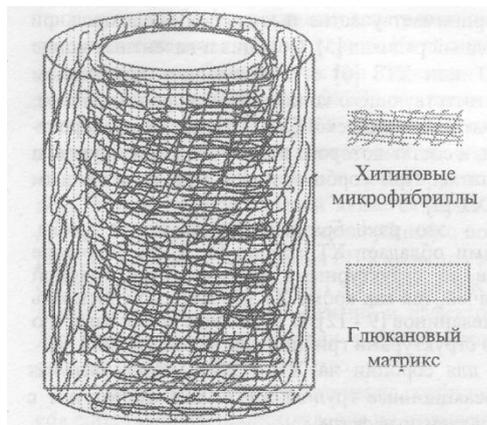


Рисунок 1.1 Схематическое строение хитинсодержащего волокна из высших грибов

Разработанные способы механической и химической обработки биомассы высших грибов [1, 27], обеспечивающие сохранение в конечном продукте природное волокнистое строение, позволили получить волокнистый хитинсодержащий материал, состоящий из полых волокон диаметром 3-5 мкм и длиной до нескольких миллиметров, с толщиной стенок до 1 мкм. В сухом состоянии материал, получивший фирменное название Микотон, обладает высокой пористостью с преобладанием пор размером 5 нм. В зависимости от требований химический состав волокон может меняться в довольно широких пределах изменением режима обработки сырья [28]. В отличие от хитиновых сорбентов из панцирей ракообразных и низших грибов волокна Микотона практически не набухают в водной среде, что обеспечивает ему весьма ценные технологические свойства. Кроме того, наличие небольшого количества минеральных примесей (не более 1 %) делает материал практически беззольным и позволяет проводить дополнительное компактирование отходов при его использовании. Волокнистая структура и развитая поверхность волокон Микотона могут обеспечить высокую кинетику сорбции различных элементов, а также возможность получения композиционных материалов с заданными технологическими характеристиками.

1.2 Радионуклиды: источники поступления в окружающую среду, классификация радиоактивных отходов, химический и радионуклидный состав

Техногенные нагрузки на окружающую среду, возникающие в результате работы предприятий различных отраслей промышленности, приводят к существенному росту фактора риска для здоровья населения. Среди многих веществ радионуклиды являются наиболее опасными. Они имеют тенденцию к накоплению, включаясь в биологический круговорот на длительные периоды времени, могут мигрировать на большие расстояния. Радионуклиды легко встраиваются в обмен веществ человека, заменяя нужные для организма элементы, искажая стандартные процессы метаболизма и вызывая патогенные процессы.

Практическое использование ядерной энергетики выдвинуло сложную задачу обращения с радиоактивными отходами. Специфика таких отходов заключается в невозможности применения к ним

общепринятых способов переработки и необходимости их локализации и безопасного хранения, исключая проникновение радиоактивных элементов в окружающую среду [29]. Существующие подходы к обращению с радиоактивными отходами нередко приводят к тому, что радионуклиды попадают в окружающую среду, существенно изменяя естественную радиоактивность почв, природных вод и донных отложений. Переработка промышленных отходов, очистка водоемов и почв представляет трудную технологическую задачу, решение которой осложняется тем, что радионуклиды являются токсичными в весьма низких концентрациях [30, 31], составляющих доли миллиграмма на килограмм воды или почвы. Химия этих элементов отличается большой сложностью, а работа с ними сопровождается наличием высоких радиационных полей.

Источники радиации подразделяются на естественные и искусственные (техногенные), созданные человеком [32, 33]. К естественным относятся:

- **космическая радиация и космические радионуклиды.** Глобальная годовая эффективная доза на одного человека составляет около 0.38 мЗв. Космическое излучение в результате взаимодействия с элементами атмосферы образует разнообразные радионуклиды. Наиболее значимым является ^{14}C , который, попадая в организм человека, приводит к образованию индивидуальной эффективной дозы около 0.012 мЗв;

- **земная радиация** представлена долгоживущими радионуклидами с периодами полураспада, соизмеримыми с возрастом Земли и существующими в ее веществе. Доза поступления естественных радионуклидов из воздуха, продуктов питания составляет около 0.23 мЗв; при этом вклад ^{40}K вместе с радионуклидами уранового и ториевого ряда достигает около 75 % от этой дозы.

Искусственные радионуклиды попадают в окружающую среду в результате испытания ядерного оружия, ядерных взрывов, проводившихся в мирных целях, а также деятельности предприятий ядерного топливного цикла (ЯТЦ). Локальными источниками служат аварии самолетов с ядерным оружием на борту, гибель подводных лодок, оснащенных атомно-силовыми установками и ядерным оружием. Дополнительными источниками являются сбросы ЖРО и затопление отработавших ядерных установок. Вклад в техногенную радиоактивность окружающей среды вносят аварии искусственных спутников Земли с ядерными источниками энергии. Развитие атомной энергетики также привело к тому, что радионуклиды поступали и продолжают поступать в окружающую среду, как при штатной работе АЭС, так и в аварийных ситуациях, из которых наиболее серьезные последствия имели аварии на АЭС Три-Майл-Айленд, Чернобыльской АЭС [34] и АЭС Фукусима. В таблице 1.2 приведены обобщенные данные о поступлении техногенных радионуклидов в окружающую среду в результате

испытаний ядерного оружия, деятельности предприятий ЯТЦ и аварийных ситуаций на них и переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ).

Таблица 1.2 – Оценка выброса техногенных радионуклидов [35]

| Источник | Активность выбросов, ПБк | | | | | |
|--|--------------------------|-----------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | ^3H | ^{14}C | радиоактивные благородные газы | ^{90}Sr | ^{131}I | ^{137}Cs |
| Атмосферные ядерные взрывы | $2.4 \cdot 10^5$ | 220 | | 604 | $6.5 \cdot 10^5$ | 910 |
| Подземные ядерные взрывы | | | 50 | | 15 | |
| ЯТЦ, в том числе: работа реакторов переработка ОЯТ | 140 | 1.1 | 3200 | | 0.4 | |
| | 57 | 0.3 | 1200 | 6.9 | $4 \cdot 10^{-3}$ | 40 |
| Производство и использование радионуклидов | 2.6 | 1.0 | 52 | | 6.0 | |
| Аварии Три-Майл-Айленд | | 370 | | $6 \cdot 10^{-4}$ | | 40 |
| Чернобыль | | | | | 630 | 70 |
| Кыштым | | | | 5.4 | | 0.04 |
| Селлафилд | | 1.2 | | | 0.7 | 0.02 |
| «Космос-954» | | | | $3 \cdot 10^{-3}$ | 0.2 | $3 \cdot 10^{-3}$ |

Ядерно-топливный цикл, несмотря на все меры, принимаемые для снижения выбросов и сбросов, является серьезным источником поступления радионуклидов в окружающую среду. Он включает добычу урановой руды, ее переработку для получения урана, обогащение урана изотопом ^{235}U , изготовление тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), собственно работу АЭС, хранение и переработку ОЯТ. К воздействию ЯТЦ на окружающую среду относится, например, проблема «хвостов» от урановых заводов – измельченных остатков урановых руд после извлечения урана. Поскольку урановые руды обычно бедны, большая часть дочерних продуктов распада урана остается обычно в «хвостах», которые представляют собой весьма объемные радиоактивные отходы. Масштаб проблемы становится очевидным, если учесть, что для работы реактора электрической мощностью 1 ГВт в течение одного года требуется переработать столько руды, что объем «хвостов» составляет 30 тыс. м³.

Радиоактивные отходы от предприятия «Маяк» сбрасывались в реку Теча, загрязняя ее бассейн. После 1951 года интенсификация работы на комплексе «Маяк» привела к сбросам

радиоактивных отходов в озеро Карачай, где сегодня уровни радиоактивности так велики, что даже часовая экспозиция у береговой линии может оказаться фатальной. Радиоактивное загрязнение в грунтовых водах распространилось на 2-3 км от озера, а в 1957 году взрыв емкости с отходами загрязнил территорию более 23 тыс. км². Поверхностное загрязнение от озера Карачай движется со скоростью около 80 м в год и может скоро достичь реки Мишеляк. Комплекс «Маяк» хранит также 7 ПБк [34] радиоактивных отходов в системе резервуаров, и существует опасность их переполнения. Воды из этого региона, в конце концов, попадают в реку Обь, которая течет в Северный Ледовитый океан.

Аварии на предприятиях ЯТЦ. Наиболее серьезная авария произошла на Чернобыльской АЭС. В результате рассеяние крупных частиц топлива наблюдалось на расстоянии сотен метров. Из общего количества накопившихся в реакторе радионуклидов значительная часть была выброшена в окружающую среду (таблица 1.3).

Таблица. 1.3 – Доля радионуклидов, выброшенных в окружающую среду при аварии 4 блока Чернобыльской АЭС [34]

| радионуклиды | Выброс, % | Активность, ПБк |
|---|-----------|-----------------|
| Радиоактивные благородные газы (Ar, Kr, Xe) | 90 | 24000 |
| ¹³¹ I | 80 | 2600 |
| ⁹⁰ Sr | 10 | 38 |
| ¹⁰⁶ Ru | 3 | 84 |
| ¹³⁴ Cs | 15 | 120 |
| ¹³⁷ Cs | 15 | 83 |
| ¹⁴⁴ Ce | 0.3 | 14 |
| ²⁴¹ Pu | 0.3 | 1.7 |
| ⁹⁵ Zr+ ⁹⁵ Nb | 0.3 | 30 |

Йод, цезий и теллур рассматриваются как наиболее важные продукты деления на ранних стадиях аварии из-за их высокой летучести и диффузии. Менее летучие формы могут быть грубо разделены на три группы: полуметучие (сурьма), низколетучие (стронций, барий, европий) и нелетучие (молибден, рутений, цирконий, церий, актиниды и др.).

Главные пятна загрязнения на территории бывшего СССР – площади с уровнем радиоактивности на грунте более 560 кБк/м². Большие площади на Украине и в Белоруссии имели

уровень радиоактивности 40 кБк/м². В 30 км зоне, окружающей реактор уровень загрязнения ¹³⁷Cs обычно превосходил 1500 кБк/м². В наиболее загрязненном Брянско-Белорусском пятне, находящимся в 200 км к северо-востоку от 4-го блока, уровень загрязнения ¹³⁷Cs достигал 5 МБк/м².

Предельно высокие уровни выпадения, в том числе и в местах, находящихся в тысячах километрах от места аварии, в основном связаны с дождями. Распределение выпадений на площадях, подвергшихся воздействию аварий, оказалось весьма неравномерным. Места, в

которых плотность выпадений составила 40 кБк/м^2 , могли находиться в нескольких километрах от мест, где плотность выпадений была на порядок меньше. Локализованный пик мокрых выпадений свыше 100 кБк/м^2 наблюдался в центральной Скандинавии [34].

Классификация радиоактивных отходов, химический и радионуклидный состав

Надежная и долговременная изоляция радиоактивных отходов от биосферы является важной проблемой, от решения которой, в конечном счете, зависит уровень качества жизни. В связи с большим объемом образующихся ЖРО, особенно низкого уровня активности, необходимо предусматривать меры по их сокращению и изоляции. К ЖРО относятся любые растворы (неорганических и органических веществ, пульпы и др.), содержащие радионуклиды, которые по технико-экономическим или иным соображениям не могут быть использованы для получения товарной продукции или в других хозяйственных целях.

Радиоактивные отходы (РАО), образующиеся в процессе переработки ОЯТ, характеризуются разнообразным агрегатным состоянием, уровнем активности и содержанием определенных радионуклидов. Обычно их принято подразделять по агрегатному состоянию (газообразные, жидкие и твердые), уровню удельной активности (высоко- (ВАО), средне- (САО) и низкоактивные (НАО)). В соответствии со СПОРО-2002 [29] ЖРО подразделяются на НАО, САО и ВАО. Удельная активность НАО по бета-излучающим радионуклидам составляет менее 10^6 Бк/кг , по альфа-излучающим, исключая ТУЭ, менее 10^5 Бк/кг и ТУЭ менее 10^4 Бк/кг . Для САО эти значения лежат в диапазоне $10^6 - 10^9 \text{ Бк/кг}$ по бета-излучающим радионуклидам, $10^5 - 10^9 \text{ Бк/кг}$ по альфа-излучающим (исключая ТУЭ) и ТУЭ $10^4 - 10^8 \text{ Бк/кг}$. Принятые по ВАО нормативы составляют более 10^{10} , 10^9 , 10^8 Бк/кг для каждого вида излучателей соответственно.

Жидкие НАО образуются из малоактивных конденсатов в результате выпаривания ВАО и САО. Они также получают при нарушении герметичности оболочек твэлов, когда уран и ТУЭ, а также продукты их деления попадают в воды бассейнов выдержки твэлов, биологической защиты и транспортных каналов. В трапные и обмывочные воды НАО поступают в результате дезактивации помещений, технологических коммуникаций, оборудования, арматуры, труб, а также при обмывке пола, стен и других строительных конструкций. Загрязнение этих поверхностей является следствием сорбции радиоактивных аэрозолей, образующихся при эвакуации из реактора тепловыделяющих сборок (ТВС) и при ремонтных операциях, необходимых для нормальной эксплуатации реакторной установки. Кроме того, НАО образуются в результате работы научно-исследовательских и заводских лабораторий, спецпрачечных, санитарных пропускников и душевых для обслуживающего персонала. К этой категории отходов могут быть отнесены и жидкие сбросы собственно АЭС. Отличительной особенностью НАО являются большие объемы и высокая скорость их накопления. По сравнению с САО, количество которых для завода производительностью

1500 т/год составляет 50-150 м³/сут., для НАО эта величина достигает 500-1500 м³/сут. [30, 31]. Жидкие НАО характеризуются большим разнообразием составов, химических и физических свойств, зависящих от мест и условия их образования. Основными компонентами растворов НАО являются соли металлов, кислоты, щелочи, ПАВ и комплексообразователи, а также твердые вещества в виде мелкодисперсных взвесей золь и гелей. Классификация жидких НАО по общему содержанию солей в зависимости от источника их происхождения приведена в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Классификация жидких НАО по общему содержанию солей в зависимости от источника их происхождения [29-31]

| Наименование жидких НАО | Концентрация солей, г/л | Источники происхождения |
|-------------------------|-------------------------|---|
| Бессолевые | 0.01 | Воды контуров ядерных энергетических установок, конденсаты выпарных установок САО и ВАО, воды бассейнов выдержки ОЯТ |
| Малосолевые | До 1 | Трапные воды, стоки лабораторий, спецканализаций предприятий ЯТЦ, воды спецпрачечных, радиоактивно-загрязненные воды промышленных предприятий и естественных водоемов |
| Среднесолевые | 1-10 | Отработанные регенерационные растворы ионообменных установок, дезактивационные растворы, кубовые остатки выпарных установок и т.д. |
| Высокосолевые | Более 10 | |

В солевой состав таких отходов входят катионы Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и анионы NO_3^- , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} . В зависимости от источника происхождения в жидких НАО дополнительно могут присутствовать органические вещества, комплексообразователи, ПАВ, мыла, нефтепродукты, масла и др. Обычно pH таких растворов имеет значение 6-9. Исключение составляют кубовые остатки выпарных установок и некоторые дезактивационные растворы (pH 12-13). Суммарная активность и радионуклидный состав жидких НАО в основном определяются продуктами деления урана, а также радионуклидами, образующимися в конструкционных материалах под действием нейтронного излучения (таблица А.1). Как видно из таблицы А.1, наибольшую опасность представляют $^{134,137}\text{Cs}$, ^{90}Sr , ^{60}Co , $^{152,154}\text{Eu}$, $^{233,235}\text{U}$, ^{239}Pu , $^{241,243}\text{Am}$, поэтому удаление их должно быть предусмотрено при выборе способа переработки.

1.3 Образование молекулярных форм некоторых радионуклидов в природных водах и техногенных растворах

Важным фактором, который необходимо учитывать при работе с радионуклидами, является химическая форма их существования в растворе. Согласно литературным данным [39-44] они могут находиться в следующем виде:

- ионодисперсном (простые и комплексные положительно и отрицательно заряженные мономерные и полимерные ионы);
- молекулярном (незаряженные комплексы и нейтральные молекулы);
- псевдоколлоидном (радионуклиды сорбированы на коллоидных частицах размером 0.001-0.1 мкм);
- коллоидном (истинные коллоиды);

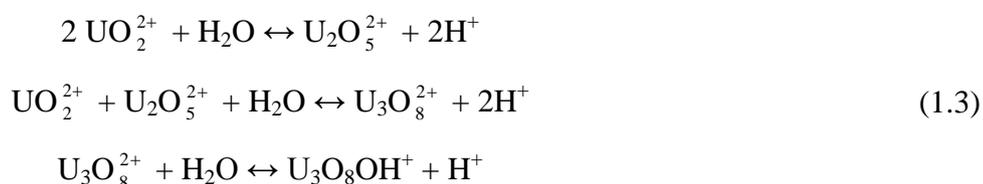
Обычно для переработки растворов, содержащих радионуклиды в ионодисперсном состоянии, используют в основном сорбционные методы, а во взвешенном и коллоидном - осадительные.

Актиниды относятся к группе наиболее опасных долгоживущих и токсичных веществ. Они располагаются в седьмом периоде Периодической системы элементов Д.И. Менделеева по мере заполнения электронами 5f электронных орбиталей. По сравнению с 4f электронами в ряду лантанидов 5f электроны находятся дальше от ядра и являются относительно доступными для образования связей. Поэтому многие An обнаруживают многочисленные состояния окисления и образуют десятки молекулярных форм с индивидуальным, характерным для каждого из них поведением. При этом легкие An склонны к окислительно-восстановительным реакциям и могут менять степень окисления даже в самых мягких условиях. Так, например, U и особенно Pu часто имеют одновременно две и более степени окисления в одном и том же растворе. Актиниды играют важную роль в химической технологии ОЯТ, в которой доминирующее значение имеют процессы, протекающие в водных растворах. Вода является также основной средой переноса большинства элементов и в окружающей среде. Поведение An в водных растворах относится к весьма сложным процессам [45-55] и зависит от состава раствора, т.е. от взаимодействий ионов с водой (гидролиз) и другими лигандами (комплексобразование). При этом степень ассоциации определяется, главным образом, электронной структурой катионов.

Гидроксокомплексы ионов An в водных растворах образуются в результате диссоциации их аква-ионов с отщеплением протонов. Наибольшая степень гидролиза и комплексобразования наблюдается у относительно небольших по размеру и высокозаряженных ионов типа Me^{4+} . Для различных ионов An выявлен следующий ряд

уменьшения степени гидролиза или комплексообразования: $Me^{4+} > MeO_2^{2+} > Me^{3+} > MeO_2^+$ [39, 45, 46]. В водных растворах при значениях $pH > 2$ актиниды могут присутствовать во всех степенях окисления: Pu от плюс 3 до плюс 6, при этом плюс 4 является преимущественной, Am в степени окисления плюс 3, а U – плюс 6. Помимо ионной формы в зависимости от pH среды и присутствия комплексообразователей An склонны к гидролизу с образованием коллоидных и псевдоколлоидных частиц, а также прочных координационных соединений.

Среди всех An гидролиз уранил-ионов изучен наиболее подробно. Еще в ранних работах по радиохимии приводятся сведения о гидролитическом поведении UO_2^{2+} . Описано, что растворы солей урана имеют кислую реакцию. Гидролиз в умеренно кислых растворах начинается с $pH = 1.5$, а при $pH > 4$ происходит выпадение нерастворимых продуктов гидролиза. Исследования показали, что процесс гидролиза протекает в несколько стадий и сопровождается получением ряда мономерных комплексов (уравнения 1.3) [39, 46-48].



В работах [45, 49-53] рассмотрена возможность образования различных комплексных гидролизированных форм U, Am и Pu в водных растворах, содержащих два наиболее характерных для окружающей среды лиганда – гидроксид- и карбонат- ионы. Установлено, что важную роль играет также и концентрация радионуклидов в растворе. Так, авторами [45, 49] показано, что в растворах U с концентрацией 10^{-5} М по металлу UO_2^{2+} начинает гидролизироваться при $pH > 4$, а в водных средах при его содержании 10^{-2} М при $pH > 3$. Основными гидролизными формами шестивалентного U в этих растворах в диапазоне pH 1-9 являются полиядерные комплексы. Увеличение концентрации U более 10^{-5} М и $pH > 7$ приводит к образованию UO_2OH^+ , являющегося продуктом мономолекулярного гидролиза. Хорошо установлена бимолекулярная структура $(UO_2)_2(OH)_2^+$, которая присутствует в диапазоне pH 3-6 в количестве более 40 % при концентрации урана 10^{-2} М и менее в более разбавленных растворах. Полиядерные комплексы $(UO_2)_3(OH)_5^+$, $(UO_2)_4(OH)_7^+$, $(UO_2)_3(OH)_7^-$ преобладают в интервале pH 5-9 в диапазоне концентраций 10^{-5} - 10^{-2} М, в этих формах содержится основное количество U. Диаграмма распределения гидроксокомплексов UO_2^{2+} (концентрация $2 \cdot 10^{-6}$ моль/л) в зависимости от pH среды в поверхностных водах представлена на рисунке 1.2 [51].

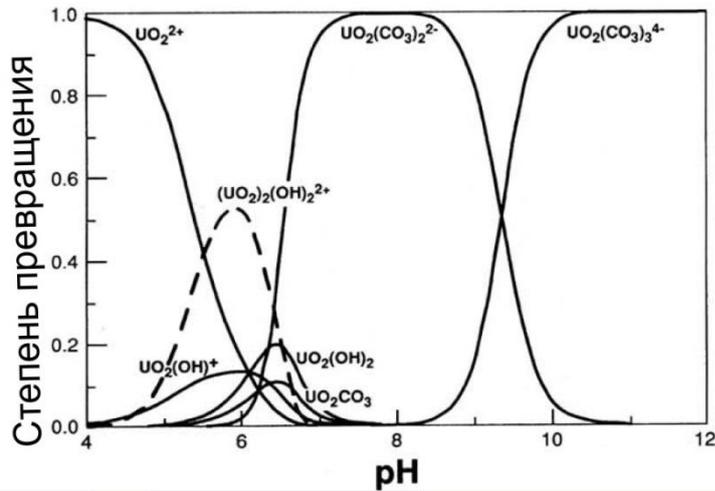


Рисунок 1.2. Диаграмма распределения гидрокомплексов UO_2^{2+} в зависимости от pH среды [51].

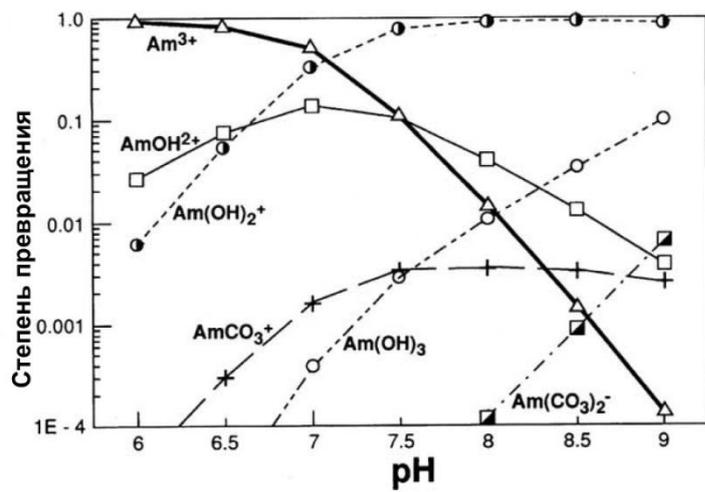


Рисунок 1.3 - Диаграмма распределения гидрокомплексов Am^{3+} в зависимости от pH среды [51].

мономерные и – особенно в случае Pu^{4+} – полимерные химические формы в растворе. Твердофазными структурами являются оксиды, оксигидроксиды и гидроксиды низкой растворимости. Для Pu, ввиду близости окислительно-восстановительных потенциалов ионов с различными степенями окисления, даже в простых водных системах возможно присутствие в растворе не только Pu^{4+} , но и Pu^{3+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} . Плутоний (III) при значениях $pH < 7$ заметного гидролиза не претерпевает, осаждение $Pu(OH)_3$ наблюдается в сильно щелочных растворах. Ион пятивалентного плутония PuO_2^+ мало склонен к гидролизу. Гидролиз PuO_2^{2+} протекает ступенчато и

В отличие от урана америций в водных растворах существует в трехвалентном состоянии. В отсутствие карбоната или других сильных лигандов Am^{3+} образуют положительно заряженные или нейтральные гидрокомплексы с общей формулой $Am(OH)^{2+}$, $Am(OH)^+$, $Am(OH)_3(водн.)$ [39, 45, 51, 53]. Диаграмма распределения гидрокомплексов Am^{3+} в зависимости от pH среды приведена на рисунке 1.3 [51].

Как видно из рисунка 1.3, при $pH < 7$ Am существует преимущественно в виде трехвалентного иона - Am^{3+} . В диапазоне pH 7-9 происходит возрастание количества разнообразных гидролизных форм этого радионуклида и резкое снижение содержания Am^{3+} (с 95 % до 0.01 %). В области pH 6-9 Am находится в основном в виде иона $Am(OH)_2^+$, при этом в интервале pH 7.5-9 происходит стабилизация этой формы.

Анализ литературы показал, что в результате взаимодействия An и гидроксид-ионов образуются

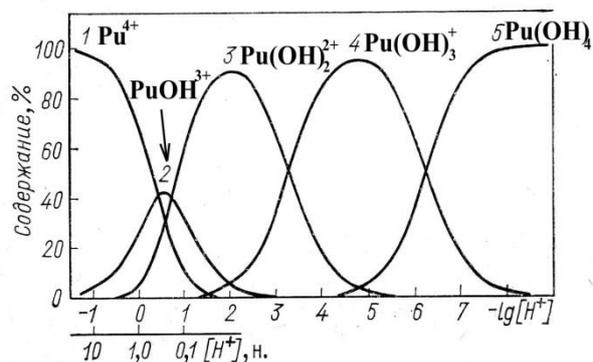


Рисунок 1.4 Диаграмма распределения гидроксокомплексов Pu^{4+} в зависимости от концентрации ионов водорода [39].

устойчивых характерных коллоидных форм [39, 45, 46, 54]. Коллоидные формы и другие аморфные твердые гидроксиды Pu^{4+} имеют широкий диапазон структурных особенностей, степеней кристалличности и устойчивости и обнаруживают широкий диапазон растворимости.

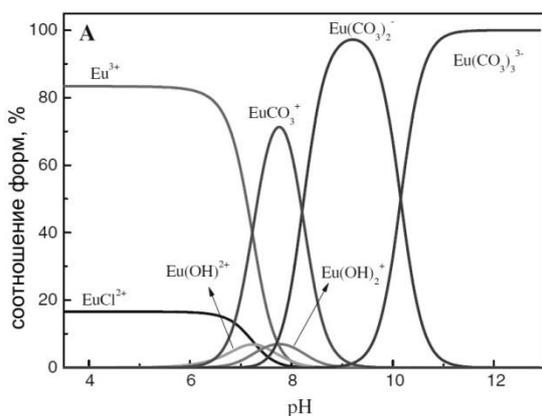


Рисунок 1.5 - Диаграмма распределения гидроксокомплексов Eu^{3+} в зависимости от pH среды. $[\text{Eu}^{3+}]_{\text{исх}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/л [57]

Исследования в области химии европия [57, 58] показали, что при гидролизе Eu^{3+} образуется ряд гидроксокомплексов, которые в определенных условиях могут выпадать в осадок. Кроме того, в природных водных растворах возможно образование карбонатных комплексов этого элемента (рисунок 1.5).

Как следует из работы [57], Eu при $\text{pH} < 6$ существует в виде иона Eu^{3+} . В интервале pH 6-8 содержание формы Eu^{3+} резко снижается от 80 % до 0.1 %. При этом в растворе

осложняется образованием полимеров. Благодаря высокому заряду Pu^{4+} гидролизуеться с одновременным образованием многих молекулярных форм даже при низких значениях pH. Диаграмма распределения гидроксокомплексов Pu^{4+} в зависимости от концентрации ионов водорода приведена на рисунке 1.4 [39].

Известно, что даже в слабокислых растворах и при концентрациях выше 10^{-6} М Pu^{4+} претерпевает олигомеризацию и полимеризацию с образованием очень

специфика поведения редкоземельных элементов (РЗЭ) в растворах связана с особенностями строения их ионов, с замкнутой наружной электронной оболочкой ($5s^2 5p^6$) и труднодоступностью 4f орбиталей. Химическая связь в комплексных соединениях этих элементов близка к ионному типу, хотя наличие 6s и 4f электронов дает некоторый вклад ковалентной связи. В сравнение с d-элементами РЗЭ образуют комплексы в основном с кислородсодержащими соединениями. Для Ln, включая Eu, характерно трехвалентное состояние окисления и их свойства, в частности, сорбционные определяются размером гидратированного катиона Me^{3+} [55, 56].

происходит накопление гидроксокомплексов $\text{Eu}(\text{OH})_2^{2+}$ и $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$, а также образование карбонатных форм. Следует отметить, что для Eu^{3+} концентрация формы $\text{Me}(\text{OH})_2^+$ при $\text{pH} > 7$ значительно меньше, чем для Am^{3+} (рисунок 1.3), а в интервале pH 6-10 преобладают его карбонатные формы [57, 58].

Помимо гидролиза в водных растворах большое влияние на поведение элементов оказывает их способность к образованию комплексов. Actиниды имеют большую склонность к комплексообразованию. Многочисленные исследования [45, 46, 48, 54, 55, 59, 60] показывают, что ионы этих элементов образуют комплексы с различными неорганическими и органическими лигандами. Комплексообразование An в водных растворах, особенно отрицательно заряженных комплексов, играет важную роль во многих технологических процессах, например, при сорбционном выделении An из различных производственных сред. Несмотря на некоторые отклонения по силе комплексообразования с ионами An, одновалентные анионы можно расположить в ряду $\text{F}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{ClO}_4^-$, а двухзарядные $\text{CO}_3^{2-} > \text{C}_2\text{O}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$. Доминирующее значение в водных средах в технологических растворах играет присутствие нитрат-, сульфат- и карбонат – ионов. Образование карбонатных комплексов очень важно при рассмотрении поведения актинидов в природных водах. Карбонаты повсеместно распространенные в природе соединения. В поверхностных водах, таких как океаны, озера и реки, их концентрация колеблется от 10^{-5} до 10^{-3} М, в подземных водах концентрация этого аниона повышается до 10^{-2} М вследствие увеличения парциального давления CO_2 на большой глубине. Относительно высокие концентрации карбонат-ионов влияют на химические свойства An в окружающей среде во всех степенях окисления. Карбонат-ионы обычно образуют связи с An бидентатно, т.е. с An образуют связь два или три атома кислорода. В результате получаются очень прочные и устойчивые комплексные соединения, как в водных растворах, так и в твердом состоянии [45].

Для урана особенно характерна координация кислородсодержащих ионов и молекул, комплексы с координацией по азоту менее типичны. Известны многочисленные положительные, отрицательные и нейтральные комплексы. В азотнокислых средах возможно образование комплексов типа: $[\text{UO}_2\text{NO}_3]^+$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_3]^-$, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]^{2-}$, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_5]^{3-}$. В сульфатных средах при $\text{pH} < 2.5$ установлено присутствие комплексов $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3^{4-}$, при $\text{pH} > 2.5$ важную роль играют $\text{U}_2\text{O}_5(\text{SO}_4)_3^{4-}$. Диаграмма распределения сульфатных комплексов U приведена в работе [61].

Система уранилкарбоната заслуживает особого внимания. Это связано с тем, что карбонатное выщелачивание играет важную роль в гидрометаллургии U. Карбонатные соединения используются в качестве промежуточных при изготовлении керамики из оксидов U

и смешанных оксидов U с Pu. В карбонатном растворе существуют два типа комплексных соединений с уранил-ионом: $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ и $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ [53]. Структура карбонатных комплексов уранил-иона представлена в работе [62].

Для Pu^{4+} особенно прочные комплексы образуются с ионами SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} , ЭДТА и в карбонатных средах. В азотнокислых растворах по мере увеличения концентрации HNO_3 ступенчато образуются различные комплексные соединения от $[\text{Pu}(\text{NO}_3)]^{2+}$ до $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]^{2-}$. В сульфатных растворах для ионов Pu^{4+} наблюдается последовательное образование - $[\text{PuSO}_4]^{2+}$, $[\text{Pu}(\text{SO}_4)_2]^0$ и $[\text{Pu}(\text{SO}_4)_3]^{2-}$ [53, 54].

В азотнокислой среде Am^{3+} , будучи аналогом Pu^{3+} , образует комплексные соединения с соотношением америций – лиганд = 1:1, 1:2, 1:3, а также возможно образование отрицательно заряженных комплексных форм. В карбонатных средах при $\text{pH} > 6$ обнаружены комплексные соединения Am^{3+} состава $\text{Am}(\text{CO}_3)^+$ и $\text{Am}(\text{CO}_3)_2^-$ [53]. Для Am и Eu в водных растворах наиболее характерным является трёхвалентное состояние. Тем не менее, известно [63], что ТПЭ более склонны к образованию комплексных ионов и гидролизу, чем соответствующие РЗЭ.

К группе других радионуклидов, наиболее часто встречающихся в составе ЖРО и составляющих основу долговременных загрязнений в окружающей среде, относятся радионуклиды Cs, Sr и Co. В технологических растворах Cs находится в виде однозарядного катиона в широком диапазоне pH среды. Образование комплексных соединений для него не характерно. В растворах, содержащих взвеси и коллоиды гидроксидов, он частично переходит и в псевдоколлоидное состояние. Стронций в слабо минерализованных нейтральных растворах находится, в основном, в катионной форме, в сульфатсодержащих растворах – частично в виде нейтральных комплексов SrSO_4^0 [64]. В присутствии комплексообразующих веществ Sr способен образовывать прочные соединения. Помимо этого, при наличии взвешенных веществ Sr может находиться и в коллоидной форме.

В природных водах и, в частности, в верхних слоях океанических вод Cs и Sr быстро распределяются в пределах верхнего слоя путём активного перемешивания и разбавляются водой и соответствующими природными носителями в этом слое [65-69]. При этом мгновенно устанавливается равновесие между радиоактивными веществами, поступающими в морскую воду и находящимися в ней их стабильными аналогами. По мнению авторов [65-69], Cs и Sr в морской воде, в том числе в водной системе река Енисей - Карское море, находятся в ионных формах. Помимо этого, Sr может образовывать взвесь из кристаллов SrSO_4 , при этом одновременно некоторая его доля находится в форме труднорастворимых фосфатов, а также захватывается выпадающими кристаллами CaCO_3 [65]. Сорбционное поведение микроколичеств Sr в водно-карбонатных растворах исследовано в работе [70]. Авторами

показано, что в слабоминерализованных растворах с рН 2-11 взаимодействие между Sr и анионами HCO_3^- , CO_3^{2-} при стандартных термодинамических условиях пренебрежительно мало вплоть до концентраций Na_2CO_3 $5 \cdot 10^{-3}$ М.

Кобальт (II) и марганец (II, IV) можно отнести к числу легкогидролизующихся радионуклидов, встречающихся в ЖРО и природных водах. В нейтральных средах они, в большинстве случаев, находятся в форме псевдоколлоидов, а также в виде комплексных соединений различного состава [55, 71].

1.4 Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов

Решение технологических, экологических и аналитических задач, возникающих при работе предприятий ЯТЦ, нередко связано с необходимостью эффективного выделения и концентрирования радионуклидов из растворов различного химического состава. Для этих целей широкое распространение и применение находят сорбционные методы. К основным преимуществам их использования можно отнести возможность очистки до любых остаточных концентраций извлекаемого компонента, низкие энергетические затраты, отсутствие дорогостоящих реактивов, концентрирование извлекаемых веществ до степени, обеспечивающей возможность утилизации отработанных сорбентов, фракционирование отходов по элементам и т.д. Для извлечения радионуклидов применяются различные сорбционные материалы: природные и синтетические ионообменники, комплексообразующие, модифицированные, композиционные и другие сорбенты [72-74]. В последнее время для повышения эффективности и селективности извлечения радионуклидов все чаще используются модифицированные сорбенты на основе природных и синтетических материалов, а также дешевых и доступных природных и технологических продуктов [75-77].

Полимерные ионообменные сорбенты широко используются для извлечения радионуклидов из водных и технологических сред. В технологии радиоактивных элементов в подавляющем большинстве случаев применяют синтетические органические иониты. Катиониты обычно содержат сульфоновые ($-\text{SO}_3\text{H}$), фосфоновые ($-\text{PO}(\text{OH})_2$), карбоксильные ($-\text{COOH}$) или фенольные ($-\text{OH}$) ионогенные группы. В качестве активных групп в анионитах присутствуют четвертичные ($-\text{N}^+\text{R}_3\text{OH}^-$) и пиридиниевые ($-(\text{C}_5\text{H}_5)\text{N}^+\text{Cl}^-$) основания, первичные, вторичные и третичные аминогруппы [54, 63, 78-81].

Органические ионообменные смолы находят широкое применение при переработке жидких НАО с низким содержанием солей (до 1 г/л), например, для очистки охлаждающих вод в бассейнах хранилищ ОЯТ. В процессах ионообменной сорбции коэффициенты очистки достигают величины $\sim 10^4$. Наблюдаемые колебания коэффициентов могут возникнуть вследствие изменений состава отходов, характеристик сорбентов, скорости подачи жидкости и

других факторов. Проведение регенерации сорбента позволяет получить регенерат с малым объёмом и уровнем активности, отвечающим САО. Недорогие сорбенты направляют непосредственно на захоронение или сжигают без регенерации.

Использование сильнокислотного катионита КУ-2 и слабоосновных анионитов АН-2Ф, ЭДЭ-10П, а также сильноосновного АВ-17, при переработке растворов на станциях спецводоочистки с концентрацией солей 0.7 г/л позволило получить коэффициенты очистки для Cs - $1.8 \cdot 10^4$, Sr - $2.9 \cdot 10^5$, Се - $2.7 \cdot 10^3$, I - $1.5 \cdot 10^4$ [46]. Известно о применении карбоксильной смолы в NH_4^+ -форме для извлечения однозарядных катионов из смеси с многозарядными ионами в нейтральных и слабокислых растворах. Описанный метод позволил провести отделение следов щелочных металлов от реакторного урана [79]. Возможность эффективного применения фосфорсодержащего сорбента КФР-12 для извлечения U из водных и азотнокислых растворов различных концентраций в сравнении с сорбентами, содержащими сульфогруппы, показана в работе [82].

Выделение радиостронция из морской воды осуществляют на катионите КУ-2 или на волокнистых материалах, импрегнированных краун-эфиром [83]. Среди органических ионитов для U наиболее подходящими оказались сильноосновные аниониты типа АМ-10Хп, содержащие пиридиновые основания. Ёмкость этих сополимеров достигала величины 2.0 - 5.3 мг UO_2^{2+} на 1 г сорбента. Кроме того, в работе [84] показано, что для сорбции UO_2^{2+} чаще всего применяют смолы с малой степенью сшивки при достаточно большом размере частиц.

Используя сорбционные методы с применением ионообменных смол, необходимо учитывать, что при интегральных дозах выше 10^{10} рад почти все ионообменные смолы подвержены необратимым радиационным изменениям [63], причём для анионитов они выражены значительно больше, чем для катионитов.

Практика работы с ионообменными смолами показала ограниченность использования ионитов с растворами высоких концентраций, вследствие частой регенерации и получения больших объёмов регенератов, которые также требуют переработки для сокращения их количества. Кроме того, радиоактивные вещества, находящиеся не в ионодисперсном состоянии, не вступают в обменные реакции с ионитами, но сорбируются на них и мешают нормальному протеканию процесса ионного обмена и регенерации смол.

Неорганические сорбенты характеризуются высокой обменной ёмкостью и скоростью обмена ионов и превосходят органические смолы по своей радиационной и термической стойкости. Кроме того, они проявляют повышенную селективность по отношению к ионам различных радионуклидов. В современных технологиях переработки жидких НАО значительную роль играют природные и синтетические алюмосиликаты: цеолиты природные (клиноптилолит, шабазит) [85, 86] и синтетические (цеолиты NaA, NaX, NaY, ZSM и др.),

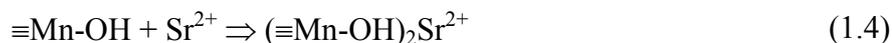
природные глинистые материалы (бентонит, каолинит, вермикулит и др.) [87, 88], силикагель. Среди синтетических цеолитов уникальную селективность к Sr в высокосолевых растворах проявляет искусственный K-шабазит [89]. В работе [90] для удаления U из водных растворов использовался природный клиноптилолит в качестве сорбента. Показано, что степень извлечения с его участием составляет 85 %. Тем не менее, использование этих сорбентов ограничено их применением только для очистки малосолевых НАО, вследствие протекания окклюзии солей в полостях неорганических ионообменников при высоких концентрациях ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и др. [89, 91].

К другой группе неорганических сорбентов относятся гидроксиды поливалентных металлов. Одним из наиболее значимых ее представителей является гидратированный диоксид титана. В частности, он применяется для предварительного концентрирования U, а также для извлечения Cs и Sr из ЖРО, содержащих Pu. Показано, что его сорбционная емкость зависит от pH и в нейтральных средах составляет 2 мг-экв/г [92]. В кислых средах выявлена высокая сорбционная способность гидроксида титана по отношению к Sr по сравнению с Cs [93].

Помимо гидроксида титана в качестве сорбентов для извлечения Cs и Sr используют гидратированные оксид церия, диоксид циркония, диоксид олова, оксид железа (III), диоксид марганца и др. [93, 94]. Как показал анализ литературных данных [95-100], наиболее перспективными материалами для селективной сорбции радионуклидов Sr являются сорбенты на основе гидратированных оксидов марганца. Эффективность очистки растворов НАО на диоксиде марганца (природный пиролюзит) видна из следующих данных: коэффициент очистки для ^{90}Sr на сорбенте зернистостью 0.25 – 1 мм достигает 10^5 . На этом же сорбенте эффективно удаляется и ^{137}Cs .

Термическое модифицирование оксидов марганца (III, IV) со структурой бернессита позволило синтезировать сорбенты ИСМ-SA [98], ИСМ-S [99] и ИСМА-3 [100], которые содержат обменные ионы Sr, включённые в кристаллическую структуру псиломелана. Испытание сорбента ИСМ-SA по извлечению радионуклида ^{90}Sr показало, что сорбент устойчиво работает на фоне реально существующих концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} (до 300-400 мг/л) и легко поддаётся регенерации. Сорбент типа ИСМ-S (оксид Mn^{3+} и Mn^{4+} , структурно модифицированный и активированный) проявил лучшие показатели при поглощении радионуклида ^{90}Sr на фоне ионов Ca^{2+} . Для ИСМА-3 коэффициенты разделения пар $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, а также $\text{Sr}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ составили 23 и 650 соответственно [100]. Результаты исследования по сорбции Sr в разбавленных азотнокислых растворах на порошке MnO_2 с площадью поверхности материала $9.7 \text{ м}^2/\text{г}$ и предварительно активированном нагреванием до 573 К приведены в работе [101]. Установлено, что адсорбция описывается изотермой Фрейндлиха, а эффективность

процесса растёт с увеличением температуры и разбавления раствора. Возможный механизм взаимодействия на оксидах поливалентных металлов исследован авторами [102]. Показано, что в щелочной среде избыточные гидроксильные группы аккумулируются на поверхности и способствуют осаждению радионуклидов в результате протекания реакции (1.4):



Особый класс неорганических сорбентов представляют труднорастворимые соли переходных металлов. Высокое сродство к Cs имеют гексацианоферраты переходных металлов. Они обладают лучшими сорбционными свойствами по отношению к этому элементу по сравнению с другими сорбентами, такими как органические ионообменники или цеолиты. Коэффициент распределения Cs на гексацианоферрате меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ достигает $2 \cdot 10^4$ мл/г [94]. Гексацианоферраты поливалентных металлов устойчивы в широком интервале pH и при высоких концентрациях солей. Классические методы их получения приведены в работе [103]. При смешении растворов солей переходных металлов с растворами натриевой или калиевой соли железистосинеродистой кислоты образуются осадки переменного состава в зависимости от исходного соотношения компонентов, кислотности и порядка смешивания. Состав простых и смешанных гексацианоферратов выражается следующими формулами – $\text{M}_2^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и $\text{M}_{4-2x}^{\text{I}}\text{M}_x^{\text{II}}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ соответственно, где M^{I} – ион щелочного металла, а M^{II} – ион двухвалентного металла. Эти осадки действуют как катионообменники с высоким сродством к ионам тяжёлых щелочных металлов, особенно к Cs. Для гексацианоферратов Zn, Ni, Cu, Fe(III) и Zr найден следующий ряд сродства: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$. Исследование сорбционных свойств таких сорбентов и сравнение их кинетических и сорбционно-селективных характеристик с неорганическими сорбентами других групп показало, что для очистки ЖРО от Cs наиболее эффективными являются сорбенты на основе гексацианоферратов переходных металлов [104-106].

Помимо вышеперечисленных неорганических материалов для выделения радионуклидов используют кислые соли поливалентных металлов, ионообменники на основе гетерополикислот и другие нерастворимые ионообменные материалы. Среди кислых солей поливалентных металлов наиболее перспективными являются фосфаты титана и циркония. Эти ионообменники аморфной и кристаллической структуры селективно извлекают ионы U, ТУЭ, Cs и других радионуклидов из растворов различного химического состава [107]. Аморфные фосфаты титана и циркония обладают большой обменной емкостью до 7-8 мг-экв/г [104]. Однако в щелочной среде эти сорбенты подвержены гидролизу. Кроме того, отмечается изменение их сорбционных свойств во время работы. Указанные причины ограничивают широкое применение этих материалов. Ионообменники на основе гетерополикислот являются производными 12 гетерополикислот общей формулы $\text{H}_n\text{XY}_{12}\text{O}_{40} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($n = 3, 4, 5$), где X – это P, As, Si, В или Ge, Y – элемент типа Mo, W или V. В некоторых случаях применяют нерастворимые аммониевые

соли этих кислот [108]. Динамическая обменная емкость по Cs составляла 22.5 мг/г при скорости фильтрации 5 колоночных объемов в час. Такие сорбенты устойчивы даже в концентрированных кислотах, но растворяются в щелочной среде. По своей структуре гетерополикислоты подобны цеолитам. На практике при разделении чаще всего используют фосформолибдаты и фосфорвольфраматы аммония. Очень высокая селективность этих ионообменников по отношению к Cs вызывает трудности при его десорбции. Двух- и трёхзарядные ионы удерживаются только при $\text{pH} > 7$.

В качестве нерастворимых ионообменных материалов могут быть использованы сульфиды различных металлов, которые проявляют селективность по отношению к катионам, образующим с ними нерастворимые соединения. Сорбционное поведение ^{241}Am на природном материале пирите (FeS_2) в широком интервале pH раствора подробно исследовано в работе [109]. Показано, что присутствие гуминовой кислоты и $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ существенно снижают эффективность сорбции, в то время как влияние таких анионов как CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} и катионов Mg^{2+} и Ca^{2+} незначительно. В целом протекание сорбции соответствует экзотермическому процессу.

Комплексообразующие сорбенты характеризуются наличием в своей структуре функциональных групп, закрепленных на полимерных или минеральных матрицах, способных связывать ионы металлов в комплексы при сорбции из растворов. Способы синтеза комплексообразующих сорбентов включают химическое и нековалентное закрепление функциональных групп на синтетических и природных матрицах, импрегнирование и получение композитов на основе различных носителей. Выделение радиоактивных элементов из технологических растворов, образующихся при переработке ядерных материалов, осуществляют на сорбентах, функциональные группы которых образуют прочные комплексы с ионами металлов в сильноокислых средах. Наиболее эффективными для этих целей являются сорбенты, содержащие дифосфорильные, карбамоилметилфосфинатные, аминофосфинатные группы. Для избирательного концентрирования радионуклидов из нейтральных природных вод применяются комплексообразующие сорбенты, содержащие, например, фосфорноокислые, иминодиацетатные или другие группы. [74, 94]. Важной особенностью взаимодействия радионуклидов, находящихся в микроконцентрациях, с функциональными группами таких сорбентов является возможность образования прочных комплексных соединений в присутствии щелочных, щелочноземельных элементов, а также природных лигандов, находящихся в растворах. Повышенную селективность по отношению к U проявляют также сорбенты на основе природных материалов, например, фосфорилированные фитосорбенты. В работе [110] проведена оценка сорбционной способности фитосорбентов нового поколения. Показано, что фитосорбенты ФС – 728 из

солодовых ростков и ФС-710 из древесных опилок, содержащие преимущественно фосфорнокислые группы, эффективно извлекают U из реальных солевых растворов при $pH < 3$, при этом статическая обменная емкость по урану составляет 580 и 550 мг/г для ФС-728 и ФС-710 соответственно.

В последнее время большое внимание уделяется разработке способов производства *композитных сорбентов*, где в качестве носителя используют различные материалы с высокоразвитой поверхностью на основе тефлона и других полимеров органического происхождения, а также древесные опилки, силикагель, алюмосиликаты и др.

В литературе [111 – 122] описаны методы приготовления композитных сорбентов для эффективного извлечения Cs из растворов различного состава, в том числе и кубовых остатков АЭС. В качестве носителя применяли бентонит, ионообменные смолы, силикагель, цеолит, гидроксид циркония, полиакрилонитрил, углеродное волокно и активированные угли, модификатором служили гексацианоферраты переходных металлов.

Композитные сорбенты для селективной сорбции Sr на основе природных цеолитов были получены в работе [123]. Показано, что введение в матрицу цеолита сульфата бария повышает эффективность очистки водных сред не только от Sr, но и от Cu, Mo, Cd и Cr.

Сорбенты, содержащие краун-эфир, оказались селективными для выделения Sr из растворов с избыточным содержанием конкурирующих ионов Ca^{2+} . Для получения таких сорбентов обычным золь-гель методом краун-эфир инкапсулировали в гидрофильный SiO_2 . Элюирование Sr^{2+} и регенерацию сорбента проводили раствором 6 или 1М HCl или 0.1-0.01М ЭДТА [124].

Композитные сорбенты для стронция на основе ионообменных смол КУ-2Х8 (КУ-23), АВ-17, ВП-1АП, солей многовалентных металлов, гидроксидов и фосфатов калия были получены в работе [125].

Изучена возможность получения композитных сорбентов на основе гидроксида марганца с полимерным связующим. Гидроксид марганца на полиакриламидной матрице получали в результате смешения растворов солей II и VII валентного марганца. Исследовано влияние температуры на сорбционную способность синтезированных гранул. Установлено, что с ростом содержания полимерной составляющей в составе сорбента наблюдается увеличение ёмкости по стронцию в связи с большей доступностью активных ионообменных центров [126].

1.5. Сорбционные свойства хитина и хитозана по отношению к элементам различных групп Периодической системы Д.И.Менделеева

Образование комплексных соединений полимерными лигандами с элементами Периодической системы Д.И.Менделеева находит все более широкое применение в

биотехнологических процессах, аналитической практике и других областях человеческой деятельности. Различия в способности связывать переходные элементы и радионуклиды в комплексы, а также устойчивость образующихся комплексов с функциональными группами комплексообразующих сорбентов позволяют достигать избирательного извлечения элементов и дают возможность выделять их с высокой эффективностью из сложных по химическому составу растворов. С этой точки зрения полимерные комплексообразователи, такие как хитин, хитозан и производные на их основе, могут рассматриваться как реальная альтернатива традиционным сорбентам, используемым для очистки водных техногенных отходов промышленных предприятий и объектов окружающей среды. Присутствие в структуре этих полимерных материалов нескольких функциональных групп – гидроксильных, карбинольных, amino-, ацетиламидных и кислородных мостиков обуславливает хорошую сорбционную способность хитина и хитозана по отношению к большинству элементов. Высокие сорбционные характеристики, низкая зольность и постоянно снижающиеся цены на эти полимеры позволяют высоко оценивать потенциальные возможности их применения.

Значительная часть проведённых исследований по сорбции металлов хитином и хитозаном связана с изучением поведения Cu. Кроме того, подробно изучена сорбция элементов, являющихся компонентами отходов гидрометаллургических и электрохимических производств, например, Pb, Cd, Hg, Cr, Co, Al, Mn, Pt, Eu, Au, Sr и др., представляющих, с одной стороны, серьёзную опасность для окружающей среды и человека, а с другой являющихся их важными вторичными сырьевыми источниками. Информация по сорбции радионуклидов носит фрагментарный характер и, в основном, ограничивается сведениями, касающимися взаимодействия хитина и хитозана с U и Th.

1.5.1. Сорбционные свойства хитина и хитозана грибного происхождения

В течение последних 20 лет изучению взаимодействия переходных элементов и радионуклидов с биомассой грибного происхождения уделялось значительное внимание [21, 127-130]. Было установлено, что сорбенты на ее основе эффективно извлекают ионы Cu, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Hg и Pb, при этом степень извлечения элементов зависит от условий получения исходного сырья – концентрации раствора щелочи и температуры. Так, увеличение концентрации NaOH до 40 % и температуры до 20° C при использовании *Mucor rouxii*, *Phycomices blakasleanus*, *Choanephora cucurbitarum*, *Aspergillius niger* приводило к полному поглощению Cu всеми видами исследуемой биомассы. Для остальных элементов диапазон значений степеней извлечения находился в интервале 75-100 %, за исключением биомассы *Choanephora cucurbitarum*, для которой степень извлечения составляла от 50 до 70 % [21]. Изучение влияние способа получения на эффективность сорбции в случае *Aspergillius niger* [131] показало, что нативная биомасса извлекает Pb²⁺ лучше, чем хитин и хитозан,

выделенный из клеточной стенки гриба. Это позволило авторам высказать предположение, что сорбция ионов металлов является сложным процессом, в котором участвуют как структурообразующие биополимеры, так и вещества, составляющие матрикс клеточной стенки. Сопоставление сорбционных свойств биомассы высшего гриба *Pleurotus ostreatus* и хитина из нее позволило установить, что степень извлечения для Cs, Sr, Cd и Pb практически не зависит от типа сорбционного материала, при этом для обоих сорбентов наблюдается увеличение сорбционных свойств в ряду: Cs<Sr<Cd<Pb [132]. Значения степеней извлечения, полученных для Cs и Sr, не превышали 20 % и 40 %, а для Cd и Pb находилась на уровне 80 %.

Большинство исследований, связанных с изучением сорбционных свойств биомассы проводилось с целью определения величины максимального поглощения или емкости ионов металлов. Подробный анализ значений равновесных емкостей для ионов Cu на источниках биомассы, содержащих хитин и хитозан, проведен в работе [133]. Авторами показано, что только в небольшом числе случаев значения емкости либо превышали 100 мг Cu/г биомассы, либо находились в диапазоне величин 50-100 и 20-49 мг Cu/г. Большая часть имеющихся в литературе данных укладывалась в более низкий интервал от 0.4 до 19 мг Cu/г [134, 135]. К числу причин такого широкого разброса значений равновесных емкостей относятся различное содержание хитина и хитозана в грибной биомассе, а также отличия в СД, значения которой обычно являются достаточно низкими [133].

Работы по изучению сорбционных свойств биомассы грибов с радионуклидами представлены в основном исследованиями взаимодействия с U и Th [136-142]. При определении сорбционной емкости различных образцов биомассы получены изотермы биосорбции этих радионуклидов и проведено сравнение с аналогичными величинами, полученными на активированном угле F-400 и ионообменной смоле IRA-400, используемой при добыче U (таблица 1.5).

Установлено, что на поглощение радионуклидов сорбционными материалами важное влияние оказывают внешние факторы: кислотность среды, тип и содержание примесей, природа и концентрация сорбата в растворе, температура и некоторые другие. Так, снижение pH с 4 до 2 приводило к уменьшению биосорбционной активности. В то же время не было обнаружено существенной разницы в значениях равновесных емкостей, наблюдаемых в диапазоне pH от 4 до 5, которому соответствует максимальная сорбция. Наибольшая величина емкости для U и Th показана для биомассы *Rhizopus arrhizus*. При равновесной концентрации металла в растворе 30 мг/л *Rhizopus arrhizus* извлекает почти в 2.5 и 3.3 раза больше U, по сравнению с ионообменной смолой IRA-400 и активированным углем F-400 соответственно. В тех же условиях этот тип биомассы удаляет в 20 раз больше Th, чем IRA-400 и в 2.3 раза больше, чем F-400.

Таблица 1.5 – Значения равновесной емкости U и Th (мг/г) при сорбции грибной биомассой различных типов, активированном угле F-400 и ионообменной смолой IRA-400, pH=4 [136].

| U | | | | | | |
|-----------------------------|--------------------------------|------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|---------|-------|
| C _{конь} , мг/л | <i>Aspergillus terreus</i> | <i>Aspergillus niger</i> | <i>Penicillum chrysogenum</i> | <i>Rhizopus arrhizus</i> | IRA-400 | F-400 |
| 5 | 1 | 6 | 40 | 80 | 31 | 15 |
| 30 | 1 | 13 | 70 | 140 | 45 | 34 |
| 700 | 1 | 31 | 165 | 180 | 79 | 145 |
| Th | | | | | | |
| 5 | - | 10 | 120 | 140 | 3 | 20 |
| 30 | 6 | 17 | 142 | 185 | 9 | 61 |
| 700 | 8 | 22 | - | - | 14 | - |

Сравнительное исследование сорбционных свойств карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) с биомассой, приготовленной в виде сферических гранул и сухого порошка грибного мицелия *Trametes vesicolor* и *Phanerochaete chrysosporium*, по отношению к UO_2^{2+} , проводили в водных растворах с концентрацией 100-1000 мг/л [141]. Показано, что биосорбция уранил-ионов КМЦ и биомассой различного типа увеличивалась с ростом содержания U в растворе. Максимальные значения сорбционной емкости получены при pH 4.5 и составляли для *Phanerochaete chrysosporium* и *Trametes vesicolor* 158 и 309.1 мг/г соответственно, для КМЦ не более 30 мг/г. Следует отметить, что найденные значения предельной адсорбции на *Phanerochaete chrysosporium* и *Trametes vesicolor* превышают величины обменных емкостей, приведенных в таблице 1.5. Аналогичное увеличение сорбционной способности химически обработанного грибного мицелия некоторых видов низших грибов по сравнению с материалами на основе клеточной стенки было обнаружено в работах [1, 143] при извлечении As(V) и ряда переходных металлов из водных растворов.

Влияние температуры на протекание процессов сорбции хорошо известно из литературы. Тем не менее, использование сорбционных материалов в реальных условиях требует уточнения сорбционных характеристик в зависимости от термодинамических параметров среды. Исследование влияния температуры на равновесную емкость при сорбции U на биомассе *Penicillum citrium* позволило выявить особенности поведения этого элемента [142]. Наибольшее значение сорбционной емкости UO_2^{2+} соответствовало pH=6. Увеличение температуры с 298 до 318 К приводило к ее возрастанию от 103.1 до 127.3 мг/г

при исходной концентрации урана 50 мг/л. Величина энергии Гиббса, рассчитанная при температуре 298 К, имела невысокое значение и составляла минус 20.48 кДж/моль.

Эффективность сорбции хитина из *Rhizopus arrhizus* и биомассой *Penicillium mycelial* по отношению к U в присутствии конкурирующих ионов рассмотрена в работах [138, 140]. Показано, что при концентрации Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} 1000 мг/л при сорбции U из растворов с pH 4 величина обменной емкости хитина из *Rhizopus arrhizus* снижалась с 9 до 6 мг/г [138]. По мнению авторов, влияние, оказываемое на поглощение U мешающими ионами, связано с конкуренцией за взаимодействие с активными центрами хитина, вследствие чего происходит снижение числа нуклеофильных центров, способных к координации металла. Отмечено, что протекание процесса сорбции U в таких условиях в значительной степени зависит от pH среды.

Наряду с данными по сорбции U и Th в литературе имеются сведения о взаимодействии ^{241}Am с иммобилизованной в структуре сшитого формальдегидом альгината натрия- CaCl_2 биомассой *Rhizopus arrhizus* [144]. Испытания полученного композита в качестве сорбента показали возможность извлечения ^{241}Am на 86-96 % при сорбционной емкости до 65 мг/г.

Как было сказано выше (раздел 1.1), химическая обработка грибной биомассы позволяет получать комплексы биополимеров с высокими хелатирующими свойствами. Эффективность использования сорбционных материалов на основе хитин-глюканового и хитозан-глюканового комплексов для извлечения ионов переходных металлов из растворов показана в работах [145-149]. Особое внимание при изучении сорбции Cu^{2+} производными грибного хитозана из *Adisidia glauca* уделялось определению кинетических и термодинамических параметров [148]. В работе [149] представлены данные по сорбционной емкости хитин-глюкановых производных, полученных из *Aspergillus niger* и *Fomes fomentarius*, по отношению к ионам Cr^{3+} . Найдено, что карбоксиметилированный хитин-глюкановый комплекс является наиболее эффективным сорбентом в кислой среде, величина его сорбционной емкости при pH=1.68 составляла 44.2 мг Cr/г.

Применение хитин- и хитозанглюкановых комплексов для извлечения U показало возможность достижения высоких значений сорбционной емкости. Так при сорбции этого радионуклида на *Mucor miehei* ее величина достигала 230 мг U/г [130]. По мнению авторов, этот факт объяснялся образованием гидролизных форм U и их осаждением на поверхности сорбента при pH 5 и выше. Аспекты использования указанных материалов в биотехнологии для концентрирования U продемонстрированы в работе [150]. Тем не менее, применение сорбентов на основе хитин-глюкановых и хитозан-глюкановых комплексов из низших грибов имеет некоторые ограничения. Исследуя сорбцию U *Aspergillus niger*, авторы [150] пришли к

выводу, что при реализации современных технологических процессов с высокими скоростями потоков такие материалы не способны конкурировать с синтетическими смолами вследствие их низкой селективности и механической прочности. Однако они могут оказаться весьма перспективными при выделении и концентрировании U из растворов, содержащих значительные количества щелочных металлов [151].

Сведения о сорбционной способности полисахаридов клеточной стенки грибов *Aspergillus niger* и *Trichoderma viride* по отношению к ^{60}Co , ^{90}Sr и ^{137}Cs представлены в работах [152-154]. Изучение сорбции радионуклидов позволило выявить влияние pH раствора на эффективность процесса. Показано, что в отличие от U, для которого максимальная сорбция наблюдалась при pH 5-6 [136-142], для этих элементов с увеличением pH среды от 2 до 10 происходил постепенный рост величин степеней извлечения и коэффициентов распределения (K_d). Определенные для *Aspergillus niger* и *Trichoderma viride* степень извлечения и K_d имели невысокие значения даже при pH 10 за время контакта 90 и 22 ч соответственно (таблица 1.6).

Таблица 1.6 – Сорбция радионуклидов на *Aspergillus niger* и *Trichoderma viride* при pH 10 [154]

| Параметры сорбции | <i>Aspergillus niger</i> | | | <i>Trichoderma viride</i> |
|-----------------------|--------------------------|------------------|-------------------|---------------------------|
| | ^{60}Co | ^{90}Sr | ^{137}Cs | ^{60}Co |
| Степень извлечения, % | 63.5 | 26.6 | 1.64 | 45.5 |
| K_d , мл/г | 419.8 | 278.5 | 98.4 | 794.8 |

На основании полученных результатов авторы [154] пришли к выводу, что сорбционные свойства *Aspergillus niger* и *Trichoderma viride* по отношению к ^{60}Co , ^{90}Sr и ^{137}Cs слишком слабо выражены для того, чтобы эти материалы использовать в качестве поглотителей этих радионуклидов.

Возможности получения сорбционного материала Микотон из высших грибов *Higher Basidiomycetes* в полупромышленных масштабах со стандартизованными параметрами продукции (химический состав, механическая прочность и др.) позволяет рассматривать его как перспективный сорбент для очистки различных типов отходов от переходных металлов и радиоактивных элементов. Сорбционные свойства изучали в модельных системах и некоторых типах реальных технологических отходов АЭС, жидких РАО (очистка от радионуклидов Cs, ТУЭ) и загрязненных природных объектах (очистка от переходных металлов) [25,155-158]. Установлено, что хитин-меланин-глюкановый комплекс Микотон (ХМГК) эффективно извлекает ионы Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} и Bi^{3+} . Наибольшие величины K_d этих элементов получены в области pH 5-6 и их значения укладываются в диапазон 1000-4000 мл/г [157]. Проведенные исследования сорбции An носят фрагментарный характер. Показано, что время установления кинетического равновесия для актинидов на Микотоне составляет 120-150 мин, а

максимальные значения K_d наблюдаются при рН 5 и достигают 10^3 мл/г и более. К сожалению, в литературе отсутствуют данные по влиянию размера частиц биосорбента на кинетику сорбции и возможных химических форм существования радионуклидов в исследованных растворах на эффективность сорбции, сведения по сорбции стронция, не рассмотрены процессы разделения радионуклидов в динамическом режиме и т.д.

Важной особенностью хитин- и хитозансодержащих материалов является то, что они практически не взаимодействуют со щелочными и щелочноземельными элементами [1, 7]. Однако вызывает сомнение, высказанное авторами [25, 151, 157] мнение, что присутствие солей этих металлов в очищаемых растворах, особенно в высоких концентрациях, например, 300-400 г/л, может не влиять на эффективность сорбции Микотона по отношению к ионам металлов, включая Аи. Очевидно, что с ростом концентрации солей происходит изменение физико-химических свойств раствора, которое может привести к появлению неблагоприятных стерических факторов для извлекаемых ионов, возникающих при сорбции из смешанного раствора и, как следствие, к снижению сорбционных характеристик.

Как показано в таблице А.1, помимо актинидов в состав ЖРО входят и РЗЭ, являющиеся продуктами деления U. Учитывая близость свойств этих элементов, следовало ожидать, что процессы взаимодействия, например, Eu^{3+} с хитинсодержащим сорбентом Микотон будут протекать аналогично Am^{3+} . Однако сведений о сорбции РЗЭ хитинсодержащими материалами грибного происхождения в литературе не обнаружено.

Микотон оказался перспективным сорбентом для очистки газовой фазы от радиоиода. Сравнение результатов исследований поглощения иода и иодистого этила различными материалами - ХМГК Микотоном, активированным углем и активированным углем, пропитанным $AgNO_3$, показало, что сорбционные свойства изменяются в следующем ряду: Микотон > активированный уголь с $AgNO_3$ > активированный уголь [158].

Для придания сорбционных свойств по отношению к щелочным и щелочноземельным металлам в ряде работ представлены методики получения композитных сорбентов селективных по отношению к Cs и Sr и результаты сорбционных испытаний по их извлечению. Исследования процессов сорбции Cs из водных растворов на биомассе грибов *Agaricus bisporus*, модифицированной гексацианоферратом калия и никеля (II), рассмотрены в работе [159]. Приготовление композитного сорбента для извлечения Cs на основе волокнистого ХМГК Микотон осуществляли по методике [27] путем нанесения гексацианоферрата калия и меди (II) на развитую поверхность волокон этого материала. Сорбент Микотон-Cs содержал 30 % модификатора (30 г модификатора на 100 г сорбента) [25, 157].

Получение Микотон-Sr проводили двукратной обработкой перманганатом калия или закреплением гидратированного оксида марганца на поверхности волокон с помощью растворимого в кислоте ВМХ, используемого в качестве связующего [157]. Первый метод обеспечивал введение 2 % модификатора, во втором случае это значение увеличивалось до 30 %. Однако низкое содержание неорганического вещества в первом случае, а также потери модификатора во втором случае, возникающие вследствие растворимости хитозана в водных

и солевых растворах, приводящей к вымыванию неорганической фазы из структуры сорбента, делают эти материалы низкоэффективными.

1.5.2. Сорбционные свойства хитозана ракообразных и продуктов его физической и химической модификации: влияние строения и структуры

Как следует из многочисленных литературных данных, хитозан является хорошим хелатирующим соединением для ионов металлов. По мнению авторов [3, 6, 7, 160], при его использовании в процессах связывания в качестве лигандов могут выступать –ОН и –О– группы остатков D-глюкозамина, а также две или более аминогрупп одной и той же цепи полимера. Свободные аминогруппы хитозана признаны гораздо более эффективными для образования комплексов по сравнению с ацетильными группами хитина [3, 6, 7].

Взаимодействие хитозана с ионами переходных металлов является одним из наиболее исследованных свойств этого полисахарида. Огромный материал по сорбции Cu^{2+} на хитозане, накопленный в течение многих лет, объясняется тем, что полученные результаты часто используются в качестве стандартных для испытания сорбентов и сорбционных процессов. Вследствие этого, в литературе имеется большое число сообщений, касающихся характеристик сорбционных систем хитозан- Cu^{2+} , включая значения сорбционных емкостей хитозана по отношению к Cu , которые в соответствии с их величинами, можно разделить следующим образом: более 500, 200-499, 100-199, 50-99, 10-49, и 0.5-9.9 мг $\text{Cu}/\text{г}$ сорбента [133, 161-172]. Анализ имеющихся данных позволил авторам сделать следующие выводы. Для большинства исследуемых биосорбентов практически невозможно добиться реализации полной обменной емкости. Кроме того, обнаруженный широкий разброс значений определяется различиями адсорбционных систем, начиная с метода получения полимерного сорбента, его строения, структуры и состава до условий проведения сорбционных экспериментов. Тем не менее, можно сказать, что величины максимальной сорбции в диапазоне от 5 до 500 мг $\text{Cu}/\text{г}$ относятся к хитозановым сорбентам, приготовленным в виде чешуек, интервал 60-1100 мг $\text{Cu}/\text{г}$ соответствует гранулированным материалам, а значения 170 мг $\text{Cu}/\text{г}$ и ниже характеризуют процессы сорбции с использованием мембран. При сравнении сорбционной способности хитозана с ионообменными смолами Dowex A-1 и Zerolit 225 было установлено [120], что при очистке жидких промышленных стоков с концентрацией Cu 10-100 мг/л извлечение на хитозане оказалось в 10 раз больше, чем при использовании любого из рассмотренных ионитов.

Проблемы, аналогичные описанным для Cu , встречаются при определении равновесных емкостей и других переходных металлов. Изменения pH среды, источника происхождения или модификация хитозана, его физическая форма (чешуйки, шарики, зерна и т.д.), концентрация металла и другие обеспечивают многообразие факторов, которые в

значительной степени меняют сорбционные характеристики Ni, Zn, Pb, Cr, Cd, Hg. Так, например, для мембран и хитозановых частиц значения емкости Hg^{2+} составляли 50 и 815 мг Hg/г соответственно [163, 174].

Исследования сорбции благородных металлов показали, что максимальные значения емкостей для Au (400-600 мг Au/г) найдены в результате его сорбции различными производными хитозана, при этом их величина зависела от типа производного и pH среды [175, 176]. В работе [177] приведены данные по взаимодействию хитозана с Au. В этом случае значение емкости не превышало 34 мг Au/г сорбента. Обнаруженные величины максимальной сорбции для Pt и Pd производными хитозана укладывались в интервал значений 290-390 мг Pt /г и 259-344 мг Pd /г [178, 179].

Литературные данные [180-182] по сорбции анионов переходных металлов позволили выявить те же закономерности, отмеченные выше для простых ионных форм металлов. Так, применение хитозана в виде сферических гранул для извлечения MoO_4^- позволило достигнуть величины максимальной сорбции 763 мг Mo/г по сравнению с 330 мг Mo/г, найденной для хлопьев.

Как было показано (таблица А.1), радионуклиды, составляющие основу долговременных загрязнений, являются представителями различных групп Периодической системы Д.И. Менделеева с широким спектром химических свойств. С этим связано представленное в литературе разнообразие подходов и использующихся сорбентов на основе хитозана для их извлечения из природных и технологических сред. Возможность применения хитозана в качестве сорбентов радионуклидов рассмотрена в работах [7, 183]. Авторами выявлены различия в поведении U при его сорбции хитином и хитозаном различного происхождения, представлены данные по сорбционной способности хитина и хитозана ракообразных по отношению к радионуклидам, являющимися продуктами деления U (таблица 1.7). Результаты исследования показали более высокие значения степеней извлечения U при использовании грибного хитина по сравнению с хитином ракообразных при pH 4 (60 и 20 % соответственно). Тем не менее, увеличить степень извлечения металла хитином ракообразных до 60 % оказалось возможным при повышении кислотности раствора до pH 8. Сравнение эффективности сорбции хитиновыми сорбентами различного происхождения и хитозана ракообразных показало, что последний является более эффективным сорбентом U, а значение степени извлечения при его сорбции в водных растворах при pH 5.5 достигало 97 %.

Аналогичная зависимость наблюдалась и для радионуклидов, являющихся продуктами деления U (таблица 1.7), за исключением ^{137}Cs и ^{125}Sb , которые практически не извлекались этими полимерами.

Таблица 1.7 – Степень извлечения радионуклидов при их сорбции хитином и хитозаном ракообразных и грибным хитином [7, 183].

| Радионуклидный состав | Концентрация радионуклида мКи/м ³ | рН среды | α, % (ракообразные) | |
|-----------------------|---|----------|---------------------|---------|
| | | | хитин | хитозан |
| ⁹⁵ Zr+Nb | 2.4 | 3.0 | 54.0 | 90.0 |
| ¹⁰⁶ Ru | 23.0 | | 22.0 | 43.0 |
| ¹³⁷ Cs | 3.0 | | 2.0 | 1.0 |
| ¹⁴⁴ Ce | 0.5 | | <1 | 71.0 |
| ¹²⁵ Sb | 1.0 | | <1 | <1 |
| ¹⁵²⁺¹⁵⁴ Eu | 1.76 | 6.0 | 9.0 | 45.0 |
| ¹⁷⁰ Tm | | | 5.0 | 38.0 |
| ¹⁶⁰ Tb | | | 4.0 | 43.0 |
| | г/л | 5.5 | | |
| ²³³ U | 0.084 | | - | 94.3 |

Количество публикаций, касающихся взаимодействия радионуклидов с хитозановыми материалами в виде чешуек или хлопьев, ограничено немногочисленными публикациями. Это, по-видимому, связано с тем, что использование хитозана в такой физической форме может приводить как к увеличению времени достижения сорбционного равновесия, так и снижению эффективности извлечения металлов вследствие низкой доступности активных центров. Действительно, как следует из работ [50, 184, 185], при использовании хитозана в такой физической форме кинетическое равновесие в нитратных растворах U устанавливается в течение 1000 мин. (~ 17 ч), а в сульфатных за 3000 мин. (50 ч). По сведениям различных авторов, значения сорбционной емкости составляли 350 [186], 450 [187], 200-320 мг UO₂²⁺/г [185]. Обнаруженный разброс величин объяснялся особенностями условий проведения экспериментов, в частности отличиями химических состояний иона металла в растворах при различных значениях рН (рН 5 - (UO₂)₃(OH)₅⁺, (UO₂)₂(OH)₂²⁺, (UO₂)₂(OH)⁺ [186], рН 6 - (UO₂)₃(OH)₅⁺, (UO₂)₄(OH)₇⁺ [187], рН 6.4-6.6 - (UO₂)₃(OH)₅⁺ [186]). Помимо этого, были выявлены различия в сорбционном поведении U в средах различного химического состава. Обнаружено, что увеличение [SO₄²⁻] приводило к значительному снижению эффективности сорбции UO₂²⁺ хитозаном в отличие от нитратных растворов. Так при концентрации Na₂SO₄ в растворе 0.06 М сорбция металла в состоянии равновесия составляла 50 % от величины полной обменной емкости, полученной в чистой воде [50]. Однако результат противоречит данным,

представленным в работах [188-189], согласно которым присутствие $[\text{SO}_4^{2-}]$ не влияло на связывание UO_2^{2+} .

Сравнение сорбционных характеристик образцов хитина и хитозана из панциря атлантического криля, полученных при их взаимодействии с U, проведено в работах [190, 191]. Показано, что при сорбции UO_2^{2+} рассмотренными материалами значения K_d оказались примерно одинаковыми, в то время как величины сорбционной емкости значительно различались. Так, в водных растворах с pH 5.0 коэффициенты распределения составляли 4500-5000 мл/г, а величины предельной емкости достигали 95.2 и 170 мг/г для хитина и хитозана соответственно. По данным [190, 191] присутствие сульфата и нитрата натрия вплоть до их концентрации в растворе 1 М, не оказывало существенного влияния на величину сорбции UO_2^{2+} . Максимальная эффективность сорбции уранил-ионов хитозаном достигается в области pH 3-5. Проведение процесса при pH 3.5-4 позволяет добиться степени извлечения металла 95 % и более даже в присутствии мешающего иона Fe^{2+} .

Основным отличием хитина и хитозана от большинства хелатирующих сорбентов является то, что они проявляют высокую стойкость к воздействию щелочей. Это открывает возможность их применения для утилизации радиоактивных отходов, представляющих в химическом отношении сильнощелочные водные среды. Обращение с таким типом отходов требует предварительного выделения ТУЭ. Процессы с применением для этих целей ионообменных смол и неорганических ионообменников, как правило, характеризуются низкими значениями K_d извлекаемых элементов. Возможность сорбционного выделения Np и Pu чешуйками хитина и хитозана из щелочных растворов, содержащих комплексообразователи (оксалаты) и значительные количества NaNO_3 (до 5 М), исследована в работах [193, 194]. Коэффициенты распределения для Pu^{4+} и NpO_2^+ в интервале концентраций NaOH 1-4 М имели высокие значения и составляли $(3-6) \cdot 10^3$ и $(0.6-4) \cdot 10^3$ мл/г соответственно.

Сведения по сорбции Pu, Am и Cm из водных растворов представлены в литературе немногочисленными данными [191, 195, 196]. В работах [191,195] показано, что чешуйки хитина и хитозана эффективно извлекают ионы Am^{3+} , Cm^{3+} и Pu^{4+} при pH 6.5. Обнаруженные значения K_d для каждого типа сорбента имели несущественные отличия и возрастали в ряду $\text{Pu}^{4+} < \text{Cm}^{3+} < \text{Am}^{3+}$. Достаточно сильное сорбционное взаимодействие Am^{3+} и Pu^{4+} с хитозаном было установлено авторами [196]. Сравнение эффективности проводили по значениям коэффициентов очистки ($K_{\text{оч}}$), т.е. по отношению исходной и конечной концентраций радионуклида в растворе до и после сорбции. Как оказалось, максимальные значения $K_{\text{оч}}$ 30 и 14 для Am^{3+} и Pu^{4+} соответствуют интервалу pH 11-12.5 при времени контакта раствора с лиофильно высушенным нитратом хитозана 2-3 ч. Сорбцию в этом диапазоне pH авторы

связывают с образованием $\text{Am}(\text{OH})^+$, $\text{Am}(\text{OH})_3^0$ и $\text{Pu}(\text{OH})_4^0$ с преобладанием нейтральных химических форм. Увеличение pH раствора выше 12.5 приводило к возникновению отрицательно заряженных анионов $\text{Am}(\text{OH})_4^-$ и $\text{Pu}(\text{OH})_4^-$ и снижению взаимодействия за счет электростатического отталкивания между спиртовыми группами хитозана и анионными формами радионуклидов. Большое влияние на взаимодействие Am^{3+} и Pu^{4+} с хитозаном оказывало присутствие CO_3^{2-} в растворе. В щелочной области даже небольшое увеличение концентрации CO_3^{2-} ионов может вызывать появление карбонатных комплексов обоих радионуклидов, снижающих их сорбцию на хитозане. Проведенные исследования позволили авторам высказать предположение, что причинами взаимодействия Am^{3+} и Pu^{4+} с хитозаном являются не только электростатические явления, но и так же как в случае с U, Cu, Ag и др. элементами, образование комплексов с аминогруппами. В отличие от актинидов для Eu^{3+} , рассматриваемого в качестве аналога Am^{3+} , сорбция на хитозане приписывалась не только присутствию в составе полимера азота аминогруппы, но и кислороду карбонильной группы, а также макромолекулярным стерическим эффектам [197].

Ранее упоминалось, что щелочноземельные элементы практически не сорбируются хитином и хитозаном. Однако в литературе [198] есть сведения о связывании ^{85}Sr чешуйками хитозана в карбонатных растворах в сильнощелочных средах (pH 12.5). Показано, что ион стронция взаимодействует с полимером в форме SrCO_3^0 , при этом реализация процесса требует большого избытка хитозана в соответствующей физической форме, обеспечивающей доступность активных центров и отсутствия предварительного контакта полимера с CO_3^{2-} .

Как следует из вышесказанного, для того, чтобы улучшить сорбционные характеристики, например, увеличить поверхность, изменить структуру и химический состав, хитозан необходимо дополнительно модифицировать. Хитозан может быть нанесен на поверхность других сорбентов: активированного угля, цеолитов, квасцов, силикагелей, пористого стекла, волокон и нитей. Такие сорбенты требуют меньшего количества хитозана и обладают более развитой сорбционной поверхностью [199-205]. Сорбционная емкость при сорбции UO_2^{2+} и Th^{4+} из радиоактивных отходов шариками композитного сорбента на основе клиноптилолита покрытого хитозаном, сшитым эпихлоргидрином [206] достигала значений 408.6 и 328.3 мг/г для UO_2^{2+} и Th^{4+} соответственно. Использование материала на основе угля, покрытого хитозаном, для извлечения Cs^+ , Co^{2+} и Eu^{3+} из водных растворов с pH 4-4.5 позволила выявить ряд селективности этих элементов. Показано, что эффективность сорбции возрастает в ряду $\text{Cs} < \text{Co} < \text{Eu}$ [207].

Обычно хитозановые сорбенты получают в виде порошков различной степени

дисперсности [199], гелей [210-215], смол [216, 217-219], губок [219], пористых пластин и мембран [220, 221]. Снижение кристалличности полимера при изменении физической формы является одной из причин увеличения сорбционной емкости. Наиболее явно эта тенденция прослеживалась при сорбции хитин- и хитозансодержащими материалами ионов Cu^{2+} [222, 223]. В отличие от ионов Cu^{2+} влияние СК на сорбционную емкость хитозана в виде губок, хлопьев и порошка по отношению к UO_2^{2+} было незначительным. Снижение СК с 55 до 11 % приводило к уменьшению эффективности сорбции этого элемента всего в 1.3 раза [184, 185].

Большинство представленных в литературе исследований [224-227] демонстрирует, что снижение среднего диаметра частицы увеличивает адсорбционную емкость. Однако хитозановые сорбенты, выполненные в виде чешуек и порошков, имеют не только низкую удельную поверхность, но и пористость. В отличие от чешуек порошки хитозана обладают более высокой сорбционной емкостью. Тем не менее, при их применении для достижения кинетического равновесия может потребоваться длительное время вплоть до нескольких суток [226]. Кроме того, тонкодисперсные порошки слеживаются, а сорбция крупнодисперсными материалами протекает с низкой скоростью вследствие диффузионных затруднений. Влияние дисперсности порошкообразного хитозана на сорбцию UO_2^{2+} [226] показало, что увеличение размера частиц от 125 до 500 мкм приводило к снижению степени извлечения элемента на 30 % и значения емкости с 251 до 142 мг/г при времени контакта сорбента с раствором не менее суток.

На основании имеющегося экспериментального материала многие исследователи склоняются к мнению, что наиболее эффективными могут оказаться сшитые хитозановые сорбенты, приготовленные в виде сфер с большой удельной поверхностью частиц и высокой пористостью. Получение сшитых сорбентов из хитозана снижает растворимость полимера в кислых средах и улучшает его механическую прочность, расширяет области его применения, например, в качестве смолы для ионообменной хроматографии [228] с последующей возможностью проведения регенерации после сорбции.

Методы изготовления сферических гранул весьма разнообразны и включают распылительное высушивание низковязких растворов полимера, гранулирование под давлением порошкообразного полимера, содержащего пластификатор, формирование сферических микрокапель из раствора полимера путём его эмульгирования в подходящей дисперсионной среде, осаждение полимера в виде относительно крупных капель из вязкого раствора. Гранулирование позволяет получать хитозановые сорбенты с заданным распределением частиц по размерам, повышенной величиной удельной поверхности, а, кроме того, формование гранул легко совместить с получением композитов хитозана с другими сорбентами.

Для улучшения сорбционной способности используют различные способы химического и структурно-химического модифицирования. Структурно-химическая модификация хитозана может происходить уже на стадии его получения в результате дезацетилирования хитина: неравномерность удаления ацетильных групп нарушает плотность упаковки полисахаридных цепей и улучшает доступность функциональных групп полимера [229]. Кроме того, СД является основным фактором, оказывающим воздействие на процессы связывания хитозана с ионами металлов, поскольку она влияет на количество аминогрупп на поверхности полимера и, следовательно, на его емкость и механизм комплексообразования [133].

Помимо этого, структурно-химическое модифицирование полимера можно осуществлять различными сшивающими агентами, среди которых наиболее широко используются ГА, эпихлоргидрин, диглицидиловый эфир этиленгликоля, иминодиуксусная кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота, диэтилендиаминпентауксусная кислота [228, 230-237]. Очевидно, что сорбционная емкость сорбента будет зависеть от степени сшивки хитозана. Поскольку сшивка происходит преимущественно по аминогруппам, то сорбционная емкость полимера будет снижаться вследствие того, что в процесс хелатообразования вовлечены в основном свободные аминогруппы. Влияние сшивки на адсорбционные свойства хитозанового сорбента, приготовленного в виде сфер, рассмотрено в работах [133, 238, 239].

Токсичность сшивающих реагентов является причиной поиска безреагентных методов сшивки хитозана. Авторами [240-245] рассмотрена возможность получения сшитых гамма-излучением химически модифицированных некоторых производных хитина и хитозана и исследована их сорбционная способность по отношению к Cd^{2+} , Cr^{3+} и Cu^{2+} . К сожалению, в силу различий в условиях экспериментов провести сопоставление сорбционных характеристик не представляется возможным. Тем не менее, как следует из работы [243], сшитый облучением карбоксиметилхитозан эффективно работает в широком интервале pH (3-8), регенерируется 1н раствором NaOH, и не изменяет своих сорбционных характеристик при проведении 10-кратного цикла сорбция-десорбция.

Сравнительная оценка сорбционной способности радиационносшитых хитозанов и сшитых хитозанов, подвергшихся гидролизу, по отношению к ^{137}Cs , $^{85,89}\text{Sr}$, ^{152}Eu , ^{241}Am , ^{234}Th и ^{233}U [246] позволила установить для обоих типов сорбентов следующий ряд изменения сорбционной емкости: $\text{UO}_2^{2+} > \text{Th}^{4+} > \text{Cs}^+ > \text{Eu}^{3+} > \text{Am}^{3+} > \text{Sr}^{2+}$. Однако, несмотря на то, что значения сорбционной емкости, полученные на сшитом хитозане, подвергшемся гидролизу, оказались выше, чем у радиационносшитого, последний материал, обладал более высокой селективностью практически ко всем исследуемым радионуклидам.

Одним из вариантов повышения адсорбционной емкости является модифицирование сшитых форм сорбента введением первичных, вторичных, третичных аминогрупп [247]. Для

придания селективности в сорбент могут быть также введены дополнительные хелатирующие группировки: карбоксильные, сульфатные, фосфатные и другие кислотные группы. Модифицирование карбоксиалкильными группами хитозана и изготовление на его основе сорбентов приводит к увеличению как ёмкости, так и селективности сорбции различных ионов металлов. Использование в качестве заместителей карбоксиалкильных групп обеспечивает одновременно увеличение ёмкости за счёт образования структуры ионообменной смолы и селективности за счёт возможности формирования хелатных циклов [248-250].

Сорбционная способность некоторых физических форм хитозана, сшитых различными реагентами, для извлечения UO_2^{2+} из водных растворов, в том числе и морской воды, исследована в работах [251-255]. Показано, что ёмкость геля хитозана, сшитого эпихлоргидрином, в кислых растворах ($pH < 2.5$) составляла 49.05 мг UO_2^{2+} /г, при этом экспериментально найденная величина оказалась близкой к значению полной статической обменной ёмкости (ПСОЕ), вычисленной по уравнению Ленгмюра (52.63 мг UO_2^{2+} /г) [252]. Однако, по мнению авторов, найденная величина, а также кинетические данные (время установления сорбционного равновесия 1.5-2 ч) являются недостаточными для масштабного применения полученного сорбента. В отличие от геля хитозана, сшитого эпихлоргидрином, гидрогель хитозана, сшитый поливиниловым спиртом, оказался более эффективным. Ёмкость по UO_2^{2+} достигает величины 156 мг UO_2^{2+} /г при таком же времени установления кинетического равновесия [253].

Исследование сорбции UO_2^{2+} в колоночном режиме хитозаном, модифицированным соединениями, содержащими комплексообразующие группировки (катехол, иминодиуксусная, иминодиметилфосфоновая, фениларсоновая кислоты, серин) [254, 255] позволило авторам высказать предположение о направленном протекании реакций и характере образующихся хелатных комплексов. Испытания хитозанового сорбента, сшитого серином, несмотря на небольшую ёмкость (69 мг UO_2^{2+} /г), продемонстрировала возможность его применения для концентрирования U из природных вод с высокой степенью извлечения, которая достигала значений 97.1 и 93.0 % для артезианской и морской воды соответственно.

Исследование модифицированным хитозаном сорбции около 50 элементов, включая U и РЗЭ [256-258], показало, что введение в состав, например, 3,4-дигидробензойной кислоты, позволяет достигать при pH 5-6 максимальных коэффициентов распределения для РЗЭ. Уран связывается этим производным хитозана в широком интервале pH раствора от 3 до 9, а значение ёмкости достигает величины 330 мг UO_2^{2+} /г.

При сопоставлении эффективности сорбции An и переходных металлов различными производными хитозана [259, 260] было показано, что включение хитозана в

полиакриламидный гидрогель обеспечивает более высокие значения сорбции U, Th и Pb по сравнению с чистым полимером. Сорбционная способность всех исследованных ионов зависела от величины эффективных ионных радиусов этих элементов и выражалась следующей зависимостью: $\text{Th}^{4+} > \text{Pb}^{2+} > \text{UO}_2^{2+}$. В [260] показана возможность разделения Hg^{2+} и UO_2^{2+} уже при $\text{pH} < 2$. Этот факт объяснялся тем, что в кислой среде в отличие от UO_2^{2+} сорбция Hg^{2+} протекает по ионообменному механизму. Тем не менее, определенные значения емкости оказались близкими по величине и составляли 400 и 404 мг/г для Hg^{2+} и UO_2^{2+} соответственно.

Известно, что ЭДТА и ДТПА являются сильными комплексообразователями по отношению к U, ТУЭ, РЗЭ, а также d-элементам, поэтому модификация хитозана этими соединениями может оказаться весьма эффективной для их извлечения. В [261] при исследовании взаимодействия аналогов ТУЭ MoO_2^{2+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} с хитозаном, модифицированным ЭДТА и ДТПА были установлены максимальные значения K_d 10^5 мл/г, достигнутые при $\text{pH}=1$.

Комплекс хитозан и бензоилтиомочевин был использован в качестве сорбента для извлечения радиоактивных элементов ^{60}Co и $^{152+154}\text{Eu}$ из водных растворов. Обнаруженные значения предельной емкости имели невысокие значения и составляли 29.4 и 34.54 мг/г для Co^{2+} и Eu^{3+} соответственно [262, 263].

Анализ литературы показал, что введение фосфатной группы в структуру хитозана приводит к усилению сорбционных свойств по отношению к целому ряду элементов, включая РЗЭ и ТУЭ [264-268]. Согласно [266], значения ПСОЕ, обнаруженные для хитин- и хитозанфосфатов, достигали 240 мг UO_2^{2+} /г, при этом сорбция U протекала очень быстро в течение первых 10 мин и зависил от pH среды, температуры, радиуса гранул, концентрации конкурирующих ионов. При рассмотрении фосфорилированных производных хитозана как перспективных сорбентов для извлечения урана из морской воды особое внимание уделялось влиянию присутствия CO_3^{2-} ионов на процессы сорбции [266, 267]. Как оказалось, небольшое количество ($[\text{CO}_3^{2-}] < 0.3$ ммоль/л) не снижает эффективность сорбции. При увеличении концентрации от 0.5 до 3 ммоль/л емкость падает с 40 до 0.01 мг/г.

Повышенная сорбционная способность по отношению к U обнаружена и у хитозана, модифицированного триполифосфатом [268]. Использование сорбента в виде сферических гранул позволило получить высокие значения емкости, которая составила 236.9 мг UO_2^{2+} /г. На основании полученных данных авторами сделан вывод, что адсорбция U происходит главным образом за счет взаимодействия с фосфатными группами. Близкое по величине значение

сорбционной емкости хитозана, модифицированного триполифосфатом, получено и для ионов Cu.

Среди перспективных фосфорилирующих агентов авторы работы [267] выделяют ПФ. Модификация хитозана этим соединением обеспечивает увеличение емкости материала по отношению к Cu^{2+} , Pb^{2+} и Fe^{3+} по сравнению с исходным полимером. Такое производное может адсорбировать 71 % Cu^{2+} из растворов с концентрацией 100 ppm при pH 5 в течение 2-х часов, по сравнению с 54 % на хитозане в идентичных условиях.

Взаимодействие Eu^{3+} , являющимся типичным РЗЭ, а также аналогом трехвалентных ТУЭ с ПФ, рассмотрено в работе [269]. Гидрогели, модифицированные полифосфатными группами, показали повышенную эффективность сорбции по отношению к палладию и платине. Сорбционная емкость ПСОЕ при pH=2 составила 190 и 235 мг/г соответственно [270].

1.6 Механизмы сорбции ионов металлов хитин- и хитозансодержащими сорбентами

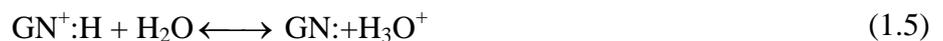
Анализ результатов, представленных в литературе, показывает, что в настоящее время не существует единого мнения о механизме взаимодействия хитина и хитозана с ионами металлов. Отсутствие действующей модели затрудняет математическое описание процесса и предсказание сорбционных свойств этих полимеров, особенно после проведения их модификации. Как следует из предыдущего раздела, эффективность сорбции хитином и хитозаном с ионами металлов зависит от многих факторов. К числу основных относятся: химический состав раствора (pH среды, присутствие сопутствующих примесей, содержание солей, химическое состояние ионов металлов в растворе и др.), селективность сорбента к ионам металлов, длина полимерной цепи, количество ацетильных групп, особенности химического строения, морфологической и надмолекулярной структуры, физическая форма сорбента. Таким образом, механизм сорбции ионов металлов этими полимерами является многофакторной системой и широкий спектр мнений, высказанный различными авторами, по-видимому, имеет право на существование.

Хорошо известно, что в структуру хитина и хитозана входят разные функциональные группы, которые обеспечивают им несколько механизмов сорбции: комплексообразование, ионный обмен и поверхностную адсорбцию. При объяснении причин связывания ионов металлов этими полимерами центральная роль отводится атому азота первичной аминогруппы со свободной парой электронов, обеспечивающему хитину и хитозану высокую сорбционную емкость и избирательность. Среди предлагаемых механизмов основным считается хелатное комплексообразование, обусловленное высокой электронодонорной способностью атомов азота и кислорода. В этом случае образование хелатов приписывается возникновению связи между ионом металла и азотом аминогруппы, которая в дальнейшем усиливается взаимодействием с

гидроксильными и другими функциональными группами [271]. Кроме того, существует представление о протекании процессов сорбции, в которых сначала происходит протонирование первичных аминогрупп полимеров, а затем реализуется замещение протонов на ионы металлов [272].

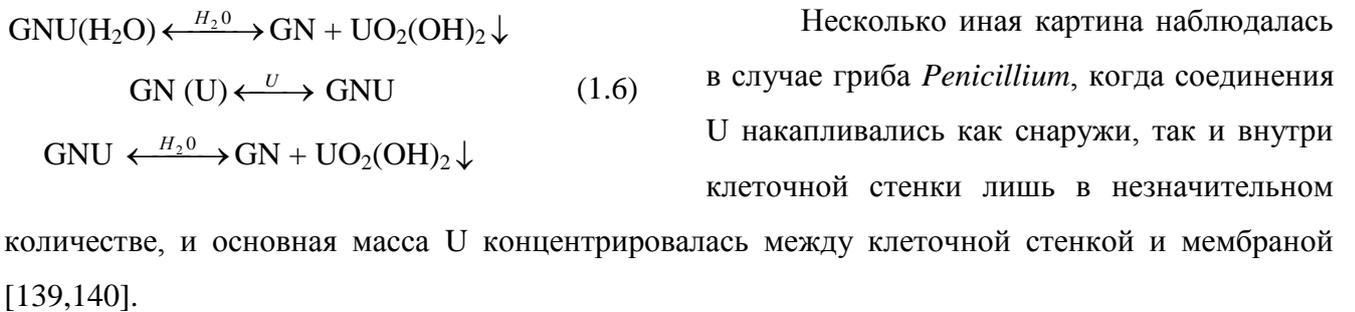
Как следует из литературы [6, 19, 145], хитинсодержащие комплексы грибов обладают более широкими сорбционными возможностями по отношению к ионам переходных металлов, чем хитин и хитозан ракообразных. Однако причины этого явления до настоящего времени мало изучены. Основные представления о механизмах сорбции хитином и его производными формулировались на основании результатов исследований с использованием относительно чистых препаратов, полученных из ракообразных. В отличие от них, материалы, выделенные из клеточных стенок грибов, включали глюканы, глюкан-протеины, меланины и другие компоненты (раздел 1.1), участие которых в сорбционном процессе необходимо учитывать [19, 145, 273]. Помимо этого, серьезные различия наблюдаются и в надмолекулярной структуре полимеров из грибов и ракообразных. Наиболее детально механизмы биосорбции компонентами грибной клеточной стенки изучены на примере взаимодействия гриба *Rhysopus arrhisus* с U в работах [136-138]. Авторами установлено, что значение емкости по U на *Rhysopus arrhisus* достигало 180 мг/г, в то время как экспериментально определенная величина емкости хитина, полученная в тех же условиях (рН=4), не превышала 6 мг/г. На основании этого был сделан вывод, что поглощение U по механизму биосорбции является сложным процессом, для объяснения которого была предложена трехстадийная модель. В процессе **A** происходит формирование комплекса между уранил-ионом и азотом аминогруппы хитиновых микрофибрилл клеточной стенки *Rhysopus arrhisus*. На стадии **B** осуществляется дополнительная адсорбция U на нуклеофильных центрах, а процесс **C** включает осаждение продуктов гидролиза U. Показано, что стадия **A** вносит меньший вклад в сорбционную равновесную емкость мицелия (6 мг/г), основную роль играют процессы **B** и **C**. Тем не менее, все три стадии взаимосвязаны и важны: комплексообразование U с хитином (стадия **A**) способствует процессу **B** и вызывает протекание процесса **C** [137]. С другой стороны, накопление адсорбированного U на стадии **B** оказывало воздействие на процесс **C**.

В водных растворах, по мнению авторов работ [137, 138], мономерное звено хитина (GN) диссоциирует следующим образом (уравнение 1.5):



В результате образовавшиеся ионы гидроксония H_3O^+ начинают конкурировать с ионами U за свободные электронные пары атомов азота аминогрупп, при этом снижение рН приводит к возрастанию концентрации H_3O^+ и усиливает конкуренцию за активные сорбционные центры хитина. Вследствие этого количество атомов азота, координирующих U, снижается, и

эффективность сорбции имеет невысокое значение. Образовавшийся при этом U-хитиновый комплекс начинает функционировать как нуклеофильный сорбционный центр. Процесс В гипотетического механизма биосорбции U включает сорбцию дополнительного количества U на хитиновом каркасе в области, прилегающей к хитиновому азоту. Протекание процесса С в значительной степени зависит от рН среды. На этой стадии происходит гидролиз U-хитинового комплекса и осаждение его продуктов на клеточной стенке. В результате высвободившийся азот может снова принимать участие в процессе комплексообразования до тех пор, пока продукты гидролиза, накопившиеся в клеточной стенке, не начнут подавлять процесс взаимодействия [136-138]. Концентрирование U по всей толщине клеточной стенки гриба было подтверждено методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Представляя U-хитиновый комплекс в виде GNU, процесс С можно записать следующим образом (1.6) [137]:



В сравнении с хитином хитозан обладает более высокой селективностью и сорбционной емкостью, что объясняется его значительной гидрофильностью за счет большого числа гидроксильных групп, высокой концентрации активных аминогрупп и большей гибкостью полимерных цепей [272]. К основным характеристикам хитозана относится pK_a , зависящая от рН среды и характеризующая кислотность (основность) его аминогрупп. Значения pK_a , известные для хитозана, составляют 5.8-6.3 при минимальном протонировании равном 0.5 и указывают на относительно слабые основные свойства этого полимера [3]. В кислой среде ($pH < 5$), когда большая часть аминогрупп хитозана протонирована, он находится в солевой форме, а при $pH > 7$ – в нейтральной форме полиоснования. Вследствие этого, рН среды будет определять механизм сорбции, способность хитозана образовывать комплексы, а также стабильность этих комплексов. При этом в кислой среде предпочтительнее взаимодействие хитозана с анионами металлов по ионообменному механизму, а в нейтральной связывание металлов происходит по механизму комплексообразования.

Хорошо известно, что сорбция переходных металлов, в первую очередь, зависит от координации с аминогруппами и может быть представлена уравнением (1.7):



В области $pH < 7$ происходит протонирование аминогрупп хитозана (1.8):



Поскольку константа равновесия при протонировании составляет 6.3-7.2 [274], то более 90 % аминогрупп являются протонированными при $pH=5$ и только 20 % при $pH 6.9$. Отсюда следует, что протекание процессов адсорбции определяется конкуренцией между реакциями 1.7 и 1.8.

Связывание ионов металлов по хелатному механизму с образованием комплекса хитозан-металл представлено в работах [133, 275-277]. Предложена мостиковая модель, согласно которой во взаимодействии с металлом участвуют две или более аминогрупп (рисунок 1.6).

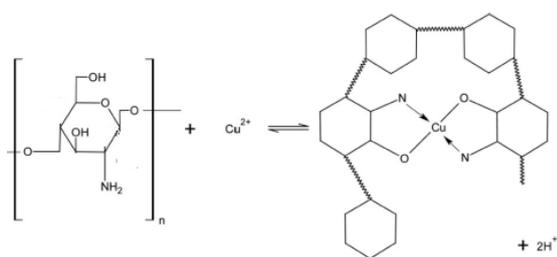


Рисунок 1.6. Образование хелатного комплекса хитозана с ионами меди через аминогруппы [133]

По данным работы [278] именно аминогруппы полисахаридов являются основными связывающими центрами для ионов переходных металлов. При этом электроны атомов азота, присутствующие в амино- и N-ацетиламидных группах, в том числе, возможно, и разных полимерных цепей образуют с ними координационные связи. Помимо атомов азота в координацию могут быть вовлечены и некоторые гидроксильные группы [279-281]. В то же время, модель взаимодействия, предложенная в работах [277, 282], включала только связи металла с аминогруппами. Проведенные исследования [277] показали образование незаряженного комплекса следующего состава $[Cu NH_2(OH)_2]^0$. Иное мнение высказано авторами [281], которые предположили, что структурно комплекс состоит из связей с одной гидроксильной группой и двумя молекулами воды (рисунок 1.7).

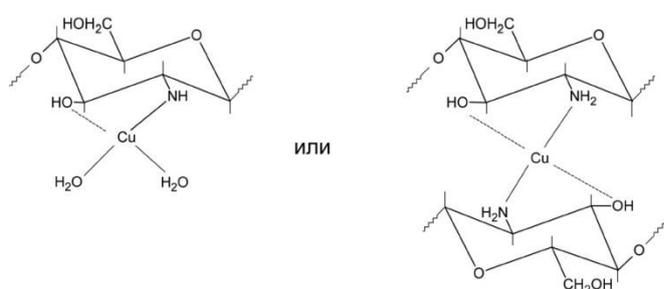
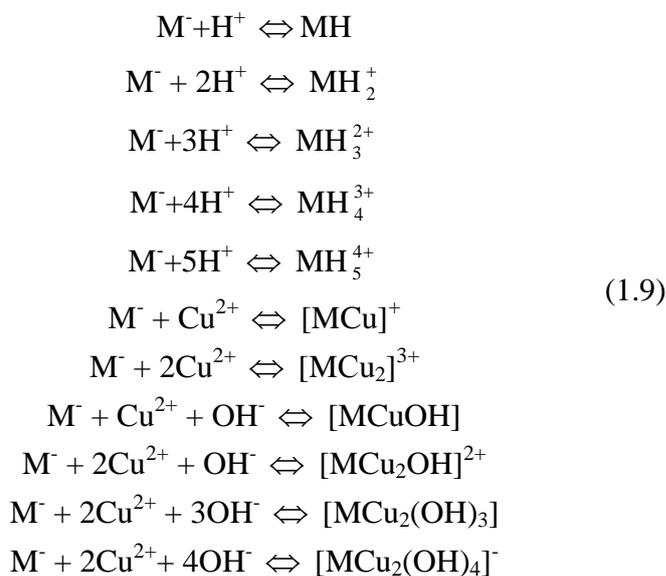


Рисунок 1.7. Образование хелатного комплекса хитозана с медью, связанной с одним гидроксил ионом и двумя молекулами воды [133, 281]

Для установления структуры комплекса хитозана с Cu в работе [283] использовали метод электронного парамагнитного резонанса. В результате была предложена мостиковая модель, согласно которой образуется комплекс плоской структуры с четырьмя атомами азота внешних и внутривитозановых цепей в качестве лигандов иона металла. В [284], методом масс-спектрометрии показано, что Cu координирует с $C(1)$ -алкоксидом через

гидроксильные группы [279-281]. В то же время, модель взаимодействия, предложенная в работах [277, 282], включала только связи металла с аминогруппами. Проведенные исследования [277] показали образование незаряженного комплекса следующего состава $[Cu NH_2(OH)_2]^0$. Иное мнение высказано авторами [281], которые предположили, что структурно комплекс состоит из связей с одной гидроксильной группой и двумя молекулами воды (рисунок 1.7).

четыре атома азота аминогрупп хитозанового тетрасахарида и анионом. Равновесие между хитозановым тетрасахаридом и Cu можно представить следующей системой уравнений (1.9), где M молекула полисахарида:



Помимо этого, в работе [275] высказано предположение о возможности существования двух различных комплексов Cu в зависимости от pH среды. Наиболее стабильным в диапазоне pH 5 – 5.8 является комплекс состава $([Cu(-NH_2)]^{2+}, 2OH^-, H_2O)$, а при pH свыше 5.8 – $([Cu(-NH_2)_2]^{2+}, 2OH^-)$.

Рассматривая механизм взаимодействия хитозана с Cu^{2+} , авторы [285] показали, что связывание

ионов металла с протонированными аминогруппами осуществляется не только по хелатному механизму, но и путем обмена между ионами H и Cu (уравнение 1.10):



Ионный обмен в качестве основного механизма взаимодействия различных ионов металлов с хитозаном указывается и в работе [272]. Исследования проводили в азотнокислых и солянокислых растворах. Показано, что в NH_4NO_3 ионы металлов с валентностью I – V (Ag, Ni, Cu, Cd, Al, Fe, In, V) адсорбируются на протонированном хитозане по механизму катионного обмена. В солянокислых средах для Pd и Pt, существующих в виде $PdCl_4^{2-}$ и $PtCl_6^{2-}$, реакция протекает по механизму анионного обмена. Аналогичные процессы наблюдали и для ванадия.

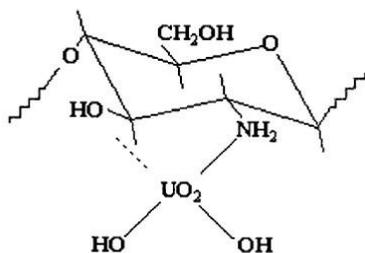


Рисунок 1.8. Структура комплекса хитозан- UO_2^{2+} [184]

Сведения о механизме сорбции An представлены немногочисленными работами [184, 267, 286, 287] и связаны с изучением сорбции U хитозаном и некоторыми его производными. Исследования показали, что связывание хитозана с UO_2^{2+} не является электростатическим. Процесс взаимодействия соответствует образованию нейтрального комплекса, в котором ион металла координирован с атомом азота аминогруппы. Данный комплекс формируется только в аморфных областях полимера [184]. Подобные механизмы насыщения аморфных областей аналогичных UO_2^{2+} наблюдали и для ионов Ag^+ . Поскольку в водных растворах при $pH > 2.5$ присутствуют в основном продукты гидролиза U, такие как

$(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, то вследствие возникающих стерических факторов, трудно предположить возможность комплексообразования аминогрупп хитозана с U, находящимся непосредственно в этой форме. По мнению авторов [184], обнаруженная электронейтральность комплекса свидетельствовала о присутствии в его составе гидроксильных групп. Структура комплекса хитозан- UO_2^{2+} представлена на рисунке 1.8. Как видно из рисунка 1.8, UO_2^{2+} окружен двумя гидроксильными группами и одной аминогруппой, а четвертый центр может быть занят либо молекулой воды, либо OH^- - группой у третьего атома углерода глюкозаминного кольца, как это имело место в работе [277] в случае меди.

1.7 Флокуляционные свойства хитозана

Хитозан является единственным катионным электролитом природного происхождения, который может взаимодействовать с загрязняющими органическими и неорганическими веществами противоположного заряда. Применение его для очистки воды позволило значительно уменьшить ее мутность, а также химическую и биологическую потребность в кислороде. Высокая флокуляционная способность хитозана показана по отношению к микроскопическим и макроскопическим водорослям, а также при водоподготовке. В результате обработанная хитозаном вода по химическим и микробиологическим показателям становится пригодна для употребления человеком. Тот факт, что хитозан является безвредным соединением, выгодно выделяет его из других химических очистителей – солей алюминия, железа, которые отрицательно воздействуют на здоровье потребителей [3].

Флокуляционные свойства хитозана определяются особенностями его химической структуры. Наличие в ней аминогрупп позволяет хитозану растворяться в водных растворах кислот и образовывать объемные осадки в щелочной области pH. Исследования флокуляционных свойств хитозана и его модификаций с акриламидом и полиакриламидом проведены в работах [246, 288-294]. Показано, что сополимер акриламида с хитозаном обладает лучшими флокуляционными свойствами, чем хитозан и полиакриламид в отдельности [246]. В тоже время при очистке коллоидных суспензий порошков каолина, SiO_2 и бентонита использование хитозана оказалось более эффективным по сравнению с полиакриламидом и хитозаном с привитым полиакриламидом [291]. Исследование влияния степени прививки на свойства флокулянта позволило установить, что сначала с ростом степени прививки флокуляционный эффект усиливается, а затем понижается [292].

Возможность получения и применения карбоксиметилхитозана в качестве флокулянта рассмотрена авторами [293, 294]. В работе [293] карбоксиметилхитозан был использован для снижения химического потребления кислорода водных стоков печатного цеха. Установлено, что на эффективность флокуляции большое влияние оказывает pH растворов. Применение

карбоксиметилхитозана совместно с бентонитом показало наибольшую эффективность. Добавление комплексного флокулянта в количестве 2.5-3.1 г/л при pH 5 позволяло снизить химическое потребление кислорода более чем на 80 % [293]. Авторы [294] использовали карбоксиметилхитозан для очистки жидких отходов, содержащих 40.15 мг/л Cd(II) и 15.62 мг/л Cr(VI). Результаты исследования показали, что наибольшая эффективность удаления ионов этих металлов достигается при pH 8.5 и 5.0 и концентрации флокулянта 140 и 120 мг/л для Cd(II) и Cr(VI) соответственно. Соблюдение этих условий позволяет удалять из раствора до 99.7 % Cd²⁺ и 94.4 % Cr(VI).

Анализ имеющейся литературы показал, что перспективность использования хитозана в качестве флокулянтов тяжелых металлов, по-видимому, может определяться следующими факторами:

- 1 при осаждении хитозана образуется объёмистый осадок с развитой поверхностью, позволяющий использовать для эффективного соосаждения небольшие количества биополимера;
- 2 наличие в структуре хитозана нескольких функциональных групп даёт возможность рассматривать его не только как флокулянт, но и как сорбент, обладающий хелатными свойствами [295];
- 3 хитозан представляет собой беззольный органический материал, обеспечивающий компактирование выделенных ионов металлов за счёт мокрого и сухого сжигания полимера.

К сожалению, сведения о флокуляционных свойствах хитозана для удаления ионов тяжелых металлов носят ограниченный характер. Данных о поведении радионуклидов в процессах флокуляции на хитозане в литературе не обнаружено.

1.8. Выводы по литературному обзору и постановка задачи исследований

Анализ литературы показал, что ухудшение экологической обстановки в районах крупных городов и промышленных центров обусловлен вредным влиянием антропогенных факторов, экологических катастроф, техногенных аварий, поэтому разработка технологий очистки объектов гидросферы, минимизации промышленных отходов и способов предотвращения их поступления в окружающую среду выдвигается сегодня на одно из важных мест. Радионуклиды входят в состав отходов предприятий ЯТЦ. Наиболее опасными и биологически значимыми считаются компоненты ядерного топлива (U, Pu), ТУЭ - Np, Am, Cm и др., их продукты деления, включая Cs, Sr, Ln, а также ⁶³Ni, ⁶⁰Co, ⁵⁴Mn, образующиеся в конструкционных материалах ядерных установок.

В настоящее время известны следующие методы извлечения и концентрирования радионуклидов: химическое осаждение, коагуляция/флокуляция, ионный обмен и жидкостная экстракция, цементация, комплексообразование, электрохимические и биологические операции,

адсорбция, выпаривание, фильтрация, мембранные процессы. Для выделения радиоактивных элементов из природных вод и техногенных растворов с низкой концентрацией наиболее перспективными считаются сорбционные методы с применением органических и неорганических сорбентов. К их преимуществам относят: возможность очистки до любых остаточных концентраций извлекаемого компонента, низкие энергетические затраты, отсутствие дорогостоящих реактивов, концентрирование извлекаемых веществ до степени, обеспечивающей возможность их утилизации; фракционирование отходов по элементам. Тем не менее, они имеют ряд существенных недостатков, среди которых основными считаются низкая степень компактирования отработанных сорбентов и образование большого количества вторичных отходов.

В отличие от классических сорбционных материалов химическое строение, природное происхождение, биосовместимость, отсутствие токсичности, высокие сорбционные свойства хитина и хитозана по отношению к ионам металлов позволяют назвать эти полисахариды высоко конкурентоспособными продуктами. По хелатирующей способности хитозан не уступает хорошо известным смолам Dowex A-1 и Zerolit 225 и в большинстве случаев является более эффективным сорбентом по сравнению с хитином и целлюлозой. Однако, как следует из литературы, хитинсодержащие комплексы грибов обладают более широкими сорбционными возможностями по отношению к ионам переходных металлов, чем хитин и хитозан ракообразных. К сожалению, причины этого явления до настоящего времени практически не изучены.

Большое внимание исследователей направлено на изучение хитозана. Такой интерес определяется в первую очередь уникальностью его химических свойств и структуры, которые обеспечивают ему широкое применение. Согласно литературным данным, переработкой растворов полимера можно получать сорбенты с заданной дисперсностью и формой частиц, а также материалы с высокой пористостью, удельной поверхностью. Хитозан может быть нанесен на поверхность других сорбентов: активированных углей, цеолитов, квасцов, силикагелей, пористых стекол, волокон и нитей. Физическое модифицирование позволяет дополнительно увеличить емкость получаемых сорбентов по отношению к ионам металлов.

С целью повышения сорбционной способности возможно проведение химического и структурно-химического модифицирования хитозана. Как правило, структурно-химическое модифицирование осуществляют сшивающими реагентами: ГА, эпихлоргидрином, диглицидиловым эфиром этиленгликоля и др. Предложен безреагентный способ сшивки хитозана гамма-излучением. Сшивка биополимера позволяет регулировать набухание сорбента и его надмолекулярную структуру. Такие материалы более стабильны в кислых средах, и их легче регенерировать после сорбции.

Анализ литературных данных показал, что более радикальным способом повышения сорбционной емкости и придания селективности сорбенту является введение в хитозан хелатирующих группировок: карбоксильных, сульфатных, фосфатных и других кислотных групп, а также дополнительных аминогрупп. Есть сведения, что введение фосфатной группы в структуру хитозана приводит к усилению сорбционных свойств по отношению к целому ряду элементов, включая РЗЭ и ТУЭ. Среди фосфорилирующих агентов в качестве перспективного соединения выделяют ПФ. Использование модификаций, включающих это соединение, обеспечивает увеличение емкости по отношению к Cu^{2+} , Pb^{2+} и Fe^{3+} по сравнению с хитозаном.

Таким образом, особенности строения и сорбционные свойства хитина, хитозана – это многогранная достаточно широко обсуждаемая тема. В настоящее время накоплен большой объем информации о сорбционных свойствах хитина, хитозана и его производных по отношению к переходным металлам; освещены вопросы, касающиеся влияния различных факторов на процесс сорбции, таких как строение, структура сорбента, внешние условия (рН, концентрация, ионная сила). Отмечено, что в большинстве случаев способность хитозана связывать ионы металлов выше, чем у хитина, за счет высокого содержания в хитозане NH_2 -групп, являющихся сорбционно-активными центрами, отсутствием влияния пространственных затруднений, вызываемых ацетильными группами в хитине. Авторами значительного количества работ предложены возможные механизмы взаимодействия биополимеров с металлами: комплексообразование, ионный обмен, а также осаждение или образование агрегатов соединений металлов на поверхности сорбента. Вместе с тем до настоящего времени отсутствует адекватная модель механизма сорбции хитином/хитозаном ионов металлов, что затрудняет математическое описание процесса и предсказание их сорбционных свойств, особенно после модификации.

С другой стороны, приходится говорить о противоречивом и предположительном характере имеющихся в литературе сведений, что обусловлено, в первую очередь, сложностью объектов исследования. Как следует из литературы, до сих пор не существует единого мнения о строении и структуре образующихся комплексов хитин/хитозан - металл, даже в отношении одного конкретного металла, например, Си, наиболее часто используемой в исследовательских работах. Можно сделать вывод, что теория и практика процессов создания и использования хитозановых сорбентов еще недостаточно развиты и требуют уточнения и оптимизации параметров.

Публикации, посвященные исследованию сорбции радионуклидов хитином и хитозаном, как правило, ограничены информацией по сорбции U и Th. Неисследованной областью остаются флокуляционные свойства хитозана по отношению к радионуклидам, находящихся в коллоидном и ионодисперсном состояниях. Мало изучены возможности получения и

использования функционализированных, а также композитных сорбентов на основе хитина и хитозана для извлечения радионуклидов. Кроме того, в рассмотренной литературе недостаточно полно представлены данные о механизмах взаимодействия и термодинамических характеристиках протекания процессов биосорбции радиоактивных элементов.

В соответствии с этим сформулированы следующие конкретные задачи, которые решены в настоящей работе:

- изучение сорбционных свойств хитин-меланин-глюканового комплекса (ХМГК) Микотон и его модификаций, выявление общих закономерностей в поведении радионуклидов в растворах различного химического состава;
- исследование процессов сорбционного взаимодействия структурно- и химически модифицированных хитозановых сорбентов с радионуклидами в растворах, установление влияния строения функциональных групп и структуры сорбентов на их сорбционные и термодинамические характеристики;
- изучение процессов соосаждения радионуклидов с меланином и хитозанами различной молекулярной массы - низко- и высокомолекулярными хитозанами (НМХ и ВМХ) в растворах;
- разработка регламентов процессов извлечения радионуклидов из природных и техногенных сред с использованием сорбционных материалов на основе ХМГК Микотон и хитозана.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика проведения сорбционных и осадительных экспериментов

Сорбцию радионуклидов сорбентами на основе хитин- и хитозансодержащих полимеров проводили в статических и динамических условиях. Концентрация ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{152}Eu , ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{54}Mn , ^{60}Co и ^{137}Cs в экспериментах составляла 10^{-7} моль/л и менее. В случае определения емкости сорбентов радионуклиды ^{233}U , ^{152}Eu , ^{90}Sr , ^{137}Cs применяли в качестве радиоактивных меток соответствующих весовых количеств природного ^{238}U и неактивных форм Eu, Sr и Cs. В связи с этим обозначения $^{233}\text{UO}_2^{2+}$, $^{152}\text{Eu}^{3+}$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{137}\text{Cs}^+$ относятся к меченым ионам, а не к ионам чистых радионуклидов. Диапазон концентраций весовых форм исследуемых элементов указан в соответствующих разделах.

Эксперименты по сорбции в статических условиях проводили путем непрерывного перемешивания навески сорбента с раствором заданной концентрации, содержащим радионуклиды в течение необходимого времени при постоянном контроле pH раствора. Соотношение V/m находилось в диапазоне 100-1000. Разделение сорбента и раствора осуществляли центрифугированием. Для удаления следов раствора сорбент промывали водным раствором, подкисленным до pH 5. Содержание радионуклидов в сорбенте определяли по изменению активности исследуемого раствора до и после сорбции. Для этого из раствора отбирали пробы объемом 1 мл, которые подвергали α , β радиометрическому и γ -спектрометрическому анализу.

Коэффициенты распределения (K_d) рассчитывали по формуле:

$$K_d = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{C \cdot m} = \frac{(A_0 - A) \cdot V}{A \cdot m}, \quad (2.1.)$$

где C_0 - исходная концентрация раствора, моль/л;

C - концентрация анализируемого раствора после сорбции, моль/л;

V - объем анализируемого раствора, мл;

m - масса сухого сорбента, г;

A_0 - исходная активность раствора радионуклида, Бк;

A - активность раствора после сорбции, Бк.

В динамических экспериментах исследуемый раствор пропускали с постоянной скоростью через неподвижный слой сорбента, помещенного в стеклянную колонку с внутренним диаметром 0.5 см. Заполнение колонки сорбентом осуществляли «мокрым» способом. Фильтрат собирали по фракциям и анализировали на содержание микро- и макрокомпонента. Конкретные

условия проведения статических и динамических экспериментов приведены в соответствующих разделах.

Эксперименты по сосаждению микроколичеств радионуклидов на ВМХ и НМХ проводили в модельных растворах различного химического состава и воде Баренцева моря. Радионуклиды вносили в исследуемые растворы таким образом, чтобы удельная активность полученных растворов составляла $(2-5) \cdot 10^3$ Бк/л. Далее добавляли необходимое количество свежеприготовленного водного раствора ВМХ или НМХ с концентрацией 10 г/л и корректировали рН раствора до рН 8-10. После образования объёмного осадка белого цвета суспензию встряхивали в течение 1 ч. Осадок отделяли от водной фазы центрифугированием и отбирали пробы из жидкой фракции.

Степень сосаждения α (%) радионуклидов на хитозане из раствора рассчитывали по следующей формуле:

$$\alpha = [(A_0 - A_t) / A_0] \cdot 100, \quad (2.2)$$

где A_0 - содержание радионуклида в растворе до сосаждения на хитозане;

A_t - содержание радионуклида в растворе после сосаждения на хитозане к определённом моменту времени.

Исследование взаимодействия $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ с растворимыми функциональными производными хитозана проводили в растворах $^{233}\text{UO}_2\text{SO}_4$ с концентрацией $^{233}\text{UO}_2^{2+} - 5 \cdot 10^{-3}$ М в интервале рН 1-10. Корректировку рН осуществляли добавлением аммиака ($[\text{NH}_4\text{OH}] = 1\text{M}$). Содержание исследуемого препарата хитозана составляло 0.5 - 20 г/л. Для проведения экспериментов к раствору соли U добавляли необходимое количество исследуемого функционального производного хитозана и корректировали рН раствора. В случае, когда U образовывал нерастворимые соединения с функциональным производным хитозана, суспензию перемешивали в течение 1 ч. Разделение твёрдой и жидкой фаз проводили центрифугированием. В экспериментах, в которых образование осадка не наблюдали, раствор, содержащий U и соответствующее функциональное производное хитозана, выдерживали в течение 1 ч. Далее из него отбирали пробы объемом 1 и 3 мл соответственно для радиометрических и спектрофотометрических измерений и исследований. Степень сосаждения $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ функциональными производными хитозана рассчитывали по формуле 2.2.

2.2 Методика расчета термодинамических и кинетических параметров процесса сорбции

Оценку коэффициентов диффузии и критериев Био (Bi) проводили по методикам расчёта, приведённым в работах [296-298].

Значения степени превращения F определяли по уравнению:

$$F = \frac{M_t - M_0}{M_\infty - M_0}, \quad (2.3)$$

где M_0 - начальное количество вещества в исследуемом сорбенте, моль;
 M_∞ - предельное количество вещества в исследуемом сорбенте, моль,
 M_t - количество вещества в сорбенте в некоторый момент времени t , моль.

Чтобы найти условия подобия процессов переноса в твёрдой фазе и коэффициенты диффузии, проводят подобное преобразование дифференциального уравнения массопроводности (2.4):

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \bar{D} \nabla^2 c, \quad (2.4)$$

из которого обычными приёмами теории подобия получают критерий Фурье (критерий гомотронности) Fo , уравнение (2.5):

$$Fo = \frac{\bar{D} t}{R^2}. \quad (2.5)$$

Безразмерный комплекс величин Fo описывает подобие скорости переноса вещества массопроводностью внутри твёрдой фазы сорбента [296]. По номограммам, учитывающим граничные условия III рода (связь потока вещества через поверхность тела с концентрацией вещества в растворе с помощью некоторого закона массопередачи) [296], и уравнению (2.5) рассчитывали \bar{D} для всех исследуемых радионуклидов на каждом типе сорбента.

Из литературы [296] известно, что процесс массопередачи может быть описан уравнением (2.6), представляющим объединенное выражение первого закона Фика и уравнения массоотдачи:

$$-\bar{D} \frac{\partial c}{\partial x} = \beta \Delta c, \quad (2.6)$$

где \bar{D} - коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$,

$\frac{\partial c}{\partial x}$ - градиент концентраций,

β - коэффициент массоотдачи, $\text{м}/\text{с}$.

При преобразовании дифференциального уравнения (2.6) путём деления правой его части уравнения на левую и отбрасывания знаков математических операторов находят безразмерный критерий подобия Bi [296], который отражает подобие переноса распределяемого вещества на границе твёрдой и жидкой фаз (2.7):

$$Bi = \frac{\beta R}{\bar{D}}, \quad (2.7)$$

где Bi - безразмерный критерий подобия,

β - коэффициент массоотдачи, м/с,

\bar{D} - коэффициент диффузии, м²/с,

R – размер частицы, м (радиус для шара).

Как видно из уравнения (2.7) в критерий Bi входит отношение величин β и \bar{D} , характеризующих скорости внешней и внутренней диффузии. Поэтому данный критерий имеет большое значение для анализа процессов массопередачи с участием твёрдой фазы сорбента. При значениях $Bi < 0.1$ скорость массопередачи определяется скоростью внешней диффузии (внешнедиффузионная область), а при значениях $Bi > 30$ – скоростью внутренней диффузии (внутридиффузионная область) [297]. Критерий Bi находили по номограммам, приведённым в работе [298].

Константы скорости химической реакции сорбции были рассчитаны графическим методом. Для этого к начальному участку кинетической кривой проводили касательную и определяли тангенс угла её наклона, принимая его, равным константе скорости химической реакции.

Для оценки энергии взаимодействия сорбата с сорбентом получали изотермы сорбции и рассчитывали полную статическую обменную ёмкость (ПСОЕ) для каждого типа сорбентов. Обработку проводили с помощью уравнений Фрейндлиха (2.8) или Ленгмюра (2.9), записанных в линейной форме [299].

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n} \ln C, \quad (2.8)$$

где C - равновесная концентрация сорбата в объёме раствора, мг/мл;

K - константа сорбционного равновесия;

A - равновесная сорбция при данной температуре, мг/г.

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_\infty K} \frac{1}{c} + \frac{1}{A_\infty}, \quad (2.9)$$

где c - равновесная концентрация сорбата в объёме раствора, мг/мл;

K - константа сорбционного равновесия;

A и A_∞ - равновесная и максимальная сорбция при данной температуре, мг/г.

Расчёт коэффициентов $\ln K$ и $1/n$ в уравнение Фрейндлиха и $\frac{1}{A_\infty K}$ и $\frac{1}{A_\infty}$ в уравнения

Ленгмюра выполнен с использованием метода наименьших квадратов.

Оценку энергии взаимодействия сорбата с сорбентом проводили по значению величины ΔG^0 , рассчитанной по уравнению изотермы Вант-Гоффа [299]:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K, \quad (2.10)$$

где ΔG^0 - химический потенциал (энергия Гиббса), $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$;

R - универсальная газовая постоянная, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$;

T - температура, К;

K - константа равновесия химической реакции, рассчитываемая из уравнения изотермы адсорбции.

2.3. Методики получения сорбентов

2.3.1 Формование лабораторных образцов сферогранулированного хитозана

Образцы сферогранулированных хитозанов (СФХГ) были приготовлены и предоставлены для исследования кафедрой технологии химических волокон и наноматериалов ФГБОУ ВПО МГУДТ. Для получения образцов хитозановых гранул использовали хитозан производства ЗАО «Биопрогресс» с молекулярной массой 170 кДа и степенью дезацетилирования 0.95. В качестве основы для формования использовали 6 % раствор хитозана в 6 %-ной уксусной кислоте. Переработку полимера в гранулы проводили путем осаждения в виде капель высоковязкого формовочного раствора по методике [300]. Получение гранул осуществляли в двухслойной осадительной ванне. Нижняя часть ванны содержала раствор 3.5 моль/л NH_4OH , а верхняя была заполнена деканом. Формовочный раствор хитозана периодически небольшими порциями впрыскивали под давлением из тонкой металлической трубки диаметром 0.6 мм через воздушную прослойку в верхнюю часть ванны, в которой за счёт различий поверхностного натяжения формовочного раствора и декана на границе раздела фаз происходило образование гранул сферической формы. Полимер отверждали в нижнем слое ванны. Готовые гранулы отмывали от избытка щёлочи дистиллированной водой. Одну часть свежесформованных гранул непосредственно использовали в сорбционных экспериментах, другую высушивали на воздухе и применяли в воздушно-сухом виде (СХГ). Оставшиеся гранулы были подвергнуты дополнительному модифицированию путём сшивки глутаровым альдегидом (ГА).

Сшивку проводили по методике, описанной в работах [300, 301]. Для этого свежесформованные гранулы заливали 0.05 М раствором ГА и выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, затем промывали дистиллированной водой. Полноту отмывки

свежесформованных сшитых хитозановых гранул (СФХГ) контролировали по оптической плотности промывных вод методом УФ спектрофотометрии.

Получение сферогранулированного хитозана, модифицированного ферроцианидом калия и меди $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ проводили в две стадии: сорбция меди и обработка медьсодержащих гранул раствором $K_4[Fe(CN)_6]$. В работе использовали хитозан производства ЗАО «Биопрогресс» с молекулярной массой 170 кДа и степенью дезацетилирования 0.95. На первой стадии СФХГ в количестве, обеспечивающем отношение $V/m=125$ мл/г, помещали в раствор $CuSO_4$ определенной концентрации, обеспечивающей степень заполнения ПСОЕ сорбента (5.6 ммоль Cu^{2+} /г сухого сорбента) на 45, 60 и 100 %. Смесь перемешивали в течение 1 ч при комнатной температуре. Далее гранулы отделяли от раствора и промывали дистиллированной водой. Определение содержания Cu в сорбенте проводили методом ионометрии с использованием Cu -селективного электрода ЭЛИС – 101Cu. Полученные влажные медьсодержащие гранулы обрабатывали раствором $K_4[Fe(CN)_6]$ с концентрацией, обеспечивающей двукратный избыток соли по отношению к Cu^{2+} в матрице хитозана. Модифицированные смешанным гексацианоферратом (II) калия и меди гранулы (СФХГ-Сs) отделяли от раствора, промывали водой и хранили под слоем дистиллированной воды. Анализ состава фазы неорганического модификатора осуществляли методом рентгенофазового анализа на рентгеновской установке D8 Advance фирмы Bruker AXS. Съемку проводили на излучении CuK_α с током 40 мА, напряжением 40 кV в интервале углов 2Θ 10-100⁰. Дифрактограмму анализировали с помощью программы DIFRAC^{plus} BASIC EVA 10.0. Анализ дифрактограммы показал, что модификатор СФХГ-Сs имеет состав $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ [302, 303] цепочечного строения [103].

2.3.2. Получение криогелей хитозана, сшитых глутаровым альдегидом и модифицированных пиридоксаль 5'-фосфатом

Криогели хитозана, сшитые ГА и модифицированные ПФ, были приготовлены и предоставлены для исследования лабораторией криохимии (био)полимеров Института элементарноорганических соединений РАН им. А.Н.Несмеянова при участии кафедры физической и коллоидной химии ФГБОУ ВПО МГУ дизайна и технологии. Получение криогелей хитозана (КХТЗ) проводили по методикам [304, 305]. Для приготовления криогелей хитозана, сшитого ГА, к сухой навеске полимера (2 г) добавляли 2 % уксусную кислоту (98 г) и оставляли набухать в течение 1 ч, после чего его перемешивали магнитной мешалкой при скорости вращения 400 об/мин. Далее к полученному раствору добавляли ГА. Полученную композицию быстро перемешивали, помещали в пластиковые шприцы (5 мл) и замораживали при определенной температуре в камере прецизионного программируемого криостата FP 45 HP («Julabo», /Германия). После выдержки препаратов в течение 24 ч их извлекали из криостата и

быстро размораживали (25 с) в микроволновой печи M1712NR («Samsung», Респ. Корея) при мощности 800 Вт. Далее для удаления золь-фракции через каждый шприц с цилиндрическим блоком образовавшегося макропористого криогеля пропускали по 50 мл 1 % раствора уксусной кислоты и 50 мл воды.

Модифицированные ПФ криогели хитозана, сшитые ГА, (КХТЗ-ПФ) получали следующим образом. Для депротонирования свободных аминогрупп через криогель пропускали дистиллированную воду или 0.01 М раствор NaOH и далее помещали его на 1 ч в 0.05 М раствор ПФ. Восстановление двойной связи, образованной в результате реакции получения оснований Шиффа между свободными аминогруппами хитозана и карбонильной группой ПФ, проводили раствором 0.5 г/л NaBH_3CN . Содержание ПФ в криогеле контролировали спектрофотометрически на УФ-спектрофотометре (Releigh UV2100) при длине волны 310 нм.

2.3.3. Методики получения модифицированных сорбентов на основе Микотона

Композитные сорбенты для извлечения ^{90}Sr готовили на основе ХМГК Микотон, выделенного из высших грибов (*Higher Basidiomycetes*). Материалы Микотон и Микотон-Cs были предоставлены ООО «Микотон-Агликон» (Украина, Киев). В качестве неорганических соединений – модификаторов для получения композитных материалов применялись BaSO_4 и MnO_2 . Введение этих соединений проводили по специально разработанным методикам.

Для приготовления композитного сорбента, содержащего BaSO_4 , навеску ХМГК Микотон (1.0 г) помещали в 0.03 М раствор BaCl_2 и перемешивали в течение 1 ч. Далее к смеси добавляли насыщенный раствор K_2SO_4 для осаждения BaSO_4 на волокнах Микотона. Полученный композитный сорбент отделяли от раствора на сетчатом фильтре, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре. Анализ композитного сорбента на содержание BaSO_4 проводили после растворения полимерной части в концентрированной HNO_3 . Нерастворимый остаток соли BaSO_4 промывали дистиллированной водой, сушили до постоянного веса на воздухе при комнатной температуре и взвешивали. Содержание BaSO_4 в сорбенте после однократной обработки составляло 10 масс %. С целью выбора условий синтеза композитных сорбентов с максимальным содержанием нанесённого BaSO_4 процесс нанесения BaSO_4 повторяли дважды. В результате был получен композитный сорбент с содержанием BaSO_4 равным 15 масс %. Дальнейшее увеличение стадий пропитка-осаждение не привело к увеличению степени модификации. Полученный сорбент получил название MSB15.

Для синтеза композитного сорбента, модифицированного MnO_2 , навеску ХМГК Микотон (1.0 г) помещали в 0.1 н раствор MnSO_4 и перемешивали суспензию в течение 1 ч. Осаждение MnO_2 на поверхности волокон полимера проводили в щелочной среде при $\text{pH} = 9$ путем

добавления к суспензии 0.1 н раствора KMnO_4 . Полученный композитный сорбент отделяли от раствора на сетчатом фильтре, промывали дистиллированной водой для удаления избытка MnO_2 , сушили на воздухе при комнатной температуре и взвешивали. Приготовленный таким образом сорбент содержал 7 масс % MnO_2 . Повторение операции нанесения MnO_2 позволило увеличить содержание модификатора до 15 масс % MnO_2 . Дальнейшее увеличение стадий пропитка-осаждение не привело к изменению количества MnO_2 в сорбенте. Полученный сорбент получил название MDM15.

Образцы композитных сорбентов MSB15 и MDM15 были испытаны на прочность удержания неорганического модификатора на поверхности волокон Микотон в дистиллированной воде и растворах с различной концентрацией NaNO_3 (до 30 г/л). В результате выдержки образцов сорбентов в растворах указанных составов в течение 3 месяцев расслоения модификатора и волокон ХМГК Микотон не обнаружено.

2.3.4. Методики получения хитин меланинового комплекса из пчел

Образцы хитин-меланинового комплекса (ХМК) из подмора пчел (*Apis mellifera*) различной степени очистки были получены в Центре «Биоинженерии» РАН из сырья, предоставленного компанией «Тенториум», по следующей методике. Сначала пчелиный подмор подвергали водной экстракции. Далее комплекс обрабатывали 1 % раствором NaOH . Нерастворимую часть отделяли от раствора и контактировали с 6 % HCl . Избыток кислоты удаляли промывкой водой и горячим 96 % этиловым спиртом. Осветление ХМК осуществляли обработкой H_2O_2 и смесью H_2O_2 с HCl . В первом случае использовали 5 % раствор H_2O_2 . Во втором обработку комплекса проводили 33 % H_2O_2 и концентрированной HCl .

2.4. Методики получения функциональных производных хитозана

В работе использовали образцы ВМХ (ММ = 700 кДа, СД = 85 %) и НМХ (ММ = 5 кДа) крабового происхождения, полученные и предоставленные Центром «Биоинженерия» РАН. НМХ готовили из ВМХ ферментативным гидролизом под действием хитинолитического комплекса *S.Kurssanivii*. Средневязкостную ММ гидролизованного образца хитозана рассчитывали, используя уравнение Марка-Хаувинка [306].

Образцы функциональных производных хитозана крабового происхождения на основе ВМХ и НМХ были получены и предоставлены Центром «Биоинженерия» РАН. ММ составляла 700 кДа [$7 \cdot 10^5$ г/моль] для ВМХ и 30-60 кДа [$(3-6) \cdot 10^4$ г/моль] для НМХ при СД = 85 %. Строение исследованных функциональных производных ВМХ и НМХ приведены в приложении (таблица А.2). Методики их получения представлены в работах [307-312].

2.5. Методика радиационных испытаний образцов пленок из хитозана и целлюлозы

Пленки из хитозана формовали по сухому способу, высушиванием 6 %-го формовочного раствора хитозана в 6 %-ной уксусной кислоте при комнатной температуре. Толщина полученных пленок (20 – 50 мкм) варьировалась в зависимости от массы навески раствора, равномерно распределенной на стеклянной подложке. Удаление уксусной кислоты (~ 20–25 %), связанной солевыми связями с аминогруппами хитозана, проводили путем обработки пленок 1 М раствором NaOH в течение 1 ч ($V/m = 30$ мл/г). После этого пленки промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Для облучения использовали целлофановые пленки, предназначенные для диализа, содержащие глицерин в качестве пластификатора. В связи с этим исходные пленки предварительно промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе в расправленном состоянии.

Облучение пленок проводили при комнатной температуре в воздушной среде на гамма-облучательной установке с радионуклидными источниками (^{60}Co) ГУТ-200М. Установка содержала 64 радиоактивных источника ГИК-7-4 с номинальной мощностью около $2 \cdot 10^5$ гр. экв. Радия и радиационную камеру (с биологической защитой в 2.2 м бетона) размерами $3 \times 4 \times 4$ м. Максимальная интенсивность γ - излучения, реализуемая внутри облучателя типа «белчье колесо», 2000 р/с (для облучателя диаметром 240 мм). Установка оборудована инженерными системами, позволяющими проводить зарядку (перезарядку) источников установки, управление производится дистанционно с пульта установки.

Облучение образцов, предварительно помещенных в алюминиевую пленку, проводили, установив их в оснастку облучателя, представляющего собой полый цилиндр из свинца. Время облучения (τ) рассчитывали в зависимости от необходимой поглощенной дозы по формуле:

$$\tau = \frac{\text{поглощенная доза}}{\text{мощность дозы}} \quad (2.11)$$

где мощность дозы равна 116 и 10 р/с.

Устойчивость пленок характеризовали по изменению молекулярной массы до и после облучения полимера. Молекулярную массу определяли вискозиметрическим методом по вязкости раствора, полученного в результате растворения пленок хитозана в растворе 0.2 М CH_3COONa в 2 % CH_3COOH . Измерения проводили при 25°C в капиллярном вискозиметре Уббелюде (диаметр капилляра 0.86 мм). Прочность полимерных пленок до и после облучения испытывали в режиме растяжения на специальной разрывной машине для механических испытаний полимерных материалов с постоянной скоростью ($v=0.08$ м/мин).

2.6 Приборные методы исследования и измерений

Радиометрия

Альфа- и гамма-спектрометрические измерения проводили на приборе «АМА-03Ф+» с α -детектором Canberra 7401 и γ -детектором "IGC-12" (IGT, США).

Альфа- и бета-радиометрические измерения осуществляли на спектрометре-радиометре «Quantulus 1220» с использованием стандартных безкалиевых кювет и жидкого сцинтиллятора «HiSafe 3».

Электронная микроскопия Поверхность волокон ХМГК Микотон, а также композитных сорбентов Микотон-Cs, MSB15 и MDM15 исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронного микроскопа «TEMSCAN-200CX» (JEOL, Япония). Для приготовления образцов от толстого массива волокон отделяли тонкий слой и помещали его между двумя стандартными объектными сетками, которые устанавливали в электронный микроскоп.

Рентгеноэлектронная спектроскопия. Рентгеноэлектронные спектры образцов получены на электростатическом спектрометре МК II VG Scientific с использованием немонохроматизированного источника $AlK_{\alpha 1,2}$ (1486.6 эВ) возбуждающего рентгеновского излучения в вакууме $1.3 \cdot 10^{-7}$ Па при комнатной температуре. Разрешение спектрометра, измеренное как ширина на полувысоте линии $Au4f_{7/2}$ - электронов, составляло 1.2 эВ. Величины энергий связи электронов E_b (эВ) приведены относительно энергии C1s-электронов углерода на поверхности образцов (насыщенных углеводородов), принятой равной 285.0 эВ. Погрешности измерения величин энергий связи E_b (эВ) и ширины линий Γ (эВ) электронов равны 0.1 эВ, а измерения относительных интенсивностей – 10 %. Величины ширины линий на полувысоте отнесены (прокалиброваны) к соответствующей величине для линии C1s-электронов, равной $\Gamma(C1s) = 1.3$ эВ.

Для получения РЭС спектров образцы в виде тонкодисперсных порошков впрессовывались в двухстороннюю проводящую липкую ленту. Во всех случаях были получены спектры: валентной зоны от 0 до 50 эВ; U4f-электронов; N1s-электронов; O1s- и C1s-электронов O и C. Спектры U4f-электронов позволяют определить валентность ионов U. Поскольку образцы сильно заряжаются (до 5 эВ по энергии связи электронов), причём такая зарядка нестабильна во времени, то калибровка спектров относительно линии C проводилась для каждой отдельной линии, а не всего спектра сразу в диапазоне энергий от 0 до 1000 эВ. Другими словами, линия спектра C1s-электронов снималась перед регистрацией изучаемой линии элемента и после. Это понизило погрешность в определении энергии связи электронов элементов в составе изученных образцов до 0.1 эВ.

Для всех образцов был выполнен количественный элементный и ионный анализ, основанный на том, что интенсивность спектральных линий пропорциональна концентрации атомов в исследуемом образце. Такой анализ проводился с использованием отношения:

$$n_i/n_j=(S_i/S_j)(k_j/k_i), \quad (2.12.)$$

где n_i/n_j - относительная концентрация изучаемых атомов,

S_i/S_j - относительная интенсивность линий электронов внутренних оболочек этих атомов,

k_j/k_i - экспериментальный относительный коэффициент чувствительности. В настоящей работе для таких коэффициентов по отношению к углероду использовались следующие значения: 1.00 (C1s); 2.64 (O1s); 1.68 (N1s); 36.0 (U4f_{7/2}); 2.16 (S2p) [313].

Приготовление образцов для исследования взаимодействия уранильной группы с хитозаном

Образец плёнки (**образец № 1**) получали из СФХГ после проведения сорбции UO_2^{2+} . Гранулы высушивали и растворяли в уксусной кислоте (~0.2 мл 3-6 % CH_3COOH). Полученный раствор наносили на алюминиевую подложку и высушивали на воздухе. Толщина полученной пленки составляла ~5 мкм, содержание UO_2^{2+} в плёночном образце соответствовало ~5 - 8 мг.

Образец в виде порошка (**образец № 2**) получали после сорбции UO_2^{2+} на СФХГ. Далее гранулы отделяли от раствора, промывали 0.001 М HNO_3 для удаления продуктов гидролиза U, высушивали на воздухе и измельчали в шаровой мельнице ($d_{частиц} \sim 20$ мкм). Содержание U в порошке составляло величину 46 мг U на 1 г материала.

Образец № 3 – порошок хитозана, полученный путем измельчения сухих гранул в шаровой мельнице ($d_{частиц} \sim 20$ мкм).

Образец № 4 (порошок) получали из воздушно-сухих гранул в результате их измельчения в шаровой мельнице. После сорбции UO_2^{2+} порошок хитозана, содержащий U, отделяли центрифугированием, промывали раствором 0.001 М HNO_3 от продуктов гидролиза U и сушили на воздухе. Готовый продукт представлял собой комплекс хитозан- UO_2^{2+} в виде порошка.

Образец № 5 (порошок) получали в результате переосаждения $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ гидроокисью NH_4OH и растворения $UO_2(OH)_2$ в 1 - 3 М растворе H_2SO_4 . Раствор упаривали и сушили при 30°C. Сухой остаток 3 раза промывали C_2H_5OH , сушили и растирали в ступке.

Приготовление образцов для исследования взаимодействия уранильной группы с сульфосуцинилхитозаном

В работе использовали хитозан производства ЗАО «Биопрогресс» ММ=170-200 кДа (1.7-2.0·10⁵ г/моль), СД=0.9. Для исследования получены следующие образцы:

Образец № 1 (порошок) - порошок N-ССНМХ. Звенья хитина и хитозана в структуре N-ССНМХ содержали следующие заместители: $-COCH=CHCOOH$ и $-COCH_2CH(SO_3H)COOH$.

Степень замещения функциональными группами составляла 40-60 %. Для проведения исследования образец измельчали в шаровой мельнице до 20 мкм.

Образец № 2 (порошок) представлял собой комплекс N-ССНМХ - UO_2^{2+} . Для получения образца к 5 мл раствора UO_2SO_4 с концентрацией $\text{UO}_2^{2+} 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л добавляли 5 мл раствора N-ССНМХ с концентрацией 10 г/л. Раствор комплекса высушивали на воздухе при $T = 25$ °С и измельчали (тонина помола ~ 20 мкм).

Образец № 3 (порошок) – порошок хитозана получен путем измельчения сухих гранул в шаровой мельнице ($d_{\text{частиц}} \sim 20$ мкм).

Образец № 4 (порошок) – комплекс хитозан- UO_2^{2+} получали из воздушно-сухих гранул в результате их измельчения в шаровой мельнице. После сорбции UO_2^{2+} порошок хитозана, содержащий U, отделяли центрифугированием, промывали раствором 0.001 М HNO_3 от продуктов гидролиза U и сушили на воздухе. Готовый продукт представлял собой комплекс хитозан- UO_2^{2+} в виде порошка.

Образец № 5 (порошок) – $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. получали в результате переосаждения $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ гидроокисью NH_4OH и растворения $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ в 1 - 3 М растворе H_2SO_4 . Раствор упаривали и сушили при 30°С. Сухой остаток 3 раза промывали $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, сушили и растирали в ступке.

Спектрофотометрические исследования. Спектры поглощения UO_2^{2+} в интервале длин волн (λ) 360-500 нм снимали на спектрофотометре Hitachi 330 в стеклянных кюветах с толщиной рабочего пространства 1 см. Расчёт концентрации UO_2^{2+} проводили по полосе $\lambda = 413,5$ нм ($\epsilon = 7,8$ л/моль·см).

ИК-спектроскопия. Спектры снимали на ИК- Фурье спектрометре WQF – 510 Rayleigh в диапазоне длин волн $4000-400$ cm^{-1} при комнатной температуре. Обработку спектров проводили с помощью пакета программ MainFTOS. Для получения твердых образцов навески исследуемого образца высушивали на воздухе и в сушильном шкафу (80 °С) до постоянной массы. Для приготовления таблетки 5 мг высушенного сорбента перемешивали с 1.6 г KBr, растирали и прессовали таблетку под давлением 25 атм в вакууме. Прозрачные таблетки анализировали на воздухе, число циклов сканирования составляло 32, разрешение 4 cm^{-1} .

Глава 3. ПРОЦЕССЫ СОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХИТИН-МЕЛАНИН ГЛЮКАНОВОГО КОМПЛЕКСА МИКОТОН И ЕГО МОДИФИКАЦИЙ С РАДИОНУКЛИДАМИ В РАСТВОРАХ

3.1. Исследование сорбционных свойств ХМГК Микотон по отношению к радионуклидам: получение сорбционных и термодинамических характеристик

3.1.1 Сорбция U, Pu, Am и Eu

Экологическая токсичность, обусловленная присутствием различных радионуклидов, и многообразие химических составов НАО определяют трудности, возникающие при их очистке до экологически приемлемого уровня, и выдвигают важную проблему применения для этих целей эффективных сорбентов. Использование материалов с широким спектром сорбционных свойств также является необходимой составляющей проведения работ по пострадиационной реабилитации природных вод и радиоэкологическому мониторингу объектов окружающей среды. Согласно литературным данным хитин, выделенный из грибов, обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам металлов. Среди хитинсодержащих материалов грибного происхождения особый интерес представляет ХМГК Микотон, полученный из высших базидиальных грибов (*Higher Basidiomycetes*), характеризующийся прочной эластичной тонковолокнистой структурой. Ранее авторы работы [157] исследовали сорбцию U, Pu, и Am на ХМГК Микотон в растворах HCl, HNO₃, H₃PO₄ и CH₃COOH кислот. В результате установлено, что процессы сорбционного взаимодействия имеют сходный характер в различных средах. Кривые зависимостей K_d радионуклидов от концентрации кислот проходят через максимум в интервале 0.01-0.001 моль/л. При достижении концентрации 1 моль/л U, Pu, и Am практически не сорбируются ХМГК Микотон. На основании полученных результатов были определены условия регенерации сорбента и высказано предположение, что протекание процессов сорбции Eu³⁺ на ХМГК Микотон окажется аналогичным для Am³⁺. Однако для практического применения этого материала в качестве сорбента необходимы сведения о физико-химических характеристиках процессов сорбции в растворах сложного химического состава. Совокупность полученных данных даст возможность сформулировать представление о механизме взаимодействия радионуклидов с полимерными материалами грибного происхождения. Данных, касающихся исследований сорбции радионуклида Sr на ХМГК Микотон, в литературе не обнаружено.

Основными химическими компонентами ХМГК Микотон являются хитин (63-70 %) в микрофибриллярной форме, глюканы (18-20 %) в аморфной фазе и меланины (9-10 %) в микрокристаллической форме. По своей структуре ХМГК Микотон представляет собой полые волокна диаметром 3-5 мкм с поперечными перегородками. Их длина колеблется от нескольких

микрометров до нескольких десятков миллиметров в зависимости от качества помола. Толщина стенок находится в диапазоне от долей мкм до 1 мкм. Волокнистая структура обеспечивает высокоразвитую удельную поверхность до 1000 м²/г. Волокна устойчивы во влажном и сухом состоянии, в различных химических и биологических средах, к действию УФ излучения и проникающей радиации [25].

Результаты исследований поверхности волокон ХМГК Микотон методом просвечивающей электронной микроскопии показали, что тонкие волокна ХМГК Микотон имеют, в основном, гладкую поверхность практически без шероховатостей (рисунок 3.1), хотя на некоторых из них наблюдаются небольшие «выступы». Однако процент их невелик, и поэтому исходный материал можно рассматривать как совокупность тонких гладких волокон. В работе были исследованы три фракции сорбента: 0.25-0.5, 0.5-1 и 1-2мм.

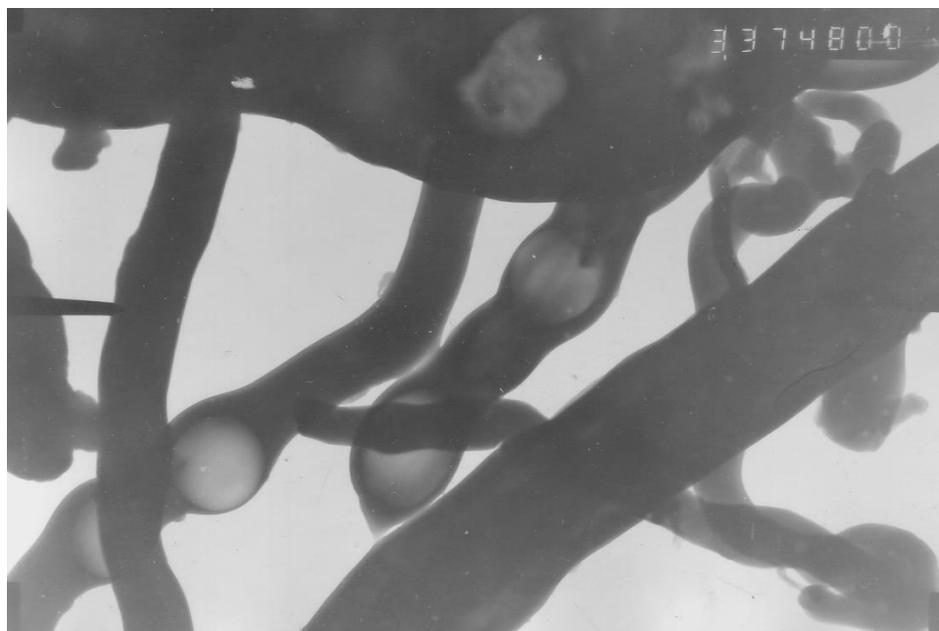


Рисунок - 3.1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности волокон ХМГК Микотон.

Известно, что одним из основных факторов, оказывающих существенное влияние на эффективность взаимодействия сорбата с сорбентом, является кислотность среды, изменяющая как состояние сорбента, так и химическую форму нахождения извлекаемого элемента в растворе. Как следует из литературного обзора, в зависимости от условий An существуют в водных растворах в различных состояниях окисления. Так при значениях $pH > 2$ могут присутствовать радионуклиды всех степеней окисления: Pu от плюс 3 до плюс 6, при этом плюс 4 является преимущественной, Am в степени окисления плюс 3, U – плюс 6. Помимо ионной формы в зависимости от pH среды и наличия комплексообразователей An склонны к гидролизу с образованием коллоидных и псевдоколлоидных частиц, а также прочных координационных соединений [39, 41, 45, 51].

Для ионов Ln, а особенно Eu, характерно трехвалентное состояние окисления. Химические связи, образуемые этими электроположительными элементами, имеют в основном ионный характер и их сорбционные свойства определяются размером гидратированного катиона Me^{3+} [55, 57].

На рисунке 3.2 представлена зависимость влияния pH раствора на коэффициенты распределения ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am и ^{152}Eu . Эксперименты проводили в статических условиях*.

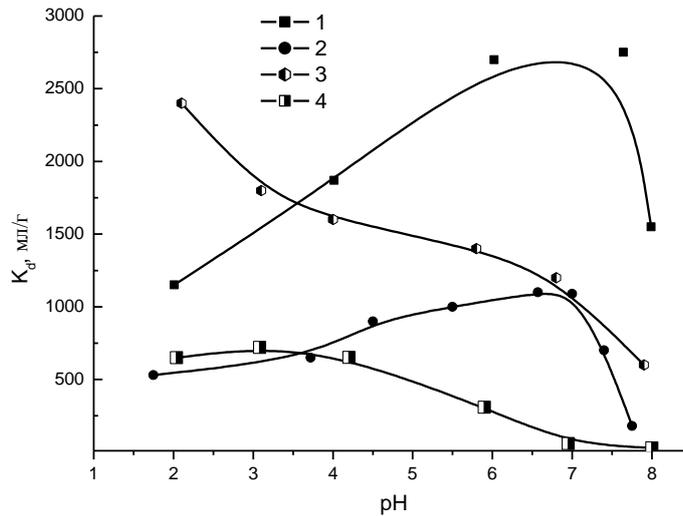


Рисунок – 3.2. Влияние pH раствора на сорбцию ^{233}U (1), ^{239}Pu (2), ^{241}Am (3) и ^{152}Eu (4) на ХМГК Микотон в водном растворе 5 г/л $NaNO_3$ ($V/m = 100$ мл/г).

Как видно из рисунка 3.2, на кривых, полученных для ^{233}U и ^{239}Pu , имеются максимумы значений коэффициентов распределения в области pH 6.5 – 7.5. В реальных водных растворах присутствует растворенный CO_2 , что приводит к появлению карбонатных комплексов типа $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ при pH 6 [52]. В то же время аминогруппы в составе ХМГК Микотон существуют при $pH \leq 6.5$ в протонированной форме [7, 195]. Таким образом, интервал pH от 4 до 7.5 может являться областью максимального взаимодействия урана. Очевидно, что в кислых средах ($pH < 2$), в которых U присутствует в виде положительно заряженного иона UO_2^{2+} , сорбционная способность ХМГК Микотон снижается. Согласно литературным данным [52, 136], гидролиз UO_2^{2+} начинается с pH 1.5, при этом образуется ряд гидролизных форм. Показано, что в интервале pH 4.5-8 возможно существование соединений следующего состава: $UO_2(OH)^+$, $(UO_2)_2(OH)_2^{2+}$, $(UO_2)_3(OH)_5^+$. Такие комплексы имеют большой диаметр и малый заряд. Увеличение их концентрации затрудняет взаимодействие и приводит к уменьшению K_d при смещении pH в область значений более 7.

* данные получены совместно с И.Е. Велешко, Е.В. Румянцевой, К.В. Розановым, Н.А. Буданцевой, Л.С. Гальбрайхом, Н.А. Дмитриевой

Для Pu, ввиду близости окислительно-восстановительных потенциалов ионов с различными степенями окисления, возможно присутствие в растворе продуктов гидролиза не только Pu^{4+} , но и Pu^{3+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} . Их гидролиз может приводить к образованию коллоидных агрегатов с частицами большого размера и с малой плотностью заряда. Вследствие этого сорбция Pu протекает не так активно и полученная зависимость K_d от pH раствора носит менее выраженный характер по сравнению с U. С этим, по-видимому, связано несоответствие с известным представлением о способности An к комплексообразованию ($M^{4+} > \text{MO}_2^{2+} > M^{3+}$). Извлечение Pu(IV) из слабокислых и нейтральных сред носит сложный характер: помимо сорбции механизм взаимодействия может определяться локальным осаждением гидратированных форм и коллоидов на высокоразвитой поверхности ХМГК Микотон. Полученные результаты согласуются с данными, приведенными в литературе [138, 195].

В водных растворах для Ln и ТУЭ одной из наиболее характерных степеней окисления является плюс 3. По своему поведению трехвалентные An близки к трехвалентным Ln. По сравнению с Me^{4+} и MeO_2^{2+} трехвалентные ионы дают более слабые комплексные соединения. Комплексообразование, ионообменное поведение, склонность к гидролизу и другие свойства определяются в первую очередь величинами ионных радиусов элементов. Кристаллохимические радиусы An в трехвалентном состоянии больше, чем у Ln, а их гидратированные радиусы меньше вследствие более низкого значения ионного потенциала. Поэтому An обладают большим сродством к ионитам и способностью к комплексообразованию. Действительно, как видно из рисунка 3.2, K_d , полученные на ХМГК Микотон для Am^{3+} , оказались выше, чем для Eu^{3+} .

По мнению авторов [57], в реальных водных растворах для Eu^{3+} в интервале pH от 4 до 8 возможно образование гидролизных форм типа $\text{Eu}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Eu}(\text{OH})_2^+$, $\text{Eu}(\text{OH})_{3(\text{водн.})}$ и карбонатных комплексов различного состава. При этом в интервале pH 6-8 содержание формы Eu^{3+} резко уменьшается с 80 до 0 % (рисунок 1.5). В связи с этим снижение K_d для Eu^{3+} в диапазоне pH 4-8, обнаруженное на ХМГК Микотон (рисунок 3.2), позволяет сделать предположение, что эффективность его сорбции зависит от содержания Eu^{3+} в растворе. Аналогичный ход кривой наблюдался и для Am^{3+} .

Для выяснения характера взаимодействия ионов металлов с ХМГК Микотон получены ИК-спектры исходного полимера и его образцов после контакта с водными растворами $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ и UO_2SO_4 . Волновые числа максимумов основных полос поглощения приведены в таблице 3.1. Отнесение полос проведено с учетом литературных данных [314, 315].

Таблица – 3.1. Положение максимумов полос поглощения образцов ХМГК Микотон и ХМГК Микотон содержащих Eu^{3+} и UO_2^{2+} в интервале длин волн 4000-400 cm^{-1}

| Тип колебаний | Положение максимумов полос поглощения, cm^{-1} | | |
|---|---|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | ХМГК Микотон (1) | (1)+ Eu^{3+} (2) | (1)+ UO_2^{2+} (3) |
| $\nu(\text{OH})_{\text{hydroxo}}$; $\nu(\text{OH})_{\text{alcohol}}$; $\nu(\text{OH})_{\text{water}}$; $\nu(\text{NH})$; | 3438; 3414; 3350; 3276 | 3480; 3432; 3382; 3288 | 3462; 3438; 3400; 3262; |
| $\nu(\text{CH})$ methylen- and methyne group | 2924; 2894; 2876 | 2920; 2898; 2868 | 2926; 2892; 2876 |
| $\nu(\text{C}=\text{O})$; $\delta(\text{NH})$; $\delta(\text{H}_2\text{O})$; $\nu(\text{CN})$; | 1712; 1668; 1660; 1638; 1562 | 1724; 1638 1560 | 1730; 1662; 1636 1588 |
| $\delta(\text{CH})$; $\rho(\text{CH})$ | 1462; 1426 1408; 1384; 1326 | 1450; 1396; 1300 | 1456; 1388 1316 |
| $\delta(\text{OH})$ | 1256; 1232 | 1250 | 1244 |
| $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{alcohol}}$; $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})_{\text{glycosidic}}$ | 1158 1138; 1076; 1044 1038 | 1184; 1142; 1107; 1066; 1040; 988 | 1178; 1156 1106; 1070; 1050; 1026 |
| $\gamma(\text{CH})_{\text{out of plane}}$ | 890 | 890 | 890 |
| $\gamma(\text{NH})_{\text{in plane/o.of plane}}$ | 726; 688; 644; 558; 532 | 712; 650; 548; | 706; 676; 534 |

Следует отметить, что ИК-спектры всех исследованных образцов имели типичный для аморфных полимерных структур характер. Различия в спектрах исходного ХМГК Микотон и продуктов его сорбционного взаимодействия с ионами Eu^{3+} и UO_2^{2+} не являются кардинальными. Однако можно отметить некоторые их особенности.

В диапазоне длин волн 4000-3000 cm^{-1} наблюдались интенсивные широкие полосы поглощения с основным максимумом и несколькими плохо разрешенными перегибами, отвечающие валентным колебаниям $\nu(\text{NH})$ аминогрупп и $\nu(\text{OH})$ спиртовых групп при атоме C_6 , гидроксильных групп при атоме C_3 , а также $\nu(\text{OH})$ молекул воды в составе ХМГК Микотон. Для образцов ХМГК Микотон, содержащих Eu^{3+} и UO_2^{2+} , обнаружены сдвиги максимумов полос в сторону высоких частот. Такое изменение может указывать на некоторое упорядочение структуры полимера в результате интеркаляции ионов металла и, как следствие, изменения системы водородных связей [316].

В области 3000-2800 cm^{-1} проявлялись валентные колебания $\nu(\text{CH})$ метиленовых и метиновых групп глюкопиранозного кольца, для которых характерна малая чувствительность к изменениям в ближайшем окружении.

В диапазоне 1800-400 см^{-1} в спектрах присутствовало большое число перекрывающихся полос поглощения, соответствующих колебаниям функциональных групп ХМГК Микотон. Деформационные колебания аминогрупп $\delta(\text{NH})$, молекул воды $\delta(\text{H}_2\text{O})$ и валентные колебания $\nu(\text{CN})$ проявлялись в очень узком спектральном диапазоне широкими слабо разрешенными полосами средней интенсивности. Однако можно отметить, что положение основного максимума (1638 см^{-1}) и форма этих полос в спектрах всех образцов практически не изменялись. В интервале $1460\text{-}1326 \text{ см}^{-1}$, типичном для проявления различных деформационных колебаний $\text{C}(6)\text{-N}_2$ –группировок, в спектрах образцов ХМГК Микотон, содержащих Eu^{3+} и UO_2^{2+} , наблюдался сдвиг основного максимума полос в высокочастотную область спектра. Та же тенденция сохранялась для колебаний спиртовых групп $\nu(\text{C-O})$ и $\delta(\text{OH})$ в диапазоне $1250\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$. При этом наблюдалось понижение относительной интенсивности соответствующих полос поглощения в ряду $I_1 > I_3 > I_2$, что может указывать на участие этих функциональных групп в связывании ионов Eu^{3+} или UO_2^{2+} .

Точный механизм сорбционной активности хитина и его производных до сих пор не объяснен. Обычно предполагается, что основными координационными центрами для связывания ионов металлов могут быть как первичные аминогруппы, так и –ОН группы глюкопиранозного кольца [317].

Оценивая возможность сорбции биополимерами таких металлов, как ионы Ln и, тем более, UO_2^{2+} , из водных сред с рН близким к нейтральному, в качестве координационных центров можно рассматривать другие функциональные группы ХМГК Микотон. Анализ полученных ИК-спектров показал, что именно в диапазоне проявления колебаний спиртовых групп ХМГК Микотон наблюдались наиболее отчетливые изменения вследствие сорбции UO_2^{2+} и Eu^{3+} . Кроме того, в спектре образца, содержащего U , обнаружена очень слабая полоса при 940 см^{-1} , которую с известной степенью вероятности можно отнести к $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$. Учитывая, что в ИК-спектре исходного UO_2SO_4 максимум полосы $\nu_{\text{as}}(\text{UO}_2^{2+})$ наблюдался при 928 см^{-1} , можно полагать, что UO_2^{2+} входит в матрицу сорбента уже в форме гидратированного иона $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, при этом в первой координационной сфере UO_2^{2+} может происходить замена атома кислорода молекулы H_2O на другие донорные атомы, например, атом кислорода спиртовой группы. Специфика строения диоксокатионов An и, в частности, UO_2^{2+} накладывает определенные ограничения на возможность координации тех или иных функциональных групп. Однако структурные исследования подтверждают, что атом O молекулы спирта способен занять одну из позиций в экваториальной плоскости актинил-иона [318].

Хотя исследуемый спектральный диапазон не позволяет идентифицировать колебания связи Eu-O, приведенный выше подход применим и к рассмотрению взаимодействия ХМГК Микотон с ионами Eu^{3+} , которые также способны координировать атомы O спиртовых групп [319].

Известно, что эффективность сорбентов характеризуется коэффициентами распределения, кинетикой сорбции и значениями обменной емкости. Поскольку время достижения кинетического равновесия зависит от размера частиц сорбента, предварительно была исследована кинетика сорбции ^{239}Pu и ^{241}Am ХМГК Микотон с частицами различной степени дисперсности (0.25-0.5, 0.5-1.0, 1.0-2.0 мм). Однако в исследованном интервале размера частиц сорбента их удельная поверхность практически не влияла на время установления кинетического равновесия. Такое поведение объясняется особенностями структуры ХМГК Микотон. Действительно, фракционирование происходит только по внешним геометрическим размерам агломератов сорбента, состоящих из волокон примерно одинакового сечения, но различной длины. В дальнейших экспериментах использовали среднюю фракцию 0.5-1 мм. Исследования кинетики сорбции ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{152}Eu на ХМГК Микотон проводили в статических условиях в среде 5 г/л NaNO_3 . Результаты представлены на рисунке 3.3.

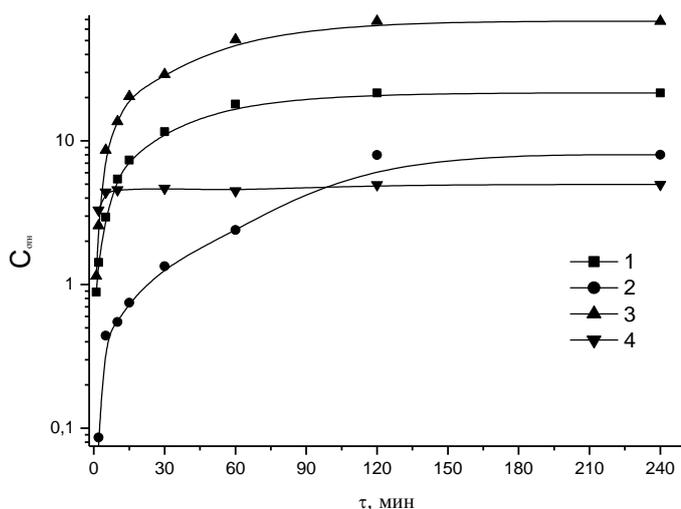


Рисунок – 3.3. Кинетика сорбции ^{233}U (1), ^{239}Pu (2), ^{241}Am (3), ^{152}Eu (4) на ХМГК Микотон в водном растворе 5 г/л NaNO_3 . ($\text{pH}=4$, $V/m=1000$ мл/г; $C_{\text{отн.}} = C_0/C-1$).

Согласно полученным данным время установления сорбционного равновесия для ^{152}Eu составляет 20 мин, ^{233}U и ^{241}Am – 60 мин, ^{239}Pu – 120 мин. По начальным участкам кинетических кривых рассчитаны константы скорости сорбции всех исследованных радионуклидов. Полученные значения составили $8.0 \cdot 10^{-3}$, $7.0 \cdot 10^{-4}$, $2.3 \cdot 10^{-2}$ и $8.7 \cdot 10^{-3}$ с^{-1} соответственно для ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am и ^{152}Eu .

Для выяснения механизма сорбции исследуемых радионуклидов ХМГК Микотон была проведена оценка характера кинетической стадии, определяющей скорость процесса. Используя

методики расчета, приведенные в работах [296-298], по кинетическим кривым (рисунок 3.3) рассчитаны коэффициенты диффузии (\bar{D}) и критерий Био (Bi) (таблице 3.2).

Таблица – 3.2. Значения коэффициентов диффузии, критерия подобия процесса массопередачи ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am и ^{152}Eu при сорбции ХМГК Микотон из водного раствора 5 г/л NaNO_3 при $\text{pH}=4$ ($V/m = 100$ мл/г)

| Элемент | \bar{D} , м ² /с | $Bi_{\text{табл}}$ |
|-------------------|-------------------------------|--------------------|
| ^{233}U | $1.7 \cdot 10^{-14}$ | 4 |
| ^{239}Pu | $5.2 \cdot 10^{-16}$ | 2 |
| ^{241}Am | $1.5 \cdot 10^{-14}$ | 4 |
| ^{152}Eu | $8.0 \cdot 10^{-14}$ | 6 |

Как видно из таблицы 3.2, полученные значения критерия Bi находятся в интервале от 2 до 6. Это позволяет сделать предположение о том, что механизм сорбции всех исследованных радионуклидов ХМГК Микотон достаточно сложен, поскольку включает в себя как внешне-, так и внутридиффузионные процессы, при этом основную роль играют процессы внешней диффузии [297].

ПСОЕ ХМГК Микотон, а также термодинамические параметры сорбции определяли для элементов, доступных в весовых количествах. Концентрации растворов UO_2SO_4 и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ находились в диапазоне $2.4 \cdot 10^{-4}$ -2.4 г/л и $1.5 \cdot 10^{-3}$ -15.2 г/л по U и Eu соответственно. Полученные изотермы сорбции исследуемых элементов представлены на рисунке 3.4.

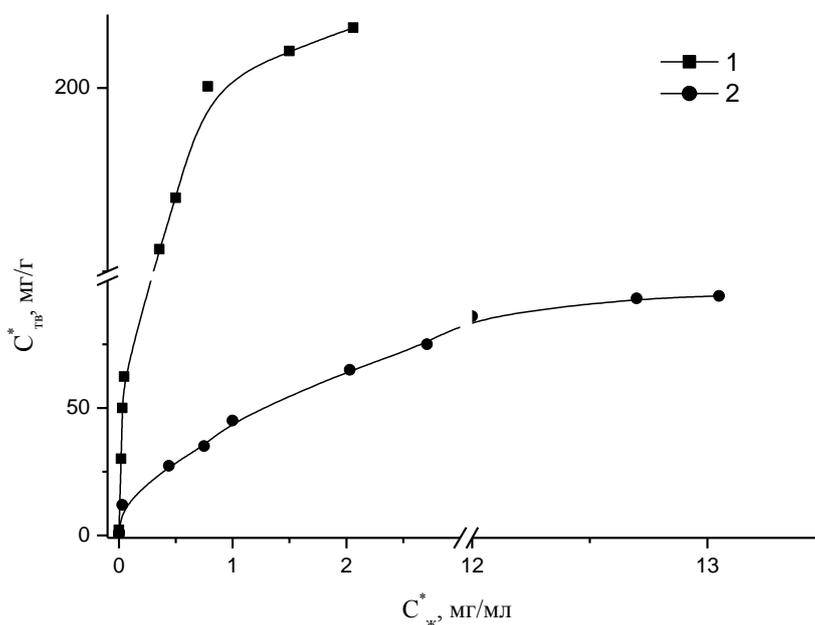


Рисунок – 3.4. Изотермы сорбции ^{233}U (1), ^{152}Eu (2) на ХМГК Микотон из растворов. (1) UO_2SO_4 ($\text{pH}=5$, $V/m = 1000$ мл/г; $T=298$ К); (2) $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ($\text{pH}=4$, $V/m = 1000$ мл/г; $T=298$ К).

Для определения значений ПСОЕ обработку данных проводили по уравнению Ленгмюра, записанного в линейной форме (2.9). В результате установленная величина ПСОЕ для U составила 226 мг, а для Eu – 95 мг на 1 г сухого сорбента. Большее значение обменной

емкости, полученное при сорбции U ХМГК Микотон, по сравнению с чистым хитином (6 мг/г) [137, 138], вероятно, связано с тем, что в состав исследуемого сорбента входит меланин, который является хорошим комплексообразователем по отношению к тяжелым металлам [320] и, возможно, An и Ln. Сведений, касающихся определения значений емкости для Eu на хитине, в литературе не обнаружено.

Термодинамические характеристики сорбции рассчитывали по данным изотерм сорбции для водных растворов при температуре 298 К. Константы сорбционного равновесия составили для $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ 1.8 и 1.3, а химические потенциалы исследуемых элементов (ΔG^0) оказались равными минус 1.3 и минус 0.8 кДж/моль соответственно. Найденные невысокие значения ΔG^0 для обоих элементов могут свидетельствовать о протекании в системе нескольких параллельных процессов, некоторые из которых требуют затрат энергии, а также об образовании поверхностного химического соединения.

Как было показано в разделе 1.2, при разработке процессов извлечения и концентрирования радионуклидов из технологических отходов необходимо учитывать специфические особенности объектов исследования. Концентрация солей может изменяться в широком диапазоне и достигать значений 300-500 г/л в зависимости от места и условий образования таких растворов. Большую проблему представляют комплексообразователи, присутствие которых в растворах значительно ухудшает извлечение радионуклидов при их переработке.

Согласно полученным данным (таблица 3.3) в интервале концентраций NaNO_3 5-500 г/л наблюдается снижение K_d всех исследованных An. Однако значения коэффициентов распределения остаются достаточно высокими и составляют для ^{233}U 1200 мл/г в растворах 500 г/л, а для ^{239}Pu и ^{241}Am – 500 и 700 мл/г при 400 г/л соответственно. Полученные значения K_d для Na_2SO_4 оказались выше, чем в растворах NaNO_3 . Можно видеть, что существенное влияние на сорбцию оказывает присутствие такого сильного комплексообразователя как ЭДТА. Так, увеличение концентрации ЭДТА до 100 мг/л приводит к снижению коэффициентов распределения ^{239}Pu и особенно ^{241}Am . Аналогичная закономерность обнаружена для ^{233}U в растворах 300 г/л NaNO_3 . Более высокие значения K_d , по сравнению с нитратными растворами, получены для ^{233}U и ^{239}Pu в среде NaCl (8 г/л).

Таблица – 3.3. Значения коэффициентов распределения U, Pu, Am при сорбции на ХМГК Микотон в растворах различного химического состава. V/m =100 мл/г, pH=7, фракция 0.5-1.0 мм

| Химический состав раствора (основной компонент) | Концентрация солей, г/л | Химический компонент раствора | Концентрация химического компонента, г/л | K _d , мл/г | | |
|---|-------------------------|-------------------------------|--|-----------------------|-------------------|-------------------|
| | | | | ²³³ U | ²³⁹ Pu | ²⁴¹ Am |
| NaNO ₃ | 5 | ... | ... | 2600 | 1100 | 1200 |
| | | ЭДТА | 0.1 | ... | 320 | 135 |
| | 20 | ... | ... | ... | ... | 1100 |
| | | ... | ... | ... | ... | ... |
| | 300 | ЭДТА | 0.03 | 1500 | ... | ... |
| | | | 0.1 | 510 | ... | ... |
| | 400 | ... | ... | ... | 500 | 700 |
| 500 | ... | ... | 1200 | ... | ... | |
| Na ₂ SO ₄ | 20 | ... | ... | 2750 | 900 | ... |
| | 60 | ... | ... | ... | 1200 | 1800 |
| NaCl | 8 | ЭДТА | 0.1 | 950 | 640 | ... |

3.1.2. Сорбция ⁹⁰Sr

Стронций-90 представляет особую опасность для здоровья человека и живой природы. Этот радионуклид образуется с высоким выходом при реакциях деления U. Являясь чистым β-излучателем с большим периодом полураспада ($T_{1/2}=29$ лет) и максимальной энергией бета-частиц $E_{\beta_{\max}} = 546$ кэВ, он составляет основу долговременных загрязнений. По сравнению с другими радионуклидами ⁹⁰Sr образует преимущественно растворимые формы и легко переносится водными массами на большие расстояния. Склонность к накоплению в костной ткани человека приводит к внутреннему облучению организма β-частицами [34]. В связи с этим выделение ⁹⁰Sr играет важную роль в процессах переработки радиоактивных отходов различного уровня активности, реабилитации природных вод, а также в аналитической практике при экологическом мониторинге. Извлечение и концентрирование Sr является сложной задачей, поскольку протекание сорбционных процессов для этого элемента зависит от химического состава раствора.

Результаты исследования влияния pH раствора и концентрации солей на сорбцию $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ХМГК Микотон представлены на рисунке 3.5. Как видно из рисунка 3.5 (а) для ионов $^{90}\text{Sr}^{2+}$ наблюдалась иная зависимость от pH раствора, чем для U, Pu, Am и Eu (рисунок 3.2). При сорбции из растворов 5 г/л NaNO_3 с ростом pH значения K_d для $^{90}\text{Sr}^{2+}$ монотонно возрастали и достигали максимальной величины $1.2 \cdot 10^3$ мл/г при pH=9.5. Обнаруженные высокие значения K_d на ХМГК Микотон существенно отличаются от данных, известных из литературы для хитина и хитозана [1, 198], в которой высказано мнение, что щелочноземельные элементы практически не сорбируются хитином, а связывание $^{90}\text{Sr}^{2+}$ с хитозаном возможно только в сильнощелочных (pH = 12.5) карбонатных средах при большом избытке последнего. Такое поведение $^{90}\text{Sr}^{2+}$ с ХМГК Микотон, по-видимому, объясняется особенностями строения и состава хитинового комплекса, выделенного из грибов, и, как следствие, более высокими сорбционными свойствами этого полимера*.

Изучение влияния содержания солей на сорбцию $^{90}\text{Sr}^{2+}$ проводили в растворах NaNO_3 в диапазоне концентраций 0-100 г/л. Как видно из рисунка 3.5 (б), с ростом $[\text{NaNO}_3]$ происходило резкое уменьшение значений K_d этого элемента и при содержании соли, например, 50 г/л полученная величина не превышала $2.5 \cdot 10^2$ мл/г. Наблюдаемое снижение эффективности сорбции, вероятно, объясняется тем, что с увеличением концентрации NaNO_3 гидратация ионов $^{90}\text{Sr}^{2+}$ становится менее полной, а их взаимодействие с водой - менее существенным. Кроме того, происходит уплотнение сорбента, приводящее к снижению количества доступных активных центров [321].

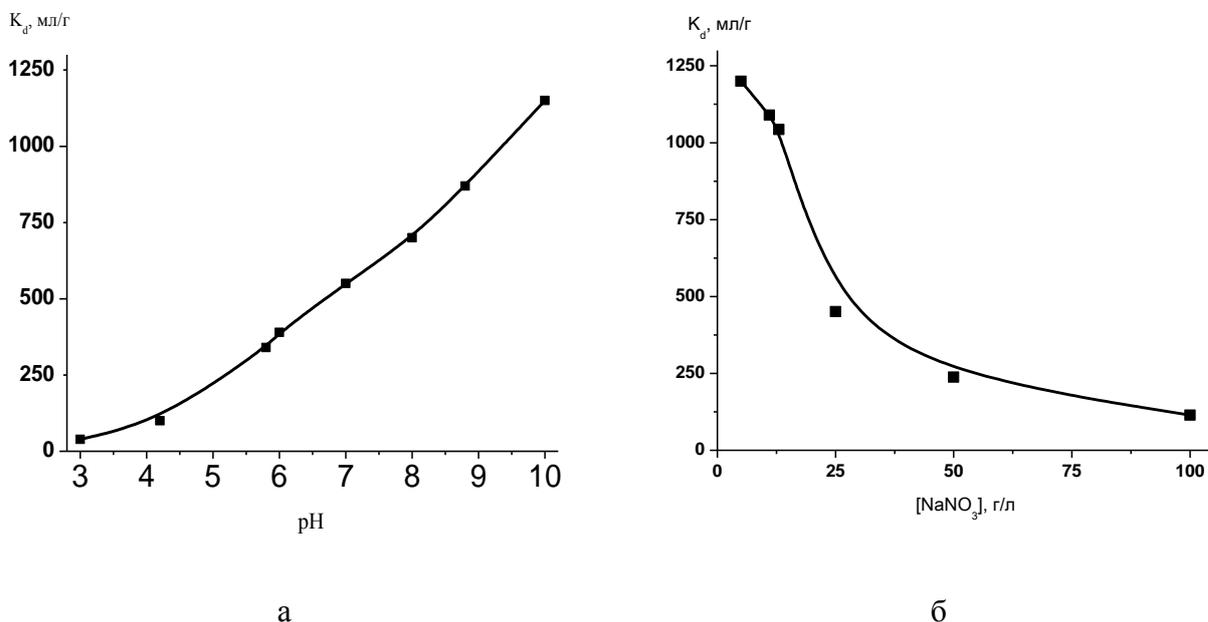


Рисунок – 3.5. Влияние химического состава раствора на сорбцию $^{90}\text{Sr}^{2+}$ ХМГК Микотон ($V/m=1000$ мл/г): (а) – влияние pH раствора. $[\text{NaNO}_3] = 5$ г/л;
(б) – влияние концентрации NaNO_3 . pH – 9.5.

* данные получены совместно с И.Е. Велешко, С.А. Кулюхиным, А.Г. Домантовским, К.В. Розановым, И.А. Кисловой

Исследование кинетики сорбции $^{90}\text{Sr}^{2+}$ на ХМГК Микотон проводили в водном растворе 5 г/л NaNO_3 при pH 9.5. По данным экспериментально полученных кинетических кривых (рисунок 3.6 (а)) определяли время установления кинетического равновесия и область протекания процесса сорбции. Видно, что время достижения кинетического равновесия составляло 60 мин. Рассчитанное по начальному участку кинетической кривой величина константы скорости имела величину $3.1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Для оценки области протекания процесса по методикам [296-298] были определены коэффициенты диффузии и безразмерные критерии подобия Био (Bi). В результате оказалось, что полученное значение \bar{D} составляет $1.4 \cdot 10^{-17} \text{ м}^2/\text{с}$, а величина Bi – 3.8. Поскольку найденное значение Bi находится в диапазоне 0.1 - 30, то можно предположить, что механизм сорбции $^{90}\text{Sr}^{2+}$ на ХМГК Микотон включает в себя как внешнетак и внутридиффузионные процессы, при этом основную роль также как и в случае U и Eu играют процессы внешней диффузии [297].

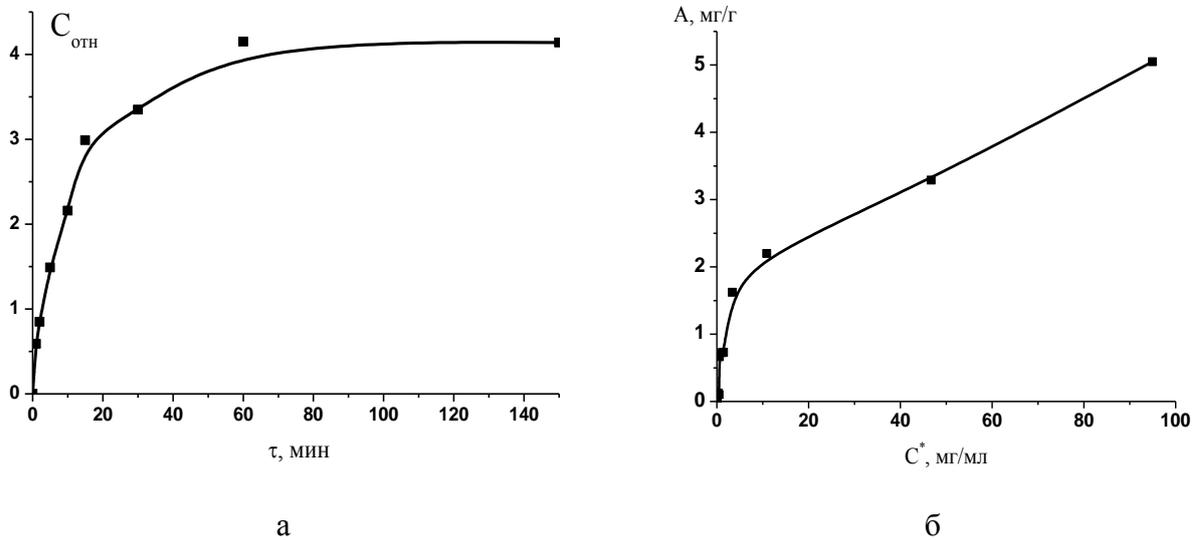


Рисунок – 3.6. Кинетика (а) и изотерма сорбции (б) ^{90}Sr на ХМГК Микотон. (а) - кинетика сорбции в водном растворе 5 г/л NaNO_3 при pH = 9.5 ($V/m = 1000$ мл/г; $C_{отн} = C_0/C - 1$). (б) - изотерма сорбции в водном растворе $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ с pH = 9.5 при 298 К ($V/m = 100$ мл/г)

Экспериментально полученная изотерма сорбции приведена на рисунке 3.6. (б). Расчет PCOE проводили во всем диапазоне исследуемых концентраций $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ по значениям величин сорбции, соответствующим условиям достижения равновесия в системе. Найденное максимальное значение PCOE достигало 5.0 мг/г.

Для аналитического выражения изотермы сорбции использовали уравнение Ленгмюра (2.9), записанного в линейной форме. Рассчитанная по изотерме K составляла 1.4, величина PCOE – 5.5 мг/г. Вычисленное по уравнению изотермы Вант-Гоффа (2.10) значение

химического потенциала ΔG^0 составляла минус 0.8 кДж/моль и оказалась близким по величине к рассчитанным для U и Eu (раздел 3.1.1).

3.1.3. Взаимодействие радионуклидов с меланином из ХМГК Микотон в растворах

Результаты исследований сорбции, представленные в разделах 3.1.1 и 3.1.2, показали, что сорбционная способность ХМГК Микотон по отношению ко всем исследованным радионуклидам оказалась значительно выше, чем для хитина и хитозана. Как отмечалось ранее в литературном обзоре, одной из причин увеличения эффективности сорбентов из грибов является тот факт, что они представляют собой не чистый хитин, а комплекс биополимеров клеточной стенки. Для выявления влияния состава комплексов были проведены исследования сорбционных свойств хитинсодержащих материалов различного состава и происхождения по отношению к $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$ (таблица 3.4).

Таблица – 3.4. Значения коэффициентов распределения $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$ при сорбции хитинсодержащими сорбентами различного происхождения из раствора 5 г/л NaNO_3 , $V/m=100$ мл/г

| Источник получения | Химический состав комплекса, % | | | | Коэффициенты распределения, мл/г | |
|---------------------------------|--------------------------------|---------|--------|---------|----------------------------------|-----------------------|
| | хитин | меланин | глюкан | протеин | $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ | $^{90}\text{Sr}^{2+}$ |
| | | | | | pH=6 | pH=9.5 |
| *Гаммарус | >99 | - | - | - | 2350 | 200 |
| ** <i>Higher Basidiomycetes</i> | 60-95 | 10 | 5-35 | - | 4800 | 1200 |
| ***Пчелиный подмор | 60 | 40 | - | 1-2 | 8100 | 630 |

Производитель:

*- Институт Гипрорыбфлот, Санкт-Петербург, Россия;

** - Институт клеточной биологии и генетической инженерии, Киев, Украина;

*** - Центр «Биоинженерия» РАН, Москва, Компания «Тенториум», Пермь;

Как видно из таблицы 3.4, все рассмотренные материалы, содержащие меланин, обладают высокой сорбционной способностью по отношению к $^{233}\text{UO}_2^{2+}$, при этом эффективность сорбции зависит от содержания меланина. Аналогичное влияние присутствия меланина обнаружено и при сорбции $^{90}\text{Sr}^{2+}$.

* данные получены совместно с И.Е. Велешко, Е.В. Румянцевой.

Влияние меланиновой составляющей на сорбцию $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$ была изучена на примере хитин-меланинового комплекса (ХМК) из подмора пчел (*Apis mellifera*) различной степени очистки. Изучение кинетики сорбции $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ и $^{90}\text{Sr}^{2+}$ показало, что кинетическое равновесие устанавливается за 10 мин, независимо от типа образца. В условиях равновесия для ХМК, ХМК, обработанного H_2O_2 , и ХМК, обработанного смесью H_2O_2 с HCl , определены коэффициенты распределения и степень извлечения исследуемых элементов (таблица 3.5).

Таблица - 3.5 Значения коэффициентов распределения и степени извлечения ^{233}U и ^{90}Sr при сорбции на ХМК, полученных при различных условиях обработки в растворах 5 г/л NaNO_3 , $V/m=100$ мл/г при $\text{pH}=5$ для ^{233}U и $\text{pH}=9.5$ для ^{90}Sr .

| Образец | K_d , мл/г | | Степень извлечения, % | |
|---|--------------------------|-----------------------|--------------------------|-----------------------|
| | $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ | $^{90}\text{Sr}^{2+}$ | $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ | $^{90}\text{Sr}^{2+}$ |
| ХМК | 5100 | 640 | 98.1 | 86.5 |
| ХМК, обработанный H_2O_2 | 1100 | 430 | 91.8 | 81.1 |
| ХМК, обработанный H_2O_2 и HCl | 370 | 150 | 78.8 | 59.9 |

Из данных таблицы следует, что наиболее эффективным сорбентом является необработанный ХМК. Полученные для него значения степени извлечения из растворов составляли 98 % и 86.5 % для ^{233}U и ^{90}Sr соответственно, при этом K_d достигали величин $5.1 \cdot 10^3$ мг/г и $6.4 \cdot 10^2$ мг/г. Дополнительная обработка комплексов осветляющими агентами приводила к снижению сорбционных свойств получаемых продуктов. Однако при очистке H_2O_2 степень извлечения и K_d исследуемых радионуклидов оставались высокими. Таким образом, чем жестче условия обработки ХМК, тем ниже способность получаемого продукта извлекать радионуклиды из раствора. Обнаруженная закономерность, вероятно, связана с разрушением меланиновой составляющей ХМК обрабатываемыми растворами: H_2O_2 и смесью H_2O_2 с HCl .

Для оценки влияния меланиновой составляющей на сорбцию радионуклидов ХМК Микотон было проведено изучение взаимодействия $^{233}\text{UO}_2^{2+}$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ с водорастворимым меланином, выделенным из препарата Микотон – хитин-меланин глюканового комплекса в процессах соосаждения в растворах различного химического состава. Меланин из препарата Микотон – хитин-меланин глюканового комплекса получали в лаборатории прикладных проблем биологического факультета Белорусского государственного университета по методике [322]. Для меланиновых полимеров характерно наличие высокостабильных парамагнитных центров, разнообразных реакционноспособных функциональных групп, а также системы сопряженных двойных связей в их молекулах.

Содержание С и Н в очищенном меланине из ХМК Микотон определяли путем его сжигания в быстром токе кислорода, количественное измерение N проводили с помощью

микрометода Дюма в модификации Климовой [322]. Данные по элементному составу показали, что в выделенном меланине количество N, C и H составляло 0.86, 42.53 и 5.34 % соответственно. Значение N оказалось сравнимым с количеством азота в алломеланинах (0.3-0.7 %) [323]. Полученный препарат хорошо растворим в нейтральных и щелочных средах (растворимость в воде - 50 г/л). Исследование растворимости в кислотах и щелочах показало, что меланин хорошо растворяется в HCl в интервале концентраций 0.01-1 М, а также в 0.1 М HNO₃ и CH₃COOH. Кроме того, полное растворение полимера наблюдалось и в слабощелочных средах NaOH и NH₄OH с концентрацией 0.1 М. Понижение кислотности до pH 3 вызывало выпадение осадка темно-коричневого цвета.

Концентрации исследованных растворов находились в интервале 50-250 мг/л для U, а для Eu и Sr составляла 250 мг/л. Радионуклиды ²³³U, ¹⁵²Eu и ⁹⁰Sr использовали как радиоактивные метки весовых количеств соответствующих элементов. Удельная активность растворов составляла 10⁵-10⁶ Бк/л. Для соосаждения ²³³UO₂²⁺, ¹⁵²Eu³⁺ и ⁹⁰Sr²⁺ необходимое количество меланина в виде раствора меланина в воде с концентрацией 50 г/л вводили в подготовленные модельные растворы соответствующих солей металлов, содержащих радионуклиды.

Для оценки связывающей способности меланина по отношению к U получена зависимость изменения концентрации ²³³UO₂²⁺ от pH раствора в присутствии полимера (рисунок 3.7).

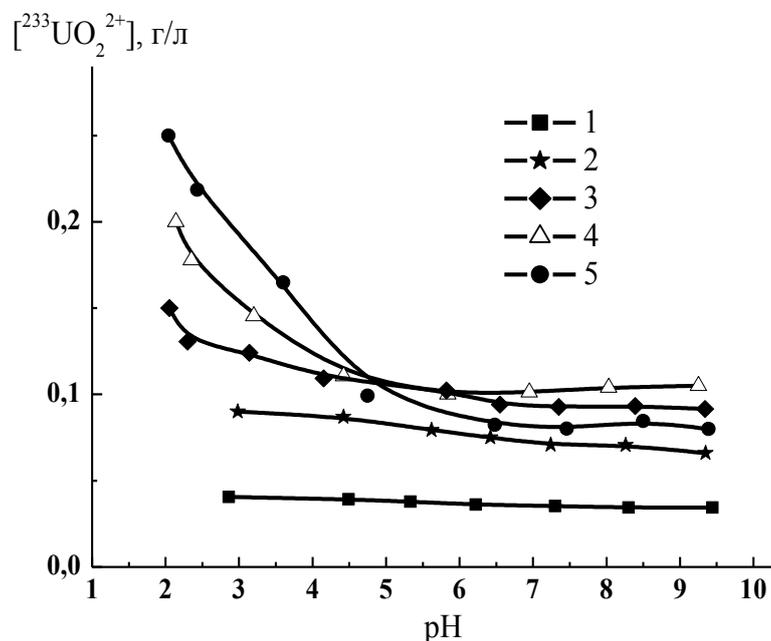


Рисунок – 3.7. Зависимость изменения концентрации ²³³UO₂²⁺ в растворах UO₂SO₄ от pH среды в присутствии меланина. Концентрация меланина 0.1 %, [²³³UO₂²⁺] 50 (1), 100(2), 150 (3), 200 (4), 250 (5) мг/л.

Как видно из рисунка 3.7, 0.1 % раствор меланина количественно удерживал до 100 мг/л урана в интервале значений рН 1-9.5. В растворах с концентрацией $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ более 100 мг/л с ростом рН сначала наблюдалось изменение соотношения U–меланин и частичное выпадение образовавшегося комплекса в осадок, а в интервале рН 5-9.5 происходила стабилизация его состава в растворе. Осадок имел коричневую окраску, а раствор надосадочной жидкости изменял свой цвет на светло-коричневый. Такое поведение U, вероятно, объясняется тем, что при повышении его концентрации в растворе может происходить сшивка полимера ионами металла, приводящая к уменьшению растворимости комплекса $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ –меланин и образованию осадка. Ход кривых в интервале рН 5-9.5 указывал на близость составов растворов в надосадочной жидкости независимо от исходной концентрации U*.

На рисунке 3.8 приведены данные по сосаждению $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ в зависимости от концентрации меланина в растворе в интервале рН 1-9.5.

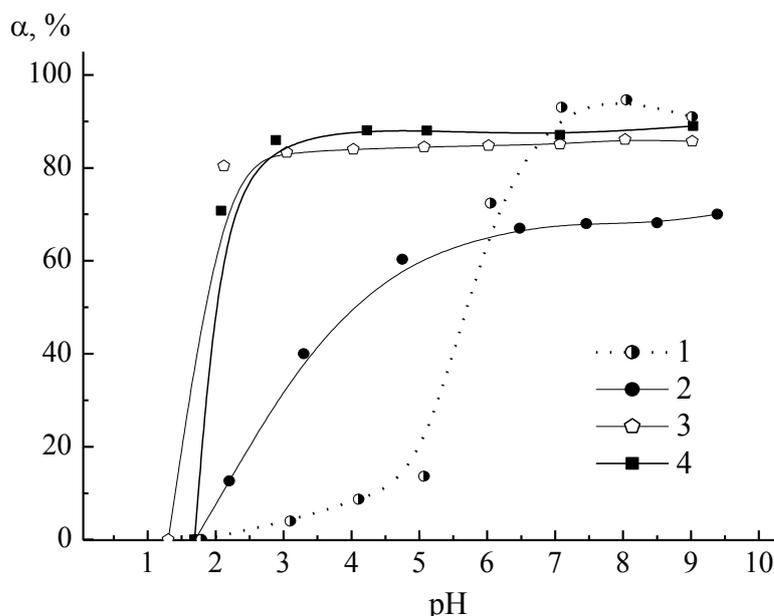


Рисунок – 3.8. Зависимость степени сосаждения α $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ в растворах UO_2SO_4 от концентрации меланина в интервале рН 1-10. $[^{233}\text{UO}_2^{2+}]$ 250 мг/л, концентрация меланина 0 (1), 0.1 (2), 0.8 (3), 5.0 (4) %.

Как можно видеть, с увеличением содержания полимера значение α для $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ возрастало. При концентрации меланина в растворе 0.8 % ее величина достигала 90 %, повышение содержания полимера до 5 % практически не изменяло степень сосаждения $^{233}\text{UO}_2^{2+}$. По сравнению с растворами без меланина (рисунок 3.8, кривая 1) в его присутствии

* данные получены совместно с И.Е. Велешко, Е.В. Румянцевой, Н.А. Буданцевой, Л.С. Гальбрайхом, Н.В. Сушинской

значение рН соосаждения $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ смещалось в кислую область. Максимальное значение α достигалось уже при рН 3. Исключение составляли растворы с низкой концентрацией полимера (0.1 %). Полученное в этих условиях значение степени соосаждения $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ не превышало 70 %. Следует отметить, что во всех случаях растворы надосадочной жидкости и осадок имели коричневую окраску. Можно предположить, что состав и растворимость комплексных соединений меланина с $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ зависит от концентрации компонентов в растворе. С этим, по-видимому, связаны различия, обнаруженные в величинах α . Действительно, если бы взаимодействие отсутствовало, то наблюдалось бы полное выпадение U, поскольку образование нерастворимых гидролизных форм $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ в водных растворах UO_2SO_4 происходит уже при рН 4. При этом осадок имел бы желтую окраску с зеленоватым оттенком, так как в этих условиях осадкообразование меланина не происходит. Для подтверждения высказанного предположения проведена оценка устойчивости полученных соединений в различных средах. В результате показано, что выделенные осадки полностью растворяются в 1М HCl и 0.5М NaOH, образуя при этом растворы светло-коричневого цвета.

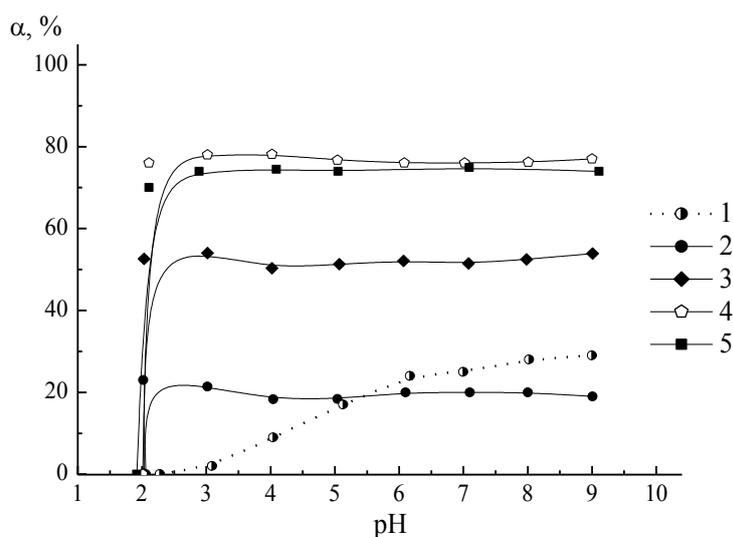


Рисунок – 3.9. Зависимость степени соосаждения α $^{90}\text{Sr}^{2+}$ в растворах $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ от концентрации меланина в интервале рН 1-10. $[\text{Sr}^{2+}]$ 250 мг/л, концентрация меланина 0 (1), 0.1 (2), 0.4 (3), 0.8 (4), 5.0 (5) %.

концентрации в растворе. При этом соосаждение обоих элементов протекало в интервале рН 2-9.5. Максимальные величины α для $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и Eu^{3+} - 80 и 85 %, соответственно, достигались при содержании полимера 0.8 % и не менялись при увеличении концентрации меланина до 5 %. Изменение рН практически не влияло на α $^{90}\text{Sr}^{2+}$, а ее величина зависела от соотношения металл–меланин и растворимости образовавшегося комплекса в растворе. Для Eu^{3+} ход кривых

Для сравнения связывающей способности меланина с элементами различной электронной конфигурации получены данные по соосаждению $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ в аналогичных условиях (рисунок 3.9, 3.10). Там же приведены кривые осаждения гидролизных форм обоих радионуклидов. Можно видеть, как и в случае с UO_2^{2+} , α для $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ зависела от содержания меланина и увеличивалась с ростом его

соосаждения имел аналогичный характер, кроме зависимости, полученной в растворе с концентрацией меланина 0.1 %. В этом случае стабилизация состава комплекса происходила в интервале рН 7-10, а значение α составляло 65 - 70 %.

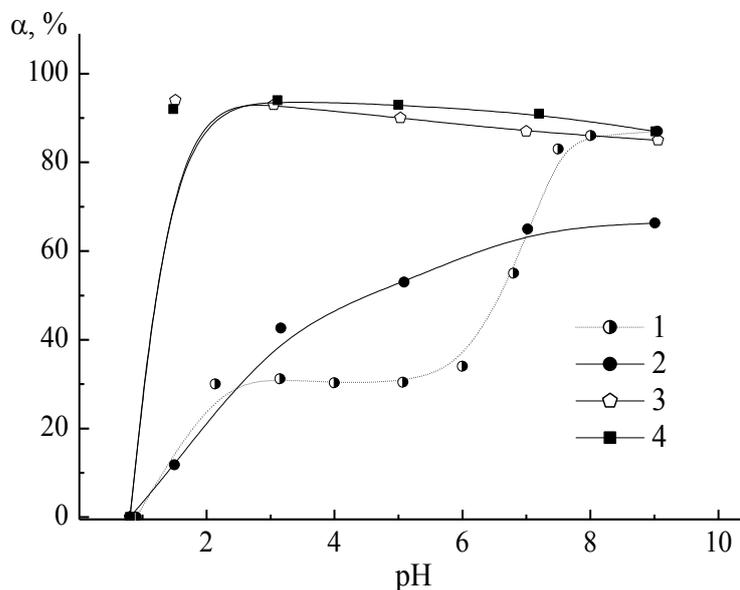


Рисунок – 3.10. Зависимость степени соосаждения α $^{152}\text{Eu}^{3+}$ в растворах $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ от концентрации меланина в интервале рН 1-10. $[\text{Eu}^{3+}]$ 250 мг/л, концентрация меланина 0, (1), 0.1 (2), 0.8 (3), 5.0 (4) %.

Полученные результаты указывают на возможность связывания $^{90}\text{Sr}^{2+}$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ с меланином в растворе. Отсутствие взаимодействия приводило бы к образованию осадков нерастворимых гидролизных форм $^{152}\text{Eu}^{3+}$ при рН 7 (рисунок 3.10, кривая 1), в то время как $^{90}\text{Sr}^{2+}$ оставался бы в растворе во всем исследуемом интервале рН, поскольку полное выпадение его гидролизных форм в водных растворах наблюдается при рН 11.

Для выяснения характера взаимодействия

ионов металлов с меланиновыми полимерами получены ИК-спектры исходного меланина и его осадков после контакта с растворами UO_2SO_4 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Волновые числа максимумов основных полос поглощения ИК-спектров исследуемых образцов приведены в таблице 3.6. Возможное отнесение колебаний сделано с учетом литературных данных [324, 325]. Как видно, взаимодействие ионов UO_2^{2+} , Sr^{2+} и Eu^{3+} с некоторыми функциональными группами исследованного полимера подтверждается изменением характера ИК-спектров металлосодержащих образцов по сравнению со спектром исходного меланина.

Исходный меланин. В высокочастотной области спектра $4000 - 2700 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются три суммарные, плохо разрешенные полосы поглощения средней интенсивности. Первая из них отвечает валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$ различной природы и $\nu(\text{NH})$ аминогрупп в составе меланина. Вторая, в интервале $2950-2860 \text{ см}^{-1}$, соответствует валентным колебаниям метиленовых групп алкильных цепей и метиновых групп ароматических фрагментов. Третья полоса поглощения, меньшей интенсивности, в интервале от 2750 до 2620 см^{-1} , характерна для неионизированных карбоксилатных групп, участвующих в водородных связях.

Таблица – 3.6. Положение максимумов полос поглощения образцов меланина и его комплексов с UO_2^{2+} , Eu^{3+} и Sr^{2+} в интервале длин волн $4000\text{-}400\text{ см}^{-1}$ [324, 325]

| Тип колебаний | Положение максимумов основных полос поглощения, см^{-1} | | | |
|--|--|---|---------------------------|------------------------------------|
| | меланин | меланин- UO_2^{2+} | меланин- Eu^{3+} | меланин- Sr^{2+} |
| $\nu(\text{OH})$; $\nu(\text{NH})$ | 3413, 3260 | 3416; 3272 | 3396; 3204 | 3428; 3292 |
| $\nu(\text{CH})$ | 2944; 2930, 2863; | 2956; 2924; 2894; 2864 | 2952; 2928; 2872; 2852 | 2956; 2924; 2872; 2852 |
| $\nu(\text{C=O})$; $\delta(\text{NH}_2)$; $\delta(\text{H}_2\text{O})$; $\nu(\text{CN})$ | 1690; 1677; 1653; 1622; 1568; 1532; 1513 | 1690; 1677; 1653; 1622; 1568; 1533; 1513 | 1632 | 1704; 1648; 1624; 1584; 1516 |
| $\delta(\text{CH})$; $\rho(\text{CH})$; $\nu(\text{C=C})$; | 1432; 1418; 1392; 1352 | 1472; 1392; 1352 | 1448; 1368; 1320 | 1320 |
| $\nu(\text{C-OH})$; | 1296 | 1232 | 1248 | 1268 |
| $\nu(\text{C-C})$ $\delta(\text{CH})$ | 1104; 1076; 1041 | 1152; 1076; 1036 | 1156; 1092; 1036 | 1156; 1056 |
| $\nu(\text{UO}_2^{2+})$ | - | 920 | - | - |
| $\gamma(\text{CH})$ | 876; 833 | | 804 | |
| $\gamma(\text{NH})$ | 768; 702 | 720; 684 | 684; 492 | 780; 708; 544 |

В диапазоне частот $1700\text{-}1350\text{ см}^{-1}$ присутствуют несколько частично перекрывающихся полос поглощения большой интенсивности, которые являются характеристическими для валентных колебаний карбонильной группы $\nu(\text{C=O})$ и $\nu(\text{C=C})$ ароматических фрагментов, а также деформационных (ножничных) колебаний аминогрупп $\delta(\text{NH}_2)$. Возможно также проявление деформационных колебаний $\delta(\text{H}_2\text{O})$ молекулярной воды, остаточной, либо окклюзированной в ходе приготовления образца. Полоса небольшой интенсивности с максимумом при 1296 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям $\nu(\text{C-OH})$ фенольных фрагментов. Деформационные колебания различных типов метиленовых и метиновых групп, принадлежащих алифатическим и ароматическим фрагментам в составе меланина, проявляются индивидуальными узкими полосами ниже 1100 см^{-1} .

UO_2^{2+} - содержащий образец. ИК-спектр меланина после взаимодействия с UO_2^{2+} группами демонстрирует ряд отличий от описанного выше. В спектре появляется новая полоса поглощения при 920 см^{-1} , типичная для антисимметричных колебаний группировки UO_2^{2+} . Связывание UO_2^{2+} возможно посредством различных функциональных групп меланина – карбоксильных, фенольных или азотсодержащих. Отметим, что суммарная полоса при 3415-

3272 cm^{-1} , соответствующая колебаниям $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{NH})$, практически не меняет формы, интенсивности и положения максимумов; это указывает на индифферентность аминогрупп по отношению к UO_2^{2+} . В то же время заметно увеличивается интенсивность полос колебаний $\nu(\text{CH})$, при этом вместо слабой плохо разрешенной полосы с тремя максимумами появляются два отчетливых дублета. Хотя колебания $\nu(\text{CH})$ считаются мало зависимыми от изменения геометрии молекулы, видимо, в данном случае увеличение их интенсивности может быть связано с возмущающим влиянием координации UO_2^{2+} соседней функциональной группой, например, фенольной. В пользу такого заключения свидетельствует также и значительное понижение частоты колебания Ar-OH до 1232 cm^{-1} , что является характерным для участия фенольных групп в координации. Кроме того, повышаются все частоты, отнесенные к различным колебаниям $\nu(\text{C-C})$ и $\delta(\text{CH})$ фенильного кольца в области 1100-1000 cm^{-1} .

Участие карбоксильных групп в координации UO_2^{2+} проявляется в спектре, прежде всего, исчезновением поглощения в области 1750-1620 cm^{-1} , отнесенного к колебаниям неионизированных карбоксилатных групп. У наблюдаемой в спектре сложной полосы с большой полушириной в интервале 1690-1350 cm^{-1} не изменяется положение максимумов ее высокочастотных компонентов, однако увеличивается интенсивность и полностью разрешается компонента при 1533 cm^{-1} . Это позволяет сделать вывод о наличии в структуре меланина некоторого количества имидазольных фрагментов, атомы азота которых могут координироваться с UO_2^{2+} .

Eu³⁺ - содержащий образец. Колебания связей Eu-O обычно наблюдаются за пределами исследованной области спектра, поэтому о взаимодействии иона Eu^{3+} с функциональными группами меланина можно судить лишь по изменению частот колебаний лигандов. Как и в предыдущем случае, участие карбоксильных групп в координации иона Eu^{3+} подтверждается отсутствием поглощения в диапазоне 1750-1620 cm^{-1} и отчетливыми изменениями в структуре, интенсивности и положении полосы, ассоциированной с валентными колебаниями $\nu(\text{COO}^-)$. Понижение частоты колебания Ar-OH , связанное с координацией фенольных групп, происходит до 1248 cm^{-1} , т.е. сдвиг этой полосы меньше, чем в случае UO_2^{2+} , вследствие меньшего поляризующего действия иона Eu^{3+} .

В высокочастотной области спектра этого образца наблюдается заметный длинноволновый сдвиг полос колебаний $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{NH})$, что может указывать на вовлечение аминногрупп в систему водородных связей с донорными атомами кислорода и имидазольного азота, присутствующими в структуре меланина. Возможность координации аминногрупп с ионом Eu^{3+} предположить трудно, поскольку известные данные о строении комплексов ионов Ln с аминокислотами прямо указывают на отсутствие такого взаимодействия [326-328].

Sr²⁺ - содержащий образец имеет ИК-спектр, весьма близкий к спектру образца с UO₂²⁺, причем полосы поглощения, соответствующие колебаниям $\nu(\text{OH})$ и $\nu(\text{NH})$, наблюдаются даже при более высоких частотах, чем в спектре исходного меланина. Следует заметить, что при исследовании ИК-спектров аминокислот было показано, что сдвиг частот колебаний их функциональных группировок может быть pH-зависимым и отражать степень депротонирования [329]. Частота колебаний $\nu(\text{Ar-OH})$ координированных фенольных групп закономерно выше, чем в спектрах первых двух образцов. Для иона Sr²⁺ также нехарактерно образование координационной связи с аминогруппами [330]. Можно полагать, что связывание ионов UO₂²⁺, Eu³⁺ и Sr²⁺ возможно, прежде всего, за счет карбоксильных и фенольных групп меланина.

Для определения влияния химического состава на связывание радионуклидов меланином проведены эксперименты по соосаждению ²³³UO₂²⁺ в растворах с различным содержанием солей. Согласно полученным данным (таблица 3.7), влияние солей на эффективность соосаждения UO₂²⁺ можно охарактеризовать следующей последовательностью: NaNO₃ = Na₃PO₄ > Na₂SO₄. При этом с ростом концентраций NaNO₃ и Na₃PO₄ происходило увеличение α UO₂²⁺ по сравнению с полученным значением в исходном растворе UO₂SO₄ (рисунок 3.10). В то же время присутствие Na₂SO₄ существенно снижало эту величину. Для сред, содержащих ионы Ca²⁺, степень соосаждения UO₂²⁺ оставалась высокой даже при концентрации кальция 1.0 г/л. Можно видеть, что существенное влияние на соосаждение оказывает присутствие такого сильного комплексообразователя как ЭДТА, присутствующего практически во многих типах НАО. Введение в раствор ЭДТА в количестве 0.01 г/л снижало α ²³³UO₂²⁺ до 56.7 %. Тем не менее, в интервале концентраций 0.01-100 мг/л ЭДТА степень соосаждения UO₂²⁺ изменялась незначительно.

Таким образом, проведенные исследования показали, что меланин может играть важную роль в процессах взаимодействия ²³³UO₂²⁺, ¹⁵²Eu³⁺ и ⁹⁰Sr²⁺ с ХМГК Микотон, при этом механизм сорбции является сложным. Основываясь на данных ИК-спектроскопии, можно предположить, что связывание исследуемых ионов происходит за счет карбоксильных и фенольных групп меланина. Изучение соосаждения ²³³UO₂²⁺ с меланином в присутствии различных солей и ЭДТА позволило выявить ряд специфических особенностей их взаимодействия. Так, например, увеличение концентрации солей, таких как NaNO₃ и Na₃PO₄, приводит, по-видимому, к уменьшению растворимости комплексов металл-меланин. С другой стороны, в растворах Na₂SO₄ может происходить сшивка полимера SO₄²⁻ группами, сопровождающаяся

уменьшением доступных активных групп для связывания UO_2^{2+} . Подобные явления наблюдались авторами [50] при изучении взаимодействия $^{233}UO_2^{2+}$ с хитозаном.

Таблица – 3.7. Влияние химического состава растворов на степень соосаждения α UO_2^{2+} от концентрации меланина при pH 9.0. Концентрация UO_2^{2+} - 250 мг/л, меланина - 0.1 %.

| Химический состав раствора (основной компонент) | Концентрация, г/л | α , % |
|--|-------------------|--------------|
| NaNO ₃ | 0.1 | 87.3 |
| | 0.5 | 87.9 |
| | 1.0 | 88.0 |
| | 5.0 | 88.8 |
| Na ₂ SO ₄ | 0.1 | 57.1 |
| | 0.2 | 56.9 |
| | 0.5 | 52.7 |
| | 2.0 | 42.5 |
| | 5.0 | 39.5 |
| Na ₃ PO ₄ | 0.5 | 96.9 |
| | 2.5 | 84.3 |
| ЭДТА* | 0.01 | 56.7 |
| | 0.02 | 55.2 |
| | 0.05 | 54.1 |
| | 0.10 | 44.9 |
| Ca ²⁺ * | 0.5 | 80.8 |
| | 1.0 | 70.5 |

* данные получены в растворе 5 г/л NaNO₃

3.2 Изучение сорбционных свойств ХМГК Микотон, модифицированного неорганическими соединениями, по отношению к Cs и Sr в растворах сложного химического состава

Как отмечалось ранее (раздел 3.1), особенностями ХМГК Микотон являются тоноковолокнистая структура, обеспечивающая развитую поверхность, высокая механическая прочность волокон, наличие в структуре нескольких функциональных групп и способность образовывать бумагоподобные материалы. В совокупности все это открывает большие возможности для получения модифицированных сорбентов с необходимыми сорбционными и технологическими характеристиками. Применительно к ХМГК Микотон можно использовать как введение новых функциональных групп, так и композитный способ. Последний

заключается в закреплении неорганического соединения, обладающего специфическими сорбционными свойствами, на развитой поверхности волокон полимера. Процесс может осуществляться за счет взаимной адгезии при некотором набухании волокон во влажной среде или при участии связующего вещества.

3.2.1. Сорбция ^{137}Cs композитным материалом на основе ХМГК Микотон, содержащим гексацианоферрат (II) калия и меди

Как следует из литературного обзора (разделы 1.4, 1.5.1) ферроцианиды двухвалентных металлов с калием выступают в качестве неорганических соединений, обладающих высокой эффективностью по отношению к Cs. Эти соли проявляют не только высокую селективность по отношению к ионам тяжелых щелочных металлов, но и устойчивы в нейтральных и слабокислых средах. В работе для извлечения ^{137}Cs в качестве модификатора использовали гексацианоферрат (II) калия и меди ($\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Сорбент Микотон-Cs был приготовлен в ООО «Микотон-Агликон» (Киев, Украина) по методике [25]. Выбор степени модификации был осуществлён по литературным данным. Для исследования авторы [158] использовали серию образцов с содержанием модификатора от 1 до 30 масс % сорбент.

Таблица – 3.8. Значения коэффициентов распределения ^{137}Cs при сорбции ХМГК Микотон-Cs с различным содержанием модификатора из растворов NaNO_3 при pH 6

| Концентрация NaNO_3 , г/л | K_d , мл/г, при содержании $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, % | | | |
|------------------------------------|--|------------------|------------------|------------------|
| | 1-1.5 | 3-4 | 10 | 30 |
| H_2O | $1.5 \cdot 10^4$ | $3.3 \cdot 10^4$ | $1.1 \cdot 10^5$ | $1.2 \cdot 10^5$ |
| 5 | - | - | - | $1.8 \cdot 10^4$ |
| 12 | - | - | - | $1.0 \cdot 10^4$ |
| 57 | - | - | - | $1.1 \cdot 10^4$ |
| 85 | $1.4 \cdot 10^2$ | $3.3 \cdot 10^3$ | $4.5 \cdot 10^3$ | - |
| 100 | 10^2 | $2.2 \cdot 10^2$ | $1.6 \cdot 10^3$ | - |
| 250 | 41.0 | $2.3 \cdot 10^2$ | $1.4 \cdot 10^3$ | - |
| 400 | - | - | $8 \cdot 10^2$ | $1.6 \cdot 10^4$ |

В таблице 3.8 приведены значения K_d для ^{137}Cs , полученные при его сорбции ХМГК Микотон-Cs, содержащим различное количество модификатора, в солевых растворах с концентрацией NaNO_3 до 400 г/л. Как видно из таблицы 3.8, чем выше концентрация солей в растворе, тем большее содержание модификатора в сорбенте требуется для эффективной сорбции этого элемента. Так, если для извлечения ^{137}Cs из растворов

с концентрацией 250 г/л NaNO_3 вполне достаточно 10 % [$K_d(\text{Cs}) = 1.4 \cdot 10^3$ мл/г], то при работе с растворами с концентрацией 400 г/л NaNO_3 необходим сорбент, модифицированный не менее чем на 30 %. Сорбент, содержащий 30 % модификатора, работает с высокой эффективностью в растворах во всем исследуемом диапазоне концентраций NaNO_3 вплоть до 400 г/л при этом значения K_d Cs практически не зависят от содержания соли в растворе и составляют 10^4 мл/г. В

связи с чем, ХМГК Микотон-Cs, содержащей 30 % модификатора, был выбран для дальнейшего применения в исследованиях.

Поверхность композитного сорбента ХМГК Микотон-Cs, содержащего 30 % модификатора, исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 3.11).

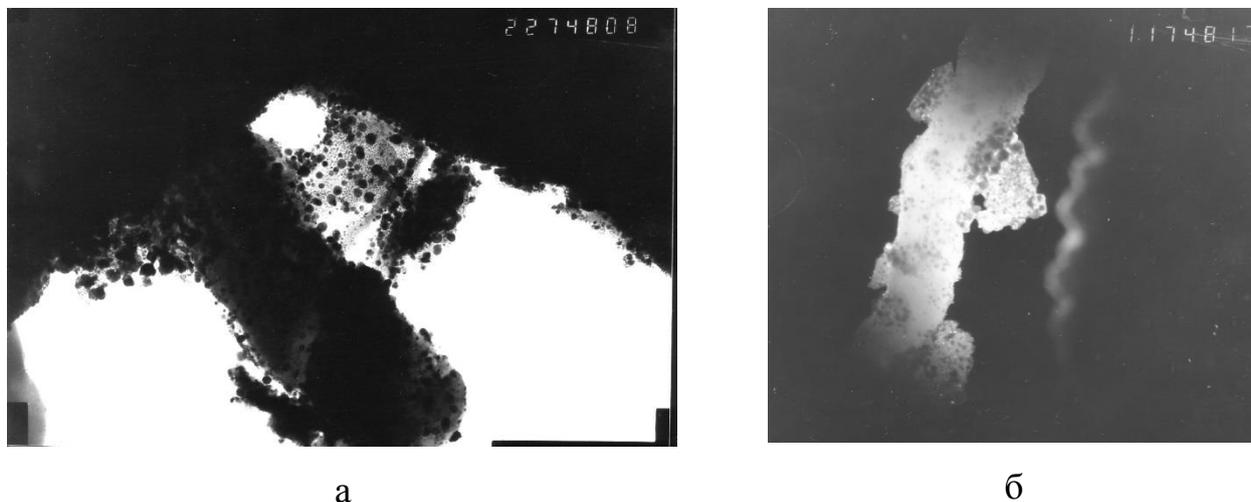


Рисунок – 3.11. Электронно-микроскопические изображения поверхности ХМГК Микотон-Cs, содержащего 30 % модификатора: а-светлопольная, б-темнопольная

Степень закрепления частиц модификатора $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ на волокнах ХМГК Микотон-Cs, а также размер частиц определяли на основании светлопольных электронно-микроскопических изображений (СЭМИ) (рисунок 3.11 а). Получение темнопольных электронно-микроскопических изображений (ТЭМИ) (рисунок 3.11, б) дает возможность безошибочно отличить кристаллические частицы, образующиеся в результате осаждения модификатора на поверхности волокон ХМГК Микотон-Cs. Анализ СЭМИ и ТЭМИ позволил оценить максимальный размер агломератов частиц модификатора. Размер частиц $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ для сорбента ХМГК Микотон-Cs составил 1.0-1.5 мкм. Кроме того, из рисунка 3.11 видно, что частицы модификатора располагаются на поверхности волокон в виде отдельных мелких кристаллов или групп. Можно ожидать, что при таком размере модификатора сорбционное равновесие в системе должно устанавливаться достаточно быстро. Действительно, как видно из рисунка 3.12, время достижения сорбционного равновесия для $^{137}Cs^+$ на ХМГК Микотон-Cs в растворах с концентрацией 5 г/л $NaNO_3$ не превышало 5-10 мин, а константа скорости химической реакции, рассчитанная по начальному участку кинетической кривой, составляла 1.01 с^{-1} .

* данные получены совместно с А.Н. Велешко, С.А. Кулюхиным, А.Г. Домантовским, К.В. Розановым, И.А. Кисловой

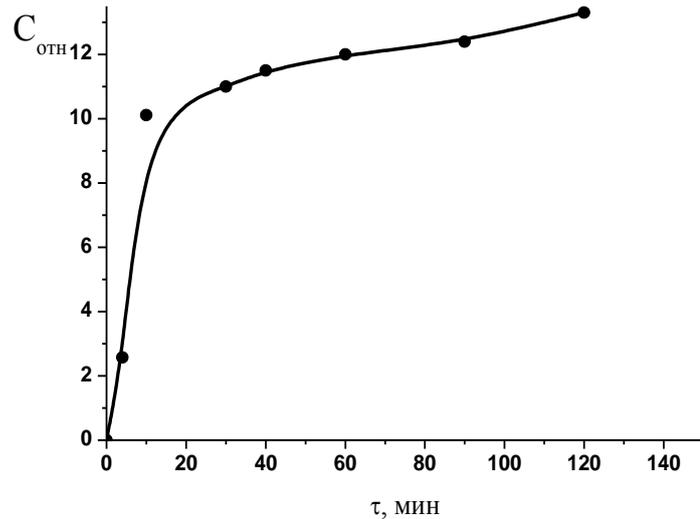


Рисунок – 3.12. Кинетика сорбции ^{137}Cs композитным сорбентом ХМГК Микотон-Сs в водном растворе 5 г/л NaNO_3 при pH 6 ($V/m=1000$ мл/г).

Зависимость K_d от pH среды получена при сорбции ^{137}Cs в растворах NaNO_3 с концентрацией 5 г/л (рисунок 3.13). Как видно из рисунка 3.13, во всём исследуемом интервале

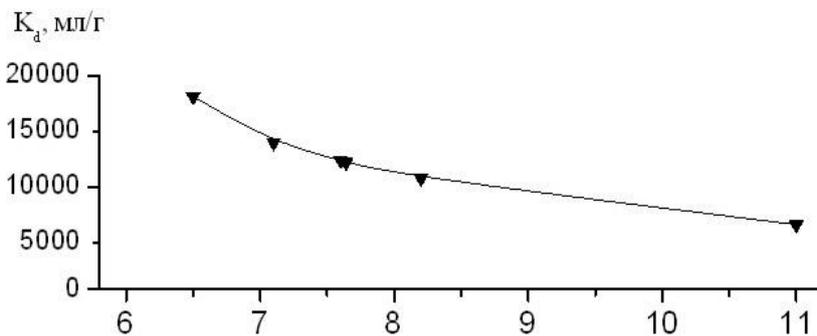


Рисунок – 3.13. Влияние pH на сорбцию ^{137}Cs на сорбенте ХМГК Микотон-Сs из 5 г/л водного раствора NaNO_3 , $V/m = 1000$ мл/г

pH раствора для ^{137}Cs наблюдались высокие значения K_d ($\sim 10^4$ мл/г). Уменьшение сорбционной способности ХМГК Микотон-Сs, обнаруженное в щелочной области pH, по-видимому, связано с частичным разрушением $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на поверхности волокон модифицированного сорбента.

Для оценки энергии взаимодействия сорбата с сорбентом получена изотерма сорбции и рассчитана ПСОЕ по $^{137}\text{Cs}^+$ на ХМГК Микотон-Сs (рисунок 3.14). Обработку результатов проводили по уравнению Ленгмюра (2.9), записанного в линейной форме. Рассчитанная по изотерме константа сорбционного равновесия составляла 63.7, величина ПСОЕ 4.1 мг/г. Экспериментальное значение ПСОЕ (рисунок 3.14) достигало 2.4 мг/г. Вычисленная по уравнению изотермы Вант-Гоффа (2.10) величина химического потенциала ΔG^0 составляла минус 10.3 кДж/моль. Несмотря на то, что полученное значение на порядок превышало величины, обнаруженные ранее на Микотоне для радионуклидов U, Eu и Sr, тем не менее, оно

не превышало 40 кДж/моль и процесс адсорбции этого элемента согласно [299] можно отнести к слабым взаимодействиям.

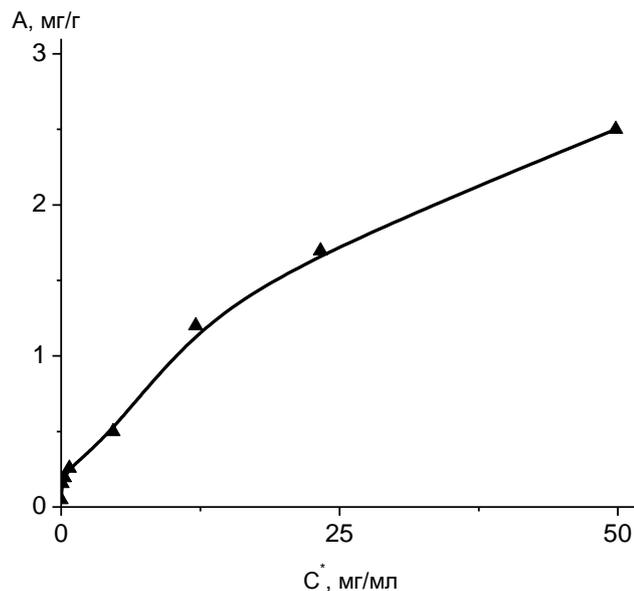


Рисунок – 3.14. Изотерма сорбции ионов $^{137}\text{Cs}^+$ на сорбенте ХМГК Микотон-Сs из водного раствора при pH = 6 при 298 К ($V/m = 100$ мл/г).

3.2.2. Сорбция ^{90}Sr сорбентами на основе ХМГК Микотон, содержащими оксид марганца и сульфат бария

Как было показано в разделе 3.1.2, применение ХМГК Микотон для сорбции ^{90}Sr ограничивается химическим составом растворов. Показано, что в интервале концентраций солей 5-10 г/л с ростом pH раствора K_d стронция монотонно возрастают и при pH 9.5 достигают $1.2 \cdot 10^3$ мл/г. Однако увеличение $[\text{NaNO}_3]$ свыше 10 г/л приводит к резкому понижению K_d ^{90}Sr независимо от pH. Кроме того, значительное влияние оказывает и присутствие ионов Ca^{2+} в растворе. Так уже при концентрации ионов Ca^{2+} 0.01 г/л K_d стронция на ХМГК Микотон не превышали 50. В то же время известно, что высокой сорбционной эффективностью по отношению к ^{90}Sr обладают неорганические сорбенты на основе MnO_2 [98, 99]. Сорбционные свойства последних в значительной степени зависят от структуры MnO_2 и способа его получения [100]. Кроме того, высокая степень извлечения ^{90}Sr из растворов также может быть достигнута на сорбентах, содержащих подвижные ионы бария [67].

Для выделения ^{90}Sr из растворов сложного химического состава на основе ХМГК Микотон были получены композитные сорбенты MSB15 и MDM15 (рисунок 3.15). Синтез проводили по специально разработанным методикам (раздел 2.3.3). В состав MSB15 в качестве неорганического ионообменника входил BaSO_4 , композитный сорбент MDM15 содержал MnO_2 .

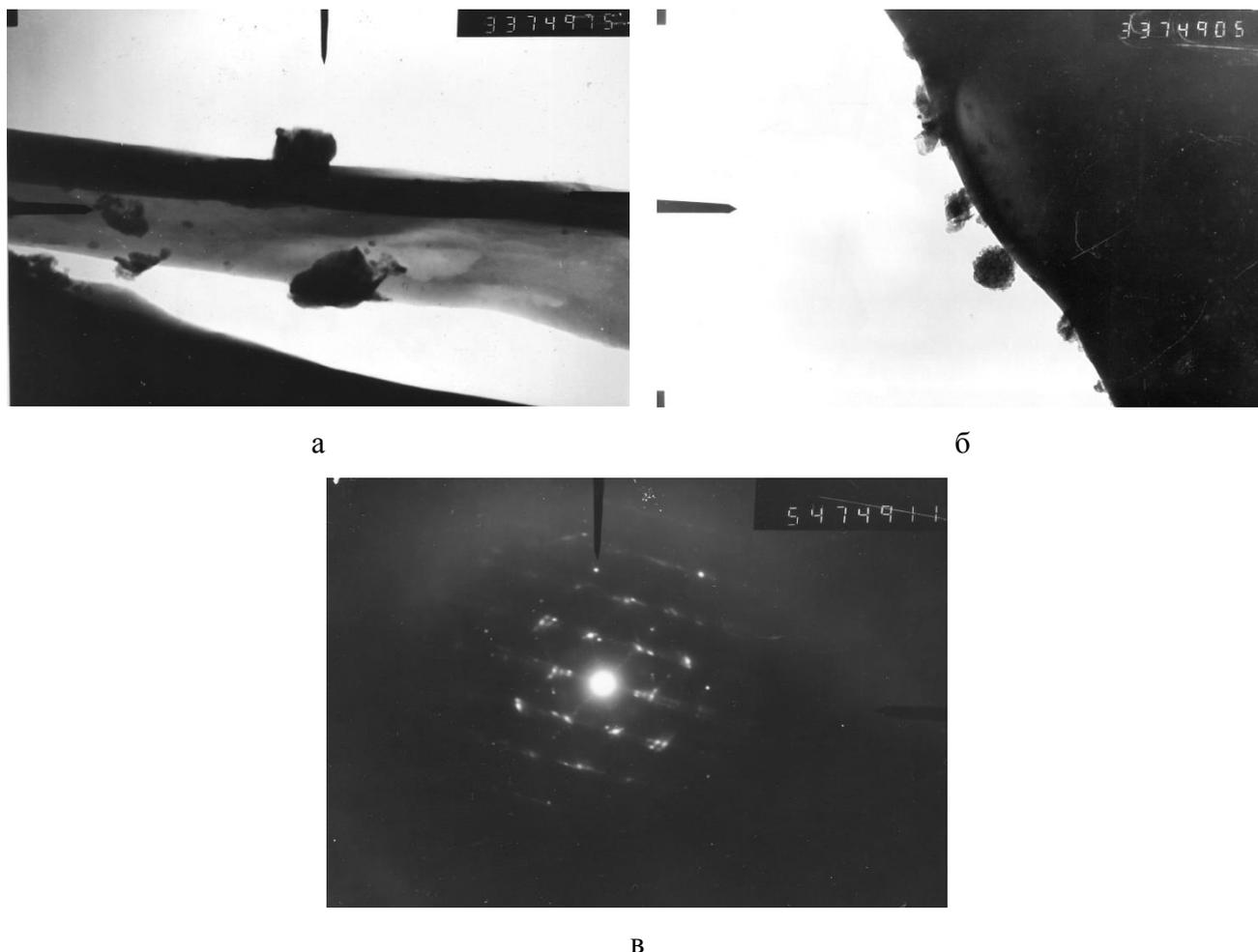


Рисунок – 3.15. Электронно-микроскопические изображения поверхности волокон композитных сорбентов на основе ХМГК Микотон: MSB15 (а) и MDM15 (б); в – электронограмма кристалла MnO_2 .

Степень закрепления частиц модификатора $BaSO_4$, MnO_2 на волокнах ХМГК Микотон, а также размер частиц определяли на основании СЭМИ. Для композитного сорбента MDM15 получена электронограмма от выбранного участка СЭМИ. Получение электронограммы позволяет отличить кристаллические частицы, образующиеся в результате осаждения модификатора на поверхности волокон ХМГК Микотон. Электронограммы кристаллических частиц модификатора представляют собой набор рефлексов, характерных для моно- или поликристалла (рисунок 3.15, в), в то время как дифракция электронов от аморфных участков ХМГК Микотон дает 2-3 размытых гало. Анализ СЭМИ позволил оценить максимальный размер агломератов частиц $BaSO_4$ и MnO_2 . В результате кристаллизации на поверхности волокон образовывались кристаллы размером 0.5 мкм.

Как видно из рисунка 3.15 частицы модификатора располагаются на поверхности волокон исходного полимера. На рисунке 3.16 представлены результаты по сорбции ^{90}Sr композитными сорбентами.

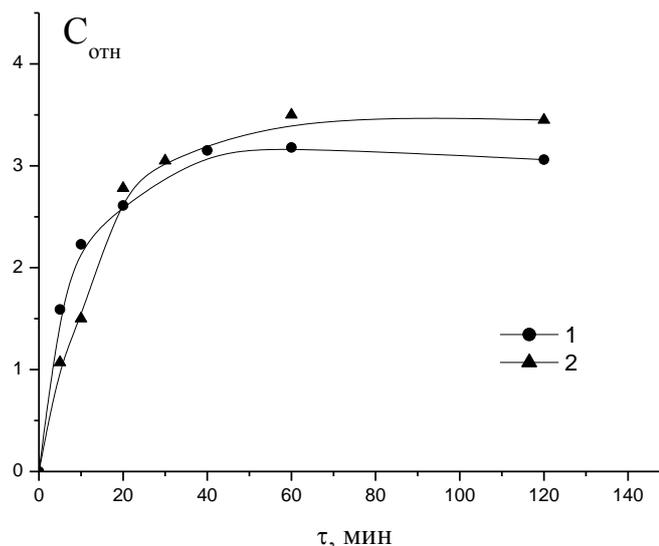


Рисунок – 3.16. Кинетика сорбции ^{90}Sr композитными сорбентами : MSB15 (1) и MDM15 (2) из раствора 5 г/л NaNO_3 при $\text{pH} = 9.5$ ($V/m = 1000$ мл/г; $C_{\text{отн.}} = C_0/C-1$)

Сравнение результатов, полученных для MSB15 и MDM15 (рисунок 3.16) и ХМГК Микотон (рисунок 3.6(a)) показало, что время установления сорбционного равновесия для композитных сорбентов составляет не более 40 мин., в то время как на ХМГК Микотон эта величина достигала 60 мин. По-видимому, это связано с присутствием модификатора на поверхности волокон полимера, сорбция ^{90}Sr на котором определяется внешнедиффузионными факторами. По начальным участкам кинетических кривых (рисунок 3.16) проведен расчет значений констант скорости сорбции ^{90}Sr для обоих типов композитных сорбентов. Полученные значения оказались близкими по величине и составили $3.1 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ и $4.0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ для MDM15 и MSB15 соответственно.

Для определения статической обменной емкости исследуемых сорбционных материалов, а также термодинамических параметров сорбции были получены изотермы сорбции ^{90}Sr на композитных сорбентах (рисунок 3.17).

Термодинамические характеристики модифицированных сорбентов приведены в таблице 3.9, там же для сравнения представлены значения параметров сорбции, полученные ранее (раздел 3.1.2) по $^{90}\text{Sr}^{2+}$ для ХМГК Микотон.

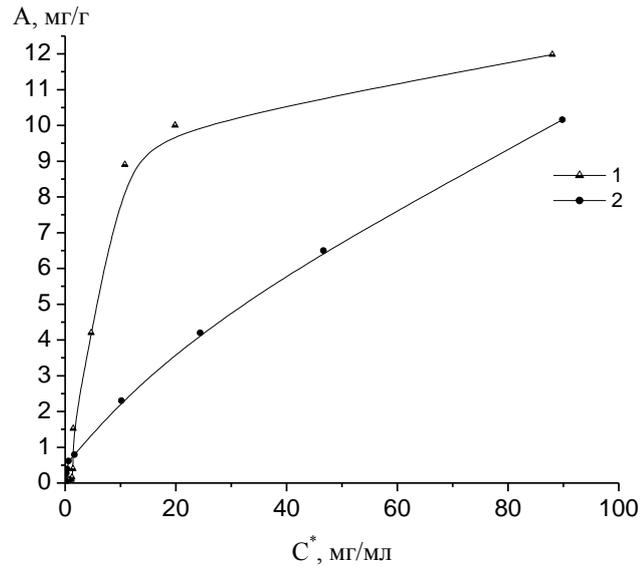


Рисунок – 3.17. Изотермы сорбции ионов ^{90}Sr на композитных сорбентах MSB15 (1) и MDM15 (2). pH 9.5, 298 К, V/m=100 мл/г.

Таблица – 3.9. Термодинамические характеристики сорбции $^{90}\text{Sr}^{2+}$ на различных типах сорбентов из раствора 5 г/л NaNO_3 при 25° С.

| сорбент | PCOE (max), мг/г | ПСОЕ, мг/г | К | ΔG^0 , кДж/моль |
|--------------|---------------------|------------|------|----------------------------|
| MSB15 | 12.0 | 12.1 | 72.9 | -10.6 |
| MDM15 | 10.1 | 10.2 | 53.7 | -9.9 |
| ХМГК Микотон | 5.0 | 5.5 | 1.4 | -0.8 |

Как видно из таблицы 3.9, экспериментально полученные величины PCOE и рассчитанные ПСОЕ для MSB15 и MDM15 в два раза превышают аналогичные значения, определенные на ХМГК Микотон. Рассчитанные по изотерме константы К и величины ПСОЕ для обоих типов модифицированных сорбентов оказались близкими по величине. Вычисленные по уравнению изотермы Вант-Гоффа (2.10) химические потенциалы ΔG^0 составляли минус 10.2 и 9.9 кДж/моль для MSB15 и MDM15 соответственно и в 10 раз превышали, определенные для ХМГК Микотон. Таким образом, модификация ХМГК Микотон усиливает взаимодействие между сорбентом и сорбатом и приводит к увеличению эффективности процесса сорбции.

Как было показано в разделе 3.1.2 K_d стронция, полученные на ХМГК Микотон, монотонно возрастают с увеличением pH среды. В результате исследования сорбции ^{90}Sr композитными материалами оказалось, что аналогичные зависимости для MSB15 и MDM15 имеют более сложный характер (рисунок 3.18).

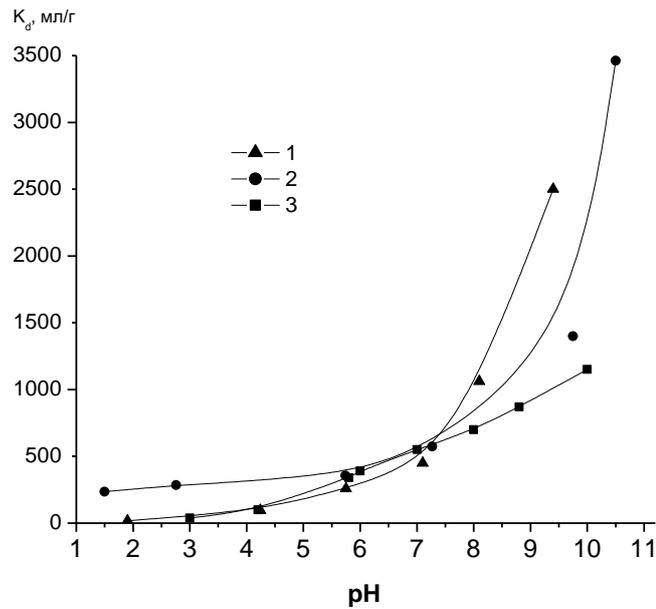


Рисунок – 3.18. Влияние pH на сорбцию ^{90}Sr на композитных сорбентах MSB15 (1), MDM15 (2) и ХМГК Микотон (3) из 5 г/л водного раствора NaNO_3 ($V/m = 1000$ мл/г)

Как видно из рисунка 3.18, коэффициенты распределения ^{90}Sr на MSB15 и MDM15 сначала линейно увеличиваются, а при pH 7 и 9 соответственно начинают расти по экспоненциальному закону. Можно видеть, что сорбция на композитных сорбентах при низкой кислотности протекает аналогично процессам на ХМГК Микотон, а в щелочной области решающую роль, очевидно, играет взаимодействие с неорганическим модификатором. Обнаруженные различия могут быть связаны с тем, что в щелочной среде на поверхности многовалентных металлов, в том числе и Mn, могут аккумулироваться избыточные гидроксогруппы, способствующие осаждению радионуклидов на поверхности сорбента в результате реакции (1.4). Подобные процессы наблюдали и при сорбции UO_2^{2+} и Eu^{3+} на $\text{Zr}_2\text{O}(\text{PO}_4)_2$ [102]. В отличие от MDM15, сорбция на MSB15, по-видимому, объясняется протеканием нескольких реакций, одной из которых является ионный обмен $^{90}\text{Sr}^{2+}$ на Ba^{2+} .

Известно, что на сорбцию радионуклидов оказывает большое влияние присутствие различных катионов и анионов. В таблице 3.10 представлена зависимость значения коэффициентов распределения ^{90}Sr от концентрации Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и PO_4^{3-} в растворе.

Из литературы [321] известно, что в разбавленных растворах сорбционная способность щелочно-земельных металлов подчиняется закономерностям стандартного ряда селективности и возрастает в следующей последовательности $\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+}$ согласно изменению их ионных радиусов. Это связано с тем, что при сорбции из разбавленных растворов фаза раствора проявляет высокую сольватирующую способность по отношению к ионам меньшего размера.

Таблица – 3.10. Влияние катионов и анионов на сорбцию ^{90}Sr композитными сорбентами в растворе 5 г/л NaNO_3 (pH 9.5, $V/m = 1000$ мл/г).

| Катион, анион | Концентрация, г экв./л | K_d , мл/г | |
|--------------------|---------------------------|--------------|---------|
| | | MSB15* | MDM15** |
| Mg^{2+} | $5.1 \cdot 10^{-4}$ | 1040 | - |
| | $5.1 \cdot 10^{-3}$ | 50 | 1300 |
| | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | - | 460 |
| | $3.0 \cdot 10^{-2}$ | 50 | 380 |
| Ca^{2+} | $6.2 \cdot 10^{-4}$ | 2530 | 760 |
| | $1.2 \cdot 10^{-3}$ | 930 | 420 |
| | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | 280 | 400 |
| NO_3^- | $8.0 \cdot 10^{-2}$ | 3600 | 3200 |
| | $1.6 \cdot 10^{-1}$ | 1600 | 2700 |
| | $8.0 \cdot 10^{-1}$ | 500 | 920 |
| | $3.5 \cdot 10^0$ | 250 | 100 |
| Cl^- , | $1.4 \cdot 10^{-2}$ | 1200 | 1120 |
| | $2.8 \cdot 10^{-2}$ | 1020 | - |
| | $4.2 \cdot 10^{-2}$ | 940 | 900 |
| | $5.6 \cdot 10^{-2}$ | 800 | 800 |
| SO_4^{2-} | $2.6 \cdot 10^{-3}$ | 4500 | 1900 |
| | $5.2 \cdot 10^{-3}$ | 6030 | 1740 |
| | $7.8 \cdot 10^{-3}$ | 5600 | 1200 |
| CO_3^{2-} | $8.3 \cdot 10^{-4}$ | - | 3200 |
| | $1.7 \cdot 10^{-3}$ | 2500 | 3150 |
| | $3.3 \cdot 10^{-3}$ | 2300 | 3100 |
| | $1.0 \cdot 10^{-2}$ | 2000 | 3000 |
| PO_4^{3-} | $2.7 \cdot 10^{-3}$ | 2400 | 15900 |
| | $5.3 \cdot 10^{-3}$ | 1200 | 17800 |
| | $1.6 \cdot 10^{-2}$ | 870 | 18200 |

Примечание: * K_d для MSB15 в растворе 5 г/л NaNO_3 (pH 9.5, $V/m = 1000$ мл/г) составляет 3600 мл/г;

** K_d для MDM15 в растворе 5 г/л NaNO_3 (pH 9.5, $V/m = 1000$ мл/г) составляет 3200 мл/г.

Фаза сорбента не в состоянии сольватировать катион в такой степени, как фаза раствора. Поэтому сорбция простых катионов с равным числом зарядов протекает таким образом, что ионы с меньшим кристаллографическим размером переходят преимущественно в разбавленный внешний раствор, а в фазе сорбента, имеющего меньшую сольватирующую способность,

сосредотачиваются ионы большего размера. В связи с этим следовало ожидать, что присутствие ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} не будет оказывать существенного влияния на сорбцию. Однако, как видно из таблицы 3.10 в присутствии Ca^{2+} и особенно Mg^{2+} наблюдается резкое уменьшение K_d для ^{90}Sr , высокие значения коэффициентов распределения 10^3 мл/г сохраняются только в растворах с низкой концентрацией конкурирующих ионов. Обнаруженное уменьшение величины сорбции ^{90}Sr на композитных сорбентах MDM15 и MSB15 в присутствии Mg^{2+} и Ca^{2+} , по-видимому, связано с конкурирующим влиянием весовых количеств однопипных катионов на сорбцию микроколичеств $^{90}Sr^{2+}$ на фазе модификатора в щелочной области ($pH > 9$).

Присутствие анионов оказывает меньшее влияние на сорбцию ^{90}Sr по сравнению с катионами. Видно, что для обоих композитных сорбентов все исследуемые анионы понижают K_d для ^{90}Sr , однако их значения остаются достаточно высокими ($>1,5 \cdot 10^3$ мл/г) во всём исследуемом интервале концентраций. Исключение составляют SO_4^{2-} и PO_4^{3-} , присутствие которых значительно улучшает сорбцию ^{90}Sr композитными сорбентами MSB15 и MDM15 соответственно.

Анализ литературы показал, что химический состав технологических растворов представлен в основном нитратными средами. В связи с этим были проведены исследования по изучению сорбции ^{90}Sr композитными сорбентами в широком интервале концентраций $NaNO_3$. В результате показано, что при использовании композитных сорбентов MSB15 и MDM15 с ростом концентрации $NaNO_3$ в растворе наблюдается менее резкое снижение K_d для ^{90}Sr по сравнению с ХМГК Микотон. Так, например, при концентрации $NaNO_3$ равной 50 г/л полученные K_d составляли величину $\sim 10^3$ мл/г для обоих типов композитных сорбентов, в то время как для ХМГК Микотон K_d не превышало $2,5 \cdot 10^2$ мл/г. Такое различие в значениях K_d , по-видимому, связано с доступностью для ^{90}Sr активных сорбционных центров неорганического ионообменника, расположенного на поверхности волокон ХМГК Микотон в солевых растворах.

3.3. Практическое применение сорбента Микотон в процессах выделения, концентрирования и разделения радионуклидов в растворах

3.3.1. Возможности использования Микотона и его модификаций в процессах дезактивации жидких радиоактивных отходов

Как было показано в разделах 3.1.1, 3.1.2 и 3.2 ХМГК Микотон является эффективным сорбентом по отношению к радионуклидам. Однако проведенные исследования показали, что на протекание сорбционных процессов с его использованием существенное влияние оказывают ряд факторов. Так, если коэффициенты распределения A_n остаются достаточно высокими $\sim 10^3$ мл/г в широком интервале концентраций солей, то для выделения Sr область использования

ХМГК Микотона ограничена диапазоном 0-10 г/л. Кроме того, важную роль играет кислотность раствора. Наибольшие значения K_d наблюдались для U, Pu, Am в интервале pH 5-7, максимальная величина K_d Sr была обнаружена при pH 9.5. С другой стороны, проведение модификации ХМГК Микотон неорганическими ионообменниками обеспечивала высокие сорбционные характеристики и расширяла возможности его применения, например, модификация волокон ХМГК Микотон $K_2Cu[Fe(CN_6)]$ позволила проводить выделение Cs из нейтральных растворов (pH 6) сложного химического состава.

Учитывая некоторые специфические особенности технологических отходов и природных сред, на основании результатов статических экспериментов были рассмотрены варианты фракционного разделения микроколичеств радионуклидов в динамическом режиме на лабораторных фильтрационных колонках с использованием ХМГК Микотон и его модификаций (рисунок 3.19 - 3.22).

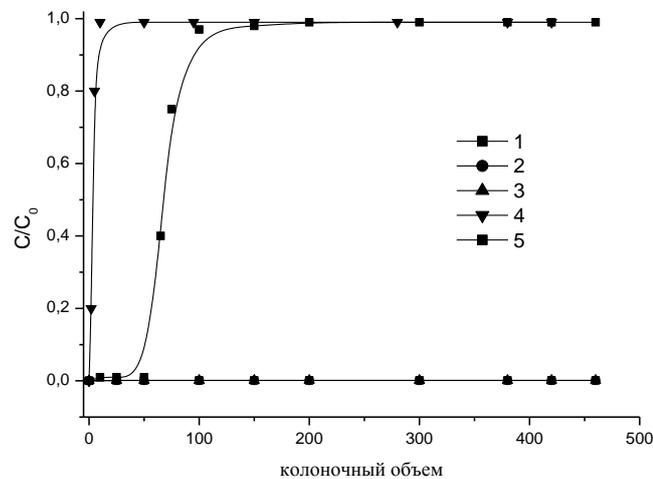


Рисунок 3.19. Выходные кривые An - U (1), Pu (2), Am(3), Cs – (4) и Sr – (5) на колонке с ХМГК Микотон для раствора 5 г/л $NaNO_3$, pH 5.5. Скорость подачи раствора 1 мл/мин·см².

Как видно из рисунка 3.19, при пропускании раствора 5 г/л $NaNO_3$ с pH 5.5 при скорости протекания 1 мл/мин·см² происходит не только извлечение, но и отделение U, Pu и Am от Cs и Sr, которые выходили в первых 10 и 50 колоночных объемах соответственно. В результате пропускания 500 колоночных объемов проскока радионуклидов ^{233}U , ^{239}Pu и ^{241}Am не обнаружено. Увеличение скорости протекания раствора до 3 мл/мин·см² приводило к снижению эффективности процесса выделения An и отделения их от Cs и Sr. Тем не менее, применение ХМГК Микотон позволяет проводить и фракционное выделение Cs и Sr. Ранее было показано, что Cs практически не сорбируется хитином и хитозаном, K_d , полученные на ХМГК Микотон, не превышали 20 мл/г. В то же время, обнаруженные максимальные значения K_d для Sr составляли при pH 9.5 $1,2 \cdot 10^3$ мл/г. Таким образом, изменение кислотности раствора могло обеспечить условия разделения этих элементов.

Как видно из рисунка 3.20, протекание процесса в этих условиях обеспечивает разделение Cs и Sr. Проскок Sr наблюдался только после пропускания 250 колоночных объемов. Однако изменение кислотности требует внесения дополнительных объемов

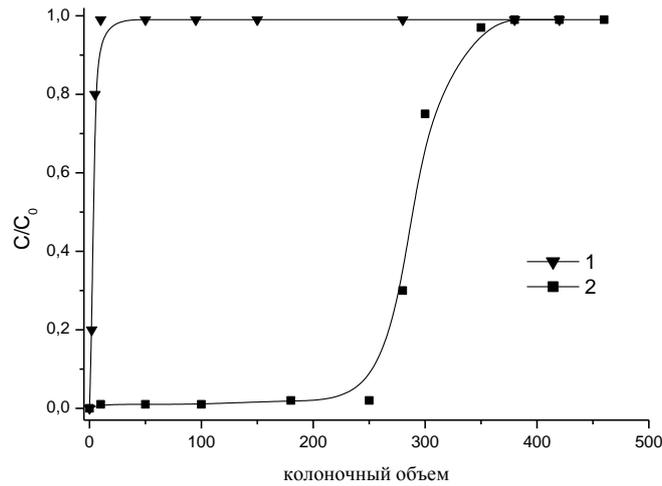


Рисунок - 3.20. Выходные кривые Cs (1) и Sr (2) на колонке с сорбентом ХМГК Микотон для раствора 5 г/л NaNO_3 , pH 9.5. Скорость подачи раствора 1 мл/мин·см².

корректирующих растворов кислот или щелочей, что, в свою очередь, приводит к увеличению объемов жидких отходов и трудозатрат на их переработку. В связи с этим для разделения Cs и Sr были использованы фильтрационные колонки, заполненные сорбентом Микотон-Cs (рисунок 3.21), характеризующимся высокой эффективностью по отношению к Cs.

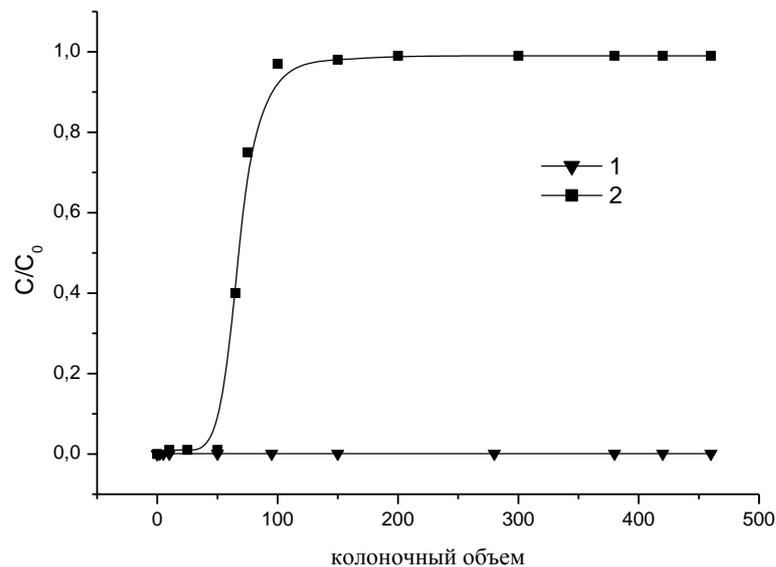


Рисунок – 3.21. Выходные кривые Cs (1) и Sr (2) на колонке с сорбентом Микотон-Cs для раствора 5 г/л NaNO_3 , pH 5.5. Скорость подачи раствора 1 мл/мин·см².

Как видно из рисунка 3.21, реализация процесса разделения в этих условиях обеспечивала выделение Sr в 150 колоночных объемах раствора. В отличие от Sr, проскока Cs не наблюдалось даже после прохождения 500 колоночных объемов.

Разработка простого метода получения композитных сорбентов MSB15 и MDM15 с использованием в качестве $BaSO_4$ и MnO_2 обеспечила возможность увеличения эффективности извлечения Sr в нитратных растворах с высоким солесодержанием (до 50 г/л).

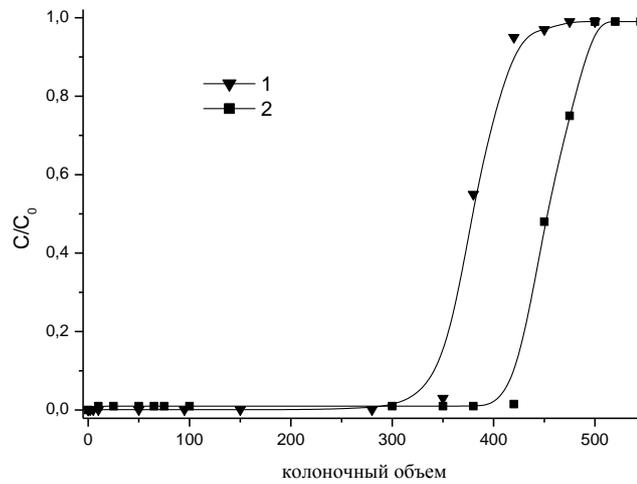


Рисунок – 3.22. Выходные кривые Sr на колонках с MDM15 (1) и MSB15 (2) в растворе 20 г/л $NaNO_3$ при pH 9.5. Скорость подачи раствора составляла 1 мл/ мин·см².

Как видно из рисунка 3.22, для MDM15 и MSB15 проскок Sr наблюдается только после пропускания 350 и 420 колоночных объемов. Начало проскока при использовании исходного ХМГК Микотона соответствует 50 колоночным объемам.

3.3.2. Получение ^{90}Y без носителя для ядерной медицины с помощью радиоизотопного генератора $^{90}Sr/^{90}Y$ на основе сорбента Микотон

Современная ядерная медицина является одной из областей науки, которая потребляет большое количество радиоизотопов и требует постоянного совершенствования способа их производства. Об использовании в радиотерапии опухолей короткоживущих бета-излучателей с относительно большим пробегом частиц (>1 мм) хорошо известно [331]. В состав этой группы изотопов входит радионуклид ^{90}Y . По своим характеристикам он представляет собой бета-излучатель с энергией частиц 2284 кэВ и периодом полураспада $T_{1/2}=2.67$ сут. Источником получения ^{90}Y является его материнский изотоп ^{90}Sr , присутствующий в значительном количестве в отходах от переработки ОЯТ. Однако использование этого изотопа в медицинских целях ограничено высокой токсичностью ^{90}Sr . Вследствие этого применяемые методы разделения пары $^{90}Sr/^{90}Y$ должны обеспечивать выделение препарата ^{90}Y определенной радиохимической и химической чистоты. Современными способами получения радионуклидов для медицины с высокими радиохимическими характеристиками по чистоте и выходом являются генераторные методы. Применение генераторов позволяет многократно получать препараты требуемых радионуклидов на месте их использования путем разделения генетически

связанных между собой и различных по химическим свойствам материнского и дочернего радионуклидов, последний из которых, как правило, имеет более короткий период полураспада и постоянно образуется из материнского.

Разделение осуществляют с помощью методов хроматографии, экстракции, сублимации [331]. К традиционным способам разделения пары $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ можно отнести методы экстракционной хроматографии с обращенными фазами (Д2ЭГФК на фторопласте), колоночной экстракции в сочетании с многокаскадной ионообменной очисткой. В литературе [331] описан метод получения препаратов ^{90}Y высокой чистоты с помощью техники центробежных экстракторов с использованием в качестве экстрагента Д2ЭГФК. К недостаткам приведенных способов разделения следует отнести необходимость тщательной очистки растворов ^{90}Y от присутствия следов вредных органических веществ и продуктов их радиолиза, образующихся под действием излучения. Замена обычно применяемых органических экстрагентов на полифункциональный сорбент природного происхождения, не содержащий вредных для организма человека веществ, может позволить снизить содержание нежелательных примесей в конечном продукте при высокой эффективности разделения пары $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ [1].

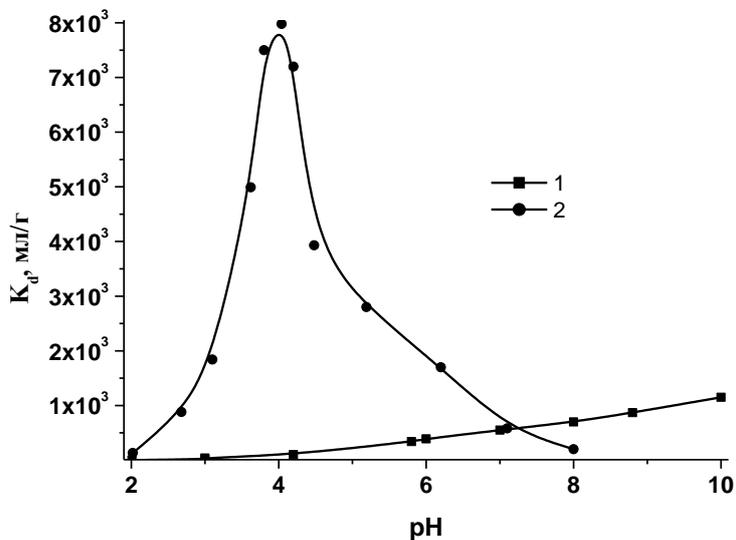


Рисунок - 3.23. Влияние pH раствора на K_d ^{90}Sr (1) и ^{90}Y (2) при сорбции ХМГК Микотон из раствора $[\text{NaNO}_3]=5$ г/л, $V/m=100$ мл/г

при сорбции ХМГК Микотон из раствора $[\text{NaNO}_3]=5$ г/л, солей в растворе не будет оказывать существенного влияния. В отличие от Am^{3+} и Eu^{3+} (раздел 3.1.2) с ростом pH раствора обнаруженные K_d для Sr^{2+} монотонно возрастали, максимальные значения наблюдались при pH 9. С другой стороны, увеличение концентрации солей в растворе приводило к резкому снижению значений K_d этого элемента (рисунок 3.5).

В разделе 3.1.1 было показано, что ХМГК Микотон обладает высокой сорбционной способностью по отношению к трехвалентным Am и Eu . Исходя из близости химических свойств иттрия и РЗЭ [55], можно предположить, что процессы сорбции Y^{3+} и Eu^{3+} протекают аналогично и максимальную эффективность сорбции для Y^{3+} следует ожидать в интервале pH 3-5, при этом содержание солей в растворе не будет оказывать существенного влияния. В отличие от Am^{3+} и Eu^{3+} (раздел 3.1.2) с ростом pH раствора обнаруженные K_d для Sr^{2+} монотонно возрастали, максимальные значения наблюдались при pH 9. С другой стороны, увеличение концентрации солей в растворе приводило к резкому снижению значений K_d этого элемента (рисунок 3.5).

На рисунке 3.23 представлены данные по влиянию pH раствора на K_d иттрия. Там же приведена ранее полученная (раздел 3.1.2, рисунок 3.5) аналогичная зависимость для ^{90}Sr .

Действительно, как видно из рисунка 3.23, максимальное значение K_d для ^{90}Y наблюдается при pH 4 и составляет $8 \cdot 10^3$ мл/г. Для ^{90}Sr эта величина соответствует $1.2 \cdot 10^3$ мл/г и достигается при pH 9. В области pH раствора 1-2 оба радионуклида практически не сорбируются на ХМГК Микотон, а при pH 7 значения K_d совпадают ($\sim 10^3$ мл/г). Таким образом, изменяя кислотность раствора, с использованием ХМГК Микотон в качестве сорбента можно реализовать как процессы разделения радионуклидов, так и выделение ^{90}Sr и ^{90}Y без нарушения радиоактивного равновесия.

Для разработки процессов извлечения и концентрирования радионуклидов из технологических отходов необходимо учитывать специфические особенности объектов исследования. Известно, что на протекание сорбционных процессов существенное влияние оказывает химический состав среды. Поэтому сорбционную способность ХМГК Микотон исследовали в растворах NaNO_3 , рассматривая в перспективе возможность его применения в технологических схемах извлечения ^{90}Sr и ^{90}Y из жидких НАО.

Таблица – 3.11. Влияние концентрации NaNO_3 в растворе на K_d стронция и иттрия при различных значениях pH раствора. $V/m=100$ мл/г, время контакта твердой и жидкой фаз 60 мин.

| [NaNO_3], г/л | K_d мл/г | | |
|--------------------------|------------------|------|-----------------|
| | ^{90}Sr | | ^{90}Y |
| | pH 3 | pH 9 | pH 4 |
| 5 | 20 | 1200 | 8000 |
| 10 | 18 | 1000 | 7300 |
| 20 | 15 | 500 | 7200 |
| 30 | 12 | 300 | 6900 |
| 60 | 10 | 100 | 6600 |

Как видно из таблицы 3.11, во всем исследуемом интервале концентраций NaNO_3 K_d иттрия изменяются незначительно и остаются достаточно высокими, в то время как K_d для ^{90}Sr при pH 9 снижаются в 5-6 раз. Полученные для этого элемента аналогичные значения при pH 4 составляли не более 20 мл/г. Такие результаты позволили сделать вывод о том, что проведение процесса при pH 4 в концентрированных растворах NaNO_3 должно приводить к более высокой степени разделения радионуклидов. Для определения условий десорбции были проведены эксперименты по изучению взаимодействия ^{90}Sr и ^{90}Y с ХМГК Микотон в растворах HNO_3 . Обнаружено, что в интервале концентраций 1-6 М значения K_d исследуемых элементов не превышали величин 5 мл/г.

На рисунке 3.24 представлены результаты по разделению ^{90}Sr и ^{90}Y в динамическом режиме. Сорбцию радионуклидов проводили в растворе 20 г/л NaNO_3 с pH 4. Установлено, что ^{90}Sr практически сразу элюировался из колонки и концентрировался в 3 колоночных объемах (рисунок 3.24, кривая 1). Далее колонку промывали 6 колоночными объемами исходного раствора и элюировали ^{90}Y 3М HNO_3 (рисунок 3.24, кривая 2). В результате выход ^{90}Y составил 99 %, а содержание ^{90}Sr во фракции ^{90}Y не превышало 10^{-4} %.

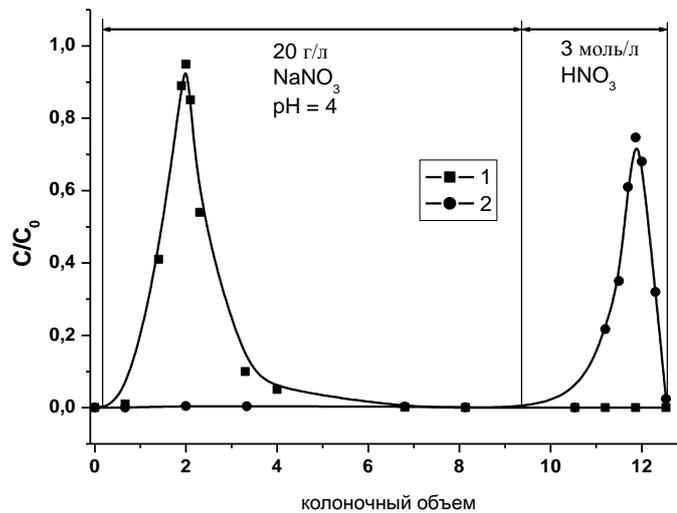


Рисунок 3.24. Разделение пары $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ на колонке с ХМГК Микотон. Десорбция ^{90}Sr – 20 г/л NaNO_3 при pH=4 (1); десорбция ^{90}Y – 3М HNO_3 (2).

Найденные при исследовании сорбции ^{90}Sr и ^{90}Y на ХМГК Микотон условия совместной сорбции радионуклидов ^{90}Sr и ^{90}Y обнаруженные при pH 7 (рисунок 3.24) могут использоваться при определении содержания ^{90}Sr в объектах окружающей среды, поскольку они обеспечивают выделение пары $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ без нарушения радиоактивного равновесия. Традиционно используемые методы основаны на извлечении ^{90}Sr с последующей двухнедельной выдержкой пробы до наступления равновесия с дочерним ^{90}Y или отделении ^{90}Y от ^{90}Sr и определении радиоактивности ^{90}Y по кривой распада [34]. Полученные в работе результаты позволили предложить метод определения ^{90}Sr . Принцип метода заключался в следующем. Исходный раствор, содержащий радионуклиды, кондиционировали до pH 7 и пропускали через сорбционную колонку с ХМГК Микотон. В этих условиях обеспечивалась сорбция обоих радионуклидов. В качестве элюента использовали растворы NaNO_3 или NaSO_4 с концентрацией до 5 г/л и pH 1 или растворы HNO_3 с концентрацией 1 моль/л. Содержание ^{90}Sr определяли по результатам измерений на спектрометре-радиометре «Quantulus 1220».

3.3.3 Разработка метода определения ^{137}Cs в морской воде в экспедиционных условиях на основе композитного сорбента Микотон-Сс

Цезий-137 относится к группе радионуклидов, имеющих наибольшее радиологическое значение, поскольку образуется с высоким выходом при делении тяжелых ядер и имеет достаточно большой период полураспада ($T_{1/2} = 30$ лет). Отличительной особенностью этого радионуклида является то, что он повсеместно встречается в почвах, донных отложениях рек, озер и морей, а также в атмосферных выпадениях. Обычно в почвах и донных отложениях ^{137}Cs определяют гамма-спектрометрически без предварительного концентрирования. В природных водах его содержание, как правило, относительно невелико и может составлять 3-5 Бк/м³ [34, 332, 333]. В связи с этим определение содержания этого радионуклида в водных объектах окружающей среды невозможно без проведения предварительного концентрирования. Ранее в литературном обзоре (раздел 1.4) было показано, что наиболее распространенными методами концентрирования ^{137}Cs из водных растворов является сорбция материалами на основе смешанных ферроцианидов калия и переходных металлов [94, 103-106]. Для определения степени сорбции через сорбент пропускают необходимое количество воды, обычно десятки или сотни литров, далее сорбент высушивают и измеряют его радиоактивность. Преимуществом использования сорбентов на органической основе является возможность увеличения эффективности регистрации γ -квантов и получение воспроизводимой геометрии измерений за счет уменьшения объема пробы, которое достигается в результате озоления. С этой точки зрения ХМГК Микотон, модифицированный $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, представляет особый интерес. Как следует из результатов исследования сорбции ^{137}Cs (раздел 3.2.1), наиболее перспективным сорбентом является Микотон-Сс, содержащий 30 % модификатора. Значения K_d , полученные с его использованием, составляли не менее 10^4 мл/г в широком диапазоне концентраций солей и рН растворов. Обнаруженная высокая сорбционная способность Микотон-Сс позволяет сделать предположение о возможности его использования не только для определения ^{137}Cs в пресноводных водоемах, но и морской воде, которая характеризуется сложным химическим составом, в том числе и высокой концентрацией солей (до 30 г/л).

В работе использовали сорбент Микотон-Сс, содержащий 30 % модификатора (фракция 0.25-0.5 мм), и морскую воду Баренцева моря (рН 7.3). Очевидно, что количество сорбента, необходимое для получения представительной пробы определяется эффективностью сорбции, основными характеристиками которой являются коэффициенты распределения, кинетика сорбции и обменная емкость. Однако вследствие низкой концентрации ^{137}Cs в морской воде определение значения обменной емкости не имеет решающего значения.

Как видно из таблицы 3.12, средняя величина K_d ^{137}Cs достигает $3.7 \cdot 10^4$ мл/г. Полученные практические результаты испытания сорбента свидетельствуют о том, что для

извлечения ^{137}Cs на 97 % необходимо использовать 100 г сорбента. Количество пропущенной через сорбент морской воды для получения значимого результата составит 100 л. Дальнейшие эксперименты проводили при соотношении твердой и жидкой фаз $V/m=1000$ мл/г.

Таблица – 3.12. Коэффициенты распределения ^{137}Cs в системе Микотон-Cs - морская вода при различных соотношениях V/m . $\text{pH} = 7.3$, $\tau = 1$ ч, $t = 25^\circ\text{C}$.

| V/m, мл/г | Активность раствора, Бк | | Коэффициент распределения цезия в морской воде, мл/г | Средний коэффициент распределения $(\bar{K}_d + \Delta\bar{K}_d)$, мл/г |
|-----------|---------------------------|-----------------------|--|--|
| | A_0 Исходный раствор | A Конечный раствор | | |
| 1:10000 | 124 ± 11 | 2.5 ± 0.9 | $(4.8 \pm 2.2) \cdot 10^4$ | $(3.7 \pm 1.7) \cdot 10^4$ |
| 1:1000 | 88 ± 10 | 2.5 ± 0.9 | $(3.4 \pm 1.5) \cdot 10^4$ | |
| 1:500 | 89 ± 10 | 2.7 ± 0.9 | $(3.1 \pm 1.4) \cdot 10^4$ | |

Значения степени извлечения ^{137}Cs (ϕ) в зависимости от времени контактирования сорбента с морской водой и температуры водной среды представлены в таблице 3.13.

Таблица – 3.13. Значения степени извлечения ^{137}Cs в зависимости от времени контактирования сорбента Микотон-Cs с морской водой и температуры водной среды

| ϕ , % | Время контакта τ , мин* | Температура, $^\circ\text{C}^{**}$ |
|------------|------------------------------|------------------------------------|
| 0 | 0 | 0 |
| 42 | | 4 |
| 60 | 2 | 7 |
| 71 | | 10 |
| 72 | 4 | - |
| 73 | | 15 |
| 88 | 8 | 20 |
| 91 | 10 | - |
| 92 | 30 60 | 25 |

* $V/m = 1000$ мл/г, $\text{pH} = 7.3$, $T = 25^\circ\text{C}$

** $V/m = 1000$ мл/г, $\text{pH} = 7.3$, $\tau = 10$ мин

Как видно из таблицы 3.13, уже за 10 мин ϕ ^{137}Cs составляет 91 %. Увеличение времени контактирования сорбента с морской водой практически не изменяет эту величину. Исследование влияния температуры показало, что понижение температуры может приводить к

значительному уменьшению φ ^{137}Cs . Полученная зависимость позволяет вносить поправку в величину φ в интервале температур от 4 до 25°C.

На основании полученных результатов была предложена методика проведения анализа морской воды на содержание ^{137}Cs в экспедиционных условиях, которую осуществляли следующим образом. В ёмкость объёмом 100 л, снабжённую счётчиком воды, проточным нагревателем и термометром, помещали 100 г сорбента. Морскую воду пропускали в течение 1.5 ч с контролируемой скоростью (12-14 л/мин), которая обеспечивала стационарный гидродинамический режим перемешивания сорбента, поддерживающийся тангенциально направленным потоком воды. По окончании процесса сорбент отделяли от морской воды на планктонной сетке, промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и проводили измерение пробы. Испытания метода и установки в реальных условиях показали, что минимальное количество воды для получения представительной пробы составляет 1-1.5 м³. Общее время проведения анализа с использованием этого метода не превышает 4 ч.

Расчет концентрации ^{137}Cs в пробах морской воды проводили по формуле 3.1:

$$A = \frac{A_{\text{сорб.}}}{V\varphi_{\tau}\varphi_t}, \quad (3.1.)$$

где A – удельная активность ^{137}Cs в морской воде, Бк/м³;

$A_{\text{сорб.}}$ – активность ^{137}Cs в сорбенте, Бк;

φ_{τ} – степень извлечения ^{137}Cs (при 25°C), соответствующая времени пребывания морской воды в ёмкости;

φ_t – степень извлечения ^{137}Cs , соответствующая текущей температуре морской воды;

V – объем морской воды, пропущенной через контактную ёмкость, м³.

Значения φ_t и φ_{τ} определяли из зависимостей, приведенных в таблице 3.13.

Испытания показали, что проточный метод является перспективным для использования в экспедиционных условиях при определении содержания ^{137}Cs в морской воде на уровне концентраций 1-3 Бк/м³. Результаты обследования акваторий Карского и Баренцева морей представлены в таблице 3.14. Там же для сравнения приведены литературные данные.

Как видно из таблицы 3.14, значения концентраций ^{137}Cs , определённые по разработанной методике, близки к известным из литературы. Наблюдаемые небольшие различия между экспериментальными результатами и литературными данными, по-видимому, могут быть связаны с общим снижением во времени концентрации ^{137}Cs в морской воде и с местом отбора проб [34, 332,333].

Предложенный метод определения ^{137}Cs в морской воде с использованием сорбента Микотон-Сс прошел испытания при обследовании акваторий Карского и Баренцева морей 2002-

2007 гг. и показал реальную возможность его использования в экспедиционных условиях (методика Б. 1).

Таблица – 3.14 Концентрация ^{137}Cs в водах Карского и Баренцева морей в 2002-2007 гг

| Год | Место отбора проб | Горизонт, м | Активность ^{137}Cs в морской воде, Бк/м ³ | Литературные данные, Бк/м ³ |
|------|---|-------------|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 2002 | Архипелаг Новая Земля Залив Степового | 40 | 10±6 | 9-19 [333, 334] |
| | Карское море Новоземельская впадина | 40 | 13±6 | |
| 2003 | Баренцево море Кильдинский пролив | 5 | 4.0±1.6 | 6.2 [333] |
| | Баренцево море Внешняя часть Кольского залива | 5 | 3.1±1.1 | |
| 2006 | Архипелаг Новая Земля Залив Степового | 37 | 2.4±1.1 | 4.2-6.8 [333] (1997) |
| | Архипелаг Новая Земля Залив Абросимого | 16 | 2.5±1.2 | |
| 2007 | Баренцево море Внешняя часть Кольского залива | 15 | 3.2±0.4 | 6.2 [333] (1995) |

Глава 4. ПРОЦЕССЫ СОРБЦИОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СТРУКТУРНО- И ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ С РАДИОНУКЛИДАМИ В РАСТВОРАХ

4.1. Исследование процессов сорбции радионуклидов на сферогранулированных хитозанах

Накопление ЖРО, образующихся при добыче и переработке урановых руд, а также существующие нормативы допустимого содержания U в сбросных и природных водах предполагают необходимость разработки новых и усовершенствование существующих методов очистки. Известно [335, 336], что при извлечении из бедных руд подземным и кучным выщелачиванием получают растворы с низкой концентрацией U. Природные и рудничные воды характеризуются еще более низким содержанием этого элемента. Для выделения и концентрирования U из таких растворов наибольшее развитие получили сорбционные методы с использованием неорганических и органических сорбентов. Испытания более 400 видов сорбционных материалов, проведенное авторами работы [336], показало, что емкость неорганических поглотителей не превышает 0.3 мг U/г. Среди органических сорбентов наиболее перспективными признаны сильноосновные аниониты типа АМ-10Хп, содержащие пиридиновые основания. По сравнению с неорганическими сорбентами значения обменной емкости этой группы сорбентов выше и составляют 2.0-5.3 мг U/г. Применение слабоосновных анионитов типа АН-2Ф, величина обменной емкости которых достигает 0.5-0.8 мг U/г, ограничено устойчивостью их сорбционных характеристик при многократном использовании.

В последнее время для извлечения следовых количеств UO_2^{2+} предложены новые типы сорбционных материалов. Высокие значения сорбционной емкости получены на углеродных и фитосорбентах - 310 и 550 мг U/г соответственно [337, 110]. Однако эффективное использование этих сорбентов реализуется только при соблюдении определенных условий. В случае углеродных сорбентов присутствие анионов (Cl^- , SO_4^{2-}), приводило к существенному снижению не только скорости сорбции U, но и величины обменной емкости. Извлечение U фитосорбентами оказалось возможным только в растворах с $pH < 3$. Помимо указанных типов сорбентов, для выделения U также рекомендуется использование комплексообразующих сорбентов [74]. При исследовании материалов этой группы большое внимание уделяется сорбентам из хитозана. Показано, что величины сорбционной емкости хитозановых сорбентов в виде порошков и чешуек имеют высокие значения, которые колеблются от 170 до 450 мг/г [8, 50, 184-186, 191], однако время достижения кинетического равновесия может составлять от 6 [191] до 50 ч [184]. Обнаруженная низкая скорость сорбции затрудняет подбор промышленной аппаратуры для реализации процессов и ограничивает дальнейшее применение

хитозановых сорбентов такой физической формы. Получение сорбентов на основе хитозана в виде сферических гранул позволяет улучшить сорбционные характеристики этих материалов за счет проведения аморфизации структуры хитозана путем переосаждения полимера из растворов при их изготовлении. С другой стороны, сшивка хитозановых гранул повышает прочностные характеристики и срок службы [300, 301]. Сферогранулированные хитозановые сорбенты использовались для извлечения ионов Cu^{2+} из сульфатных растворов, при этом полученное максимальное значение РСОЕ составило 5.6 ммоль металла на грамм сорбента [338]. Согласно расчету, проведенному с учетом содержания аминогрупп в хитозане и эквомолекулярного строения образующегося комплекса, предельно возможная емкость полимера составляет ~ 6 ммоль металла на грамм сорбента.

В условиях высоких радиационных нагрузок, а также при накоплении радиоактивных веществ в сорбенте необходимо знать и учитывать прочностные и структурные изменения материалов. С этой целью были проведены сравнительные физико-механические испытания облученных хитозановых плёнок (толщина 0.2 - 0.45 мкм) и плёнок из целлофана марки «Диацилл» (толщина 0.2 - 0.3 мкм). Диапазон поглощённых доз в воздухе составлял 2 - 100 МРад при мощности дозы 116 Р/с. Для сравнения прочностных характеристик хитозановых плёнок облучение проводили также при меньшем значении мощности дозы (10 Р/с). Влияние поглощённой дозы оценивали по изменению молекулярной массы хитозана (рисунок 4.1).

Согласно полученным данным в диапазоне поглощённых доз от 0 до 2 МРад разрывное напряжение (σ) хитозановых плёнок практически не изменялось и составляло 44 МПа. В диапазоне от 5 до 10 МРад σ снижалось с 42 до 35 МПа. Дальнейшее увеличение поглощённой дозы до 25 МРад практически не влияло на σ хитозановых плёнок. В то же время оказалось, что снижение мощности дозы до 10 Р/с при той же поглощённой дозе облучения 5 МРад привело к уменьшению σ в 1.5 раза до величины 28.6 МПа. Такое различие в значениях разрывных напряжений плёнок объясняется химической реакцией взаимодействия биополимера с кислородными радикалами, образующимися в воздухе под действием γ -излучения. В отличие от хитозана равномерное снижение σ целлофановых плёнок происходило во всём исследованном диапазоне поглощённых доз.

Сравнение прочностных характеристик при поглощённой дозе 25 МРад показало, что для хитозановых плёнок σ составило 33.2 МПа, а для целлофановых плёнок это значение не превышало 2.9 МПа. При этом предварительные испытания прочностных характеристик необлученных образцов целлофана и хитозана свидетельствовали о большей прочности целлофана (83 МПа для целлофана и 42 МПа для хитозана).

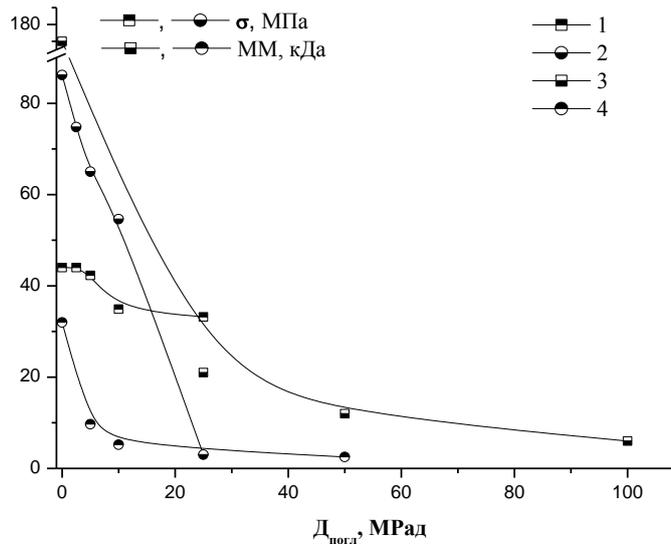


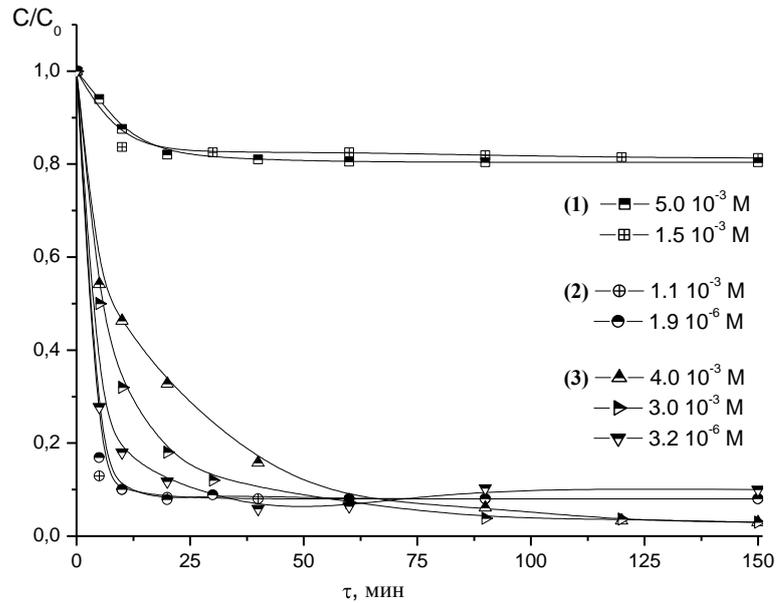
Рисунок - 4.1. Влияние поглощенной дозы на разрывное напряжение хитозана (1) и целлофана (2), молекулярную массу хитозана (3) и целлофана (4) после облучения в воздухе (интенсивность облучения - 116 Р/с, скорость разрыва пленок хитозана и целлофана - 0.08 м/мин).

Изучение влияния поглощённой дозы на молекулярную массу (ММ) хитозана позволило установить, что в диапазоне от 2 до 30 МРад происходит резкое падение величины ММ от 170 до 20 кДа. При дальнейшем увеличении поглощённой дозы до 100 МРад происходило плавное снижение ММ с 20 до 6 кДа. Для целлофановых плёнок резкое падение ММ было обнаружено в более узком диапазоне изменений поглощённой дозы (0-10 МРад). При этом значение ММ целлофановых плёнок в этом интервале снижалось в 6 раз, в то время как хитозановых в 2.5 раза.

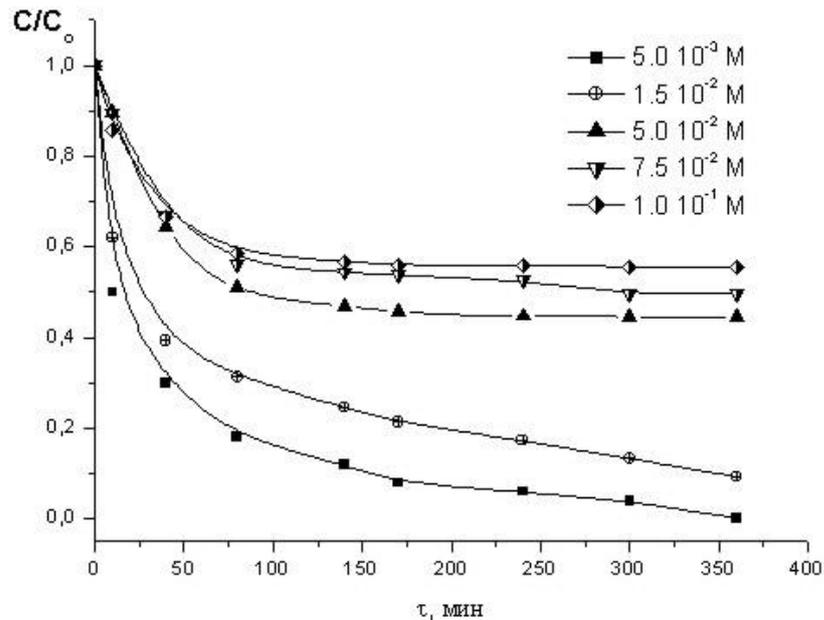
4.1.1 Исследование процессов сорбции UO_2^{2+} на сферогранулированных хитозанах различных типов

Известно, что наиболее полное извлечение U из руд происходит при кислотном выщелачивании, где в качестве кислого агента используется серная кислота, образующаяся в руде при окислении серы или сульфидов воздухом под давлением или с помощью бактерий [84]. В связи с этим исследование сорбции U проводили из водных растворов UO_2SO_4 , концентрация которых составляла 0.75 - 1400 мг/л по UO_2^{2+} , а удельная активность $^{233}UO_2^{2+}$ - 10^5 - 10^6 Бк/л. Сферогранулированные сорбенты различных типов были получены и предоставлены для исследований кафедрой технологии химических волокон и наноматериалов Московского государственного университета дизайна и технологий. Гранулы имели форму капель с гладкой поверхностью, на которой различались небольшие трещины. Исходный диаметр СХГ соответствовал 0.9 мм. Количество воды в гранулах этого типа после 10 дневной

выдержки не превышало 64 %. Диаметр СФХГ и СШХГ составлял 3 мм, а содержание воды 92 %. На рисунке 4.2 представлены результаты исследования кинетики сорбции UO_2^{2+} хитозановыми гранулами из водных растворов UO_2SO_4 различной концентрации. Там же для сравнения приведены аналогичные данные по сорбции Cu^{2+} из сульфатных растворов, известные из литературы [338].



а



б

Рисунок – 4.2. Кинетика сорбции UO_2^{2+} (а) сорбентами СХГ (1), СШХГ (2) и СФХГ (3) и Cu^{2+} (б) сорбентом СФХГ из сульфатных растворов различной концентрации при $\text{pH} = 5$ и $V/m = 125 \text{ мл/г}$

Следует отметить, что в процессе сорбции СФХГ, СШХГ и СХГ приобретали характерное для солей UO_2^{2+} жёлто-зелёное окрашивание. Однако если для СФХГ и СШХГ в растворе после завершения процесса сорбции образование гидролизных форм не наблюдали, то в случае СХГ был обнаружен объёмный осадок характерной окраски. Аналогичную картину обнаружили авторы работы [338] при исследовании сорбции ионов Cu^{2+} . Все типы исследуемых гранул окрашивались в голубой цвет, образование гидролизных форм происходило только в случае СХГ*.

Как видно из рисунка 4.2 (а), для UO_2^{2+} кинетическое равновесие при использовании СХГ и СШХГ устанавливалось за 25 мин. Кинетические кривые, полученные для каждого типа сорбента в растворах UO_2SO_4 с различной концентрацией, практически совпадали. В случае СФГХ кинетическое равновесие достигалось за 60 мин, при этом в интервале 10 - 60 мин ход кинетических кривых зависел от концентрации UO_2SO_4 . При времени достижения равновесия, равном 60 мин и более, прямолинейные участки кинетических кривых практически совпадали для всех исследуемых концентраций UO_2^{2+} . Это может означать переход процесса от неупорядоченного режима, в котором распределение концентрации в сорбенте существенно определяется начальным распределением вещества, к регулярному режиму, определяемому размерами зерна сорбента и его диффузионными параметрами.

Протекание процесса сорбции на СФХГ для Cu^{2+} (рисунок 4.2 б) существенно отличалось от UO_2^{2+} . Время установления кинетического равновесия составляло ~120 мин для всех типов сорбентов, при этом после установления кинетического равновесия совпадения участков кинетических кривых, соответствующих прямым линиям обнаружено не было.

Различия в кинетических и сорбционных характеристиках, выявленные между СФХГ, СШХГ и СХГ при сорбции UO_2^{2+} из сульфатных растворов объясняются сложным механизмом взаимодействия ионов металла с активными центрами сорбентов. В случае СХГ частичная закристаллизованность гранул хитозана приводит к уменьшению количества воды в структуре сорбента, а также числа доступных аминогрупп. Эти факты могут явиться причиной низкой эффективности сорбции этим типом сорбента и выпадения избытка UO_2^{2+} в виде осадка гидролизных форм. Кроме того, оказалось, что сорбция хитозановыми гранулами в сульфатных растворах имеет свои особенности. Так из литературы [50] известно о возможности взаимодействия аминогрупп хитозана с сульфат-ионами, в результате которого происходит

* данные получены совместно с И.Е. Велешко, Е.В. Румянцевой, С.А. Кулюхиным, Г.А. Вихоревой, Н.С. Лобановым

образование пространственной структуры. Поэтому увеличение концентрации UO_2SO_4 в растворе может приводить к уменьшению количества активных аминогрупп в сорбенте в результате сшивки и преобладанию сорбции UO_2^{2+} на поверхности гранул СФХГ. Использование предварительно сшитых гранул СШХГ (рисунок 4.2а) нивелирует различия в ходе кинетических кривых при сорбции UO_2^{2+} из сульфатных растворов различной концентрации.

Такая трактовка причины изменения эффективности сорбции UO_2^{2+} подтверждается данными, приведенными на рисунке 4.3. При сорбции UO_2^{2+} из растворов, содержащих Na_2SO_4 , увеличение концентрации соли сначала сопровождается ростом $K_d \text{UO}_2^{2+}$, а затем приводит к заметному их снижению. Такое поведение UO_2^{2+} может быть объяснено тем, что в области концентраций SO_4^{2-} от 0.5 до 6.0 г/л помимо взаимодействия UO_2^{2+} с аминогруппами хитозана, также возможно образование комплексных соединений UO_2^{2+} с SO_4^{2-} , участвующих в сшивке аминогрупп полимера [61]. В результате происходит резкое увеличение эффективности сорбции UO_2^{2+} . Дальнейший рост концентрации Na_2SO_4 в растворе приводит к значительному снижению числа свободных аминогрупп за счёт увеличения степени сшивки хитозана и, как следствие, к снижению эффективности сорбции этого элемента. В отличие от растворов Na_2SO_4 в нитратных средах $K_d \text{UO}_2^{2+}$ практически не изменяются и остаются постоянными во всем

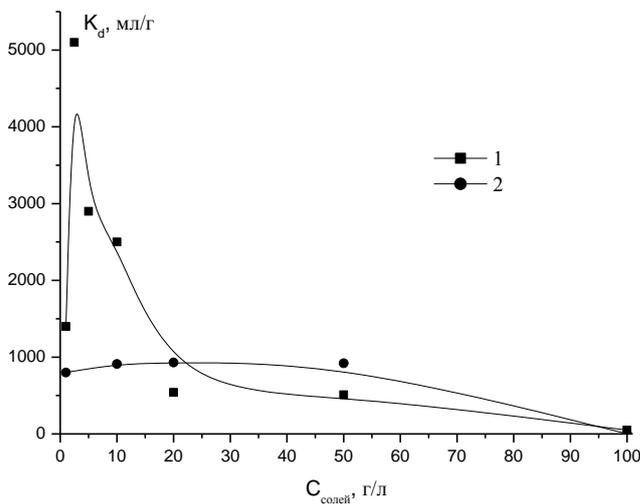


Рисунок – 4.3. Влияние концентрации Na_2SO_4 (1) и NaNO_3 (2) на сорбцию UO_2^{2+} на СФХГ из $4.0 \cdot 10^{-6}$ М водного раствора UO_2SO_4 при $\text{pH} = 5$ и $V/m = 125$ мл/г.

исследуемом интервале концентраций NaNO_3 (рисунок 4.3). Аналогичные результаты были получены авторами работы [50] на порошкообразном хитозане.

По экспериментальным данным, полученным при сорбции UO_2^{2+} в условиях равновесия, проведены расчеты значений РСОЕ (таблица 4.1) для всех типов сорбентов. В таблице 4.1 также представлены аналогичные литературные данные для Cu^{2+} [338]. Как видно из таблицы 4.1, наиболее эффективными для сорбции обоих элементов оказались хитозановые сорбенты СФХГ и СШХГ.

Построение изотермы сорбции и расчет значения РСОЕ UO_2^{2+} проводили для СФХГ. К сожалению, попытка линеаризировать изотерму сорбции в координатах уравнения Ленгмюра (уравнение 2.9) оказалась неудачной, поскольку найденное значение среднеквадратичного отклонения R составило 0.615. Полученные результаты описывались эмпирическим уравнением Фрейндлиха (рисунок – 4.4), которое в отличие от уравнения Ленгмюра, не имеет простого теоретического обоснования, но позволяет с известным приближением отразить отдельные участки изотермы. Расчет коэффициента $\ln K$ в линейной форме уравнения Фрейндлиха (уравнение 2.8) был выполнен с использованием метода наименьших квадратов. Найденное среднеквадратичное отклонение $R = 0.998$ указывало на адекватность выбранной математической модели описания исследуемого процесса сорбции. Значение K составило 1.71. Экспериментально установлено, что для UO_2^{2+} на СФХГ значение РСОЕ достигало 0.7 ммоль UO_2^{2+} (167 мг) на 1 г сухого сорбента. Полученная в работе величина РСОЕ для СФХГ существенно превышает емкость применяемых ионообменных смол для сорбции из разбавленных растворов [336].

В отличие от UO_2^{2+} процессы сорбции Cu^{2+} на хитозановых гранулах подчинялись уравнению Ленгмюра. Полученное значение РСОЕ на СФХГ для Cu^{2+} составляло 5.6 ммоль/г и оказалось близким к расчетному значению (6 ммоль/г). Для СШХГ и СХГ экспериментальные РСОЕ достигали величины 3.6 и 3.5 ммоль Cu^{2+} на 1 г сухого сорбента соответственно [338].

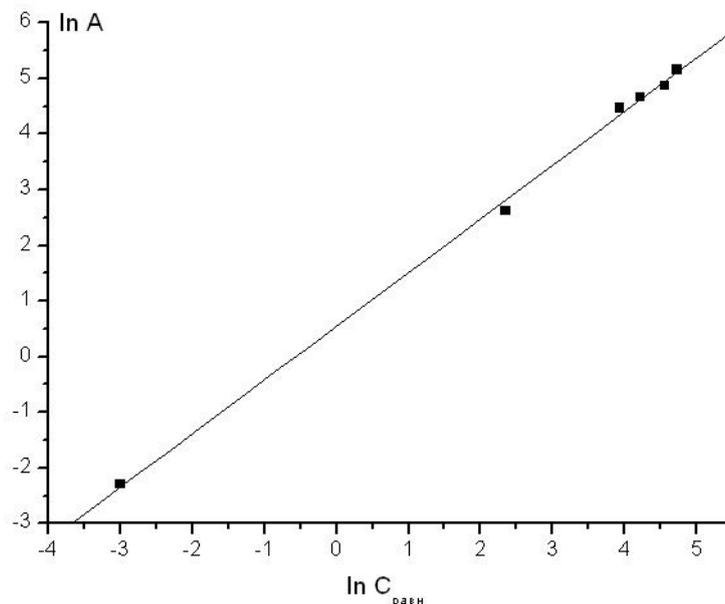


Рисунок – 4.4. Изотерма сорбции UO_2^{2+} на СФХГ из раствора UO_2SO_4 при $pH = 5$, $T = 298 K$ и $V/m = 125$ мл/г.

Обнаруженные закономерности взаимодействия и различия в поведении UO_2^{2+} и Cu^{2+} при их сорбции на хитозановых гранулах безусловно связаны с особенностями электронной

конфигурации этих элементов. Вследствие большого заряда ядра и сложного электронного строения, ионы U имеют сравнительно крупные размеры. Ионный радиус U^{6+} составляет 0.83 Å, а электронная конфигурация свободного атома описывается формулой $5f^3 6d^{10} 7s^2$ [55]. Кроме того, в сульфатных растворах U существует в основном в виде оксо-катиона UO_2^{2+} . Электронная конфигурация Cu^{2+} описывается формулой $3d^9$, ионный радиус составляет 0.071 Å [55]. В связи с этим, очевидно, что факторами, определяющими эффективность сорбции хитозановых сорбентов по отношению к UO_2^{2+} и Cu^{2+} , будут диффузионные параметры гранул. Для выяснения особенностей протекания процесса сорбции UO_2^{2+} и Cu^{2+} на хитозановых гранулах проведены расчеты коэффициентов диффузии (\bar{D}) по методике работы [296] и скоростей химической реакции ($V_{x.p}$) по начальным участкам кинетических кривых (рисунок 4.2). Кроме того, для оценки взаимодействия сорбата с сорбентом по уравнению изотермы Вант-Гоффа (уравнение 2.10) определены значения химического потенциала (таблица 4.1).

Таблица – 4.1. Значения основных физико-химических параметров сорбции UO_2^{2+} и Cu^{2+} различными хитозановыми гранулами из сульфатных растворов. $V/m=125$ мл/г, $pH = 5$

| Тип гранул | UO_2^{2+} | | | | | Cu^{2+} [338] | | | | |
|------------|----------------------------|------------------------------------|---|----------------------|-----------------------------|--------------------------|------------------------------------|---|--------------|-----------------------------|
| | [UO_2SO_4], 10^3 , М | $V_{x.p} \cdot 10^6$, ммоль/(л·с) | \bar{D} , 10^{11} м ² /с | PCOE, ммоль/г | ΔG° , кДж/моль | [$CuSO_4$], 10^3 , М | $V_{x.p} \cdot 10^6$, ммоль/(л·с) | \bar{D} , 10^{10} м ² /с | PCOE, моль/г | ΔG° , кДж/моль |
| СФХГ | $3.2 \cdot 10^{-3}$ | $8.3 \cdot 10^{-3}$ | 7.50 | $3.98 \cdot 10^{-4}$ | -1.3 | 5 | 5.00 | 46.5 | 0.62 | -12.7 |
| | 0.48 | - | - | $5.74 \cdot 10^{-2}$ | | 15 | 13.60 | 67.5 | 1.74 | |
| | 3.00 | 5.0 | 23.0 | $3.64 \cdot 10^{-1}$ | | 50 | 15.20 | 180 | 3.45 | |
| | 4.0 | 6.7 | 30.0 | $4.45 \cdot 10^{-1}$ | | 75 | 22.70 | 185 | 4.70 | |
| | 4.61 | - | - | $5.45 \cdot 10^{-1}$ | | 100 | 42.00 | 205 | 5.60 | |
| | 5.81 | - | - | $7.33 \cdot 10^{-1}$ | | | | | | |
| СПХГ | $1.9 \cdot 10^{-3}$ | $5.0 \cdot 10^{-3}$ | 3.80 | $2.50 \cdot 10^{-4}$ | - | 5 | 0.96 | - | 0.40 | -10.8 |
| | 1.1 | 3.3 | 3.80 | $1.10 \cdot 10^{-1}$ | | 100 | - | - | 2.50 | |
| СХГ | 1.5 | 0.5 | 5.10 | $3.20 \cdot 10^{-2}$ | - | 5 | 0.06 | - | 0.60 | -8.0 |
| | 5.0 | 1.0 | 4.70 | $4.90 \cdot 10^{-2}$ | | 100 | - | - | 3.40 | |

Как видно из таблицы 4.1, для СФХГ с ростом концентрации UO_2SO_4 и $CuSO_4$ в растворе происходит увеличение значений $V_{x.p}$ и \bar{D} . Рассчитанные величины критерия Bi составили для UO_2^{2+} и Cu^{2+} 7 и 9 соответственно. Полученные данные свидетельствуют о том, что основной вклад в протекание сорбции UO_2^{2+} и Cu^{2+} вносят процессы внешней диффузии [296].

Следует отметить, что максимальное значение РСОЕ для ионов Cu^{2+} наблюдалось при концентрации 0.1M CuSO_4 в растворе, а для UO_2^{2+} при содержании $\text{UO}_2\text{SO}_4=5.81\cdot 10^{-3}$ М. Дальнейшее увеличение концентрации UO_2SO_4 приводило к выпадению его гидролизных форм. Причинами различий в поведении этих элементов, по-видимому, являются стерические затруднения для крупных по размерам UO_2^{2+} , возникающие в результате сшивки полимера в сульфатных растворах, приводящие к образованию комплексов на поверхности гранул, а также более слабое взаимодействие с аминогруппами хитозана по сравнению с ионами Cu^{2+} . Как следует из данных таблицы 4.1 значение ΔG° , полученное для UO_2^{2+} , составило минус 1.3 кДж/моль, в то время как для Cu^{2+} минус 12.7 кДж/моль. Однако, несмотря на то, что ΔG° , рассчитанное для Cu^{2+} , оказалось в 10 раз выше, чем для UO_2^{2+} , тем не менее, оно не превышало величину 40 кДж/моль и процесс адсорбции этого элемента можно отнести к слабым взаимодействиям [299]. Действительно, как следует из работы [184], при попытке проведения десорбции UO_2^{2+} (хитозан не был насыщен UO_2^{2+} ионами) растворами $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ авторы наблюдали сорбцию Cu^{2+} хитозаном, при этом UO_2^{2+} не вымывались. Таким образом, полученные для UO_2^{2+} и Cu^{2+} невысокие значения энергии Гиббса, могут указывать на возможность протекания в системе нескольких параллельных процессов, некоторые из которых требуют затрат энергии, а также об образовании поверхностного химического соединения металлов и хитозана [299].

Использование СШХГ и СХГ для сорбции Cu^{2+} приводило к уменьшению значений ΔG° , что подтверждало понижение эффективности сорбции этими сорбентами, установленное экспериментально. Тем не менее, значения РСОЕ полученные для них были достаточно высоки и составляли ~60 % от расчетной величины предельно возможной емкости.

4.1.2. Исследование взаимодействия уранильной группы с хитозаном методом РЭС

Проведенные в разделе 4.1.1 исследования сорбционных свойств хитозана показали возможность эффективного использования полимера для извлечения UO_2^{2+} и выявили некоторые особенности их взаимодействия в сульфатных растворах. Однако полученные результаты не дали ответ на вопрос о составе и строении образующихся комплексных соединений хитозана с UO_2^{2+} , что, несомненно, представляет научный интерес. Применение метода РЭС для этих целей позволит определить элементный и ионный состав комплекса и природу входящих в него функциональных групп, степень окисления урана в составе комплекса, строение его ближайшего окружения.

Описание методик приготовления образцов приведено в главе 2 (экспериментальная часть). Образцы № 1а-3а после первого изучения оставались в спектрометре на 1 сутки, а затем снова исследовались. Это позволило изучить влияние высокого вакуума ($\sim 10^{-7}$ Па) в спектрометре на их устойчивость (образцы № 1б-3б). Полученные результаты приведены в таблице 4.2*.

Таблица 4.2. Энергии связи E_b (эВ) электронов для хитозана и комплексов

| Материал | $U^{4+}4f_{7/2}$ | $U^{6+}4f_{7/2}$ | N1s | S2p | O1s | C1s |
|-------------------------|------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------|
| Образец № 1а | 380.3 | 382.3 | 399.4 401.6 | | 532.7 | 285.0 286.7 288.4 |
| Образец № 1б | 380.7 | 382.5 | 399.9 401.6 | | 532.4 | 285.0 286.7 288.3 |
| Образец № 2а | 380.7 | 382.4 | 400.1 401.5 | | 531.3 533.1 | 285.0 286.5 288.2 |
| Образец № 2б | 380.8 | 382.5 | 399.7 401.9 | | 531.4 533.1 | 285.0 286.6 288.2 |
| Образец № 3а | | | 399.6 | | 533.2 | 285.0 286.5 288.2 |
| Образец № 3б | | | 399.7 | | 533.2 | 285.0 286.5 288.2 |
| Образец № 4 | 380.7 | 382.3 | 399.7 401.9 | 160.5 165.8 | 531.3 533.0 | 285.0 286.6 288.4 |
| Образец № 5 | | 383.1 | | 169.6 | 532.4 | 285.0 |
| Хитозан | | | 399.9 | | | |
| UO_2 [343] | 380.9 | | | | 530.5 | 285.0 |
| γ - UO_3 [343] | | 382.4 | | | 531.4 | 285.0 |

Примечание: образцы 1а и 1б - плёнка комплекса хитозана с UO_2^{2+} ; образцы 2а и 2б - порошок комплекса хитозана с UO_2^{2+} (сорбция на СФХГ); образцы 3а и 3б - порошок хитозана; образец 4 - порошок комплекса хитозана с UO_2^{2+} (сорбция на СХГ); образец 5 – порошок $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$.

* данные получены совместно с И.Е. Велешко, Е.В. Румянцевой, А.Ю. Тетериним, К.И. Маслаковым, Ю.А. Тетериним, С.А. Кулохиным, Г.А. Вихоревой

Конфигурацию валентных электронов и основное спектроскопическое состояние атома U можно представить в виде: $92\text{U}6s^26p^65f^36d7s^2$ и $^5L_6^0$. Из этих данных следует, что U может находиться в нескольких степенях окисления. Хорошо известно, что характерными оксидами являются UO_2 и UO_3 . Для них так же, как и для металлического U, известны величины энергий связи электронов E_b (эВ) различных оболочек.

На рисунке 4.5 представлены обзорные спектры образцов хитозана (рисунок 4.5 а) и его комплекса с UO_2^{2+} (рисунок 4.5 б) в диапазоне энергий связи электронов от 0 до 1250 эВ, в которых наблюдаются линии, относящиеся к элементам, входящим в эти образцы, а также Оже-спектры углерода (СКVV) и кислорода (ОКVV).

Обзорные спектры РЭС электронов от 0 до 1250 эВ изученных образцов содержат только линии, относящиеся к элементам, входящим в эти образцы. Показано, что после нахождения хитозана (образец № 3) в течение 1 сут в высоком вакууме в его спектре не наблюдалось значительных изменений. Для комплексов образцов № 1 и 2 было обнаружено увеличение интенсивности линии U5f-электронов при 1.8 эВ. Поскольку ионы U^{4+} содержат U5f-электроны, а в ионах U^{6+} они отсутствуют, то можно предположить, что на поверхности образцов с течением времени их нахождения в вакууме количество ионов U^{6+} уменьшается и возрастает число ионов U^{4+} . В спектре комплекса хитозана с UO_2^{2+} (образец № 4) также наблюдается линия U5f-электронов.

Для проведения элементного анализа, который также был выполнен для всех образцов, обычно используются наиболее интенсивные линии, характеризующие входящие в них элементы [339] (таблица 4.2). Спектры S2p- и U4f-электронов представляют собой дублеты с расщеплениями, равными 1.1 эВ и 10.8 эВ [340] соответственно. Спектры C1s-электронов образцов № 3а и 1а содержат несколько линий (таблица 4.2). Линия при 285.0 эВ относится к насыщенным атомам углерода ($-\text{CH}_3$), при 286.7 эВ – к атомам C, связанным с атомом O, а при 288.4 эВ – к атомам C, связанным с двумя атомами O. Спектры C1s-электронов практически не изменялись после нахождения в вакууме спектрометра.

Линию при 531.3 эВ в спектре O1s-электронов можно отнести к группе OH^- , что объясняется появлением дополнительных гидроксильных групп в комплексе. Такая линия наблюдается и для образца № 2 (таблица 4.2). Как следует из таблицы 4.2, спектр O1s-электронов комплекса хитозана с UO_2^{2+} состоит из двух линий - 531.3 и 533.1 эВ.

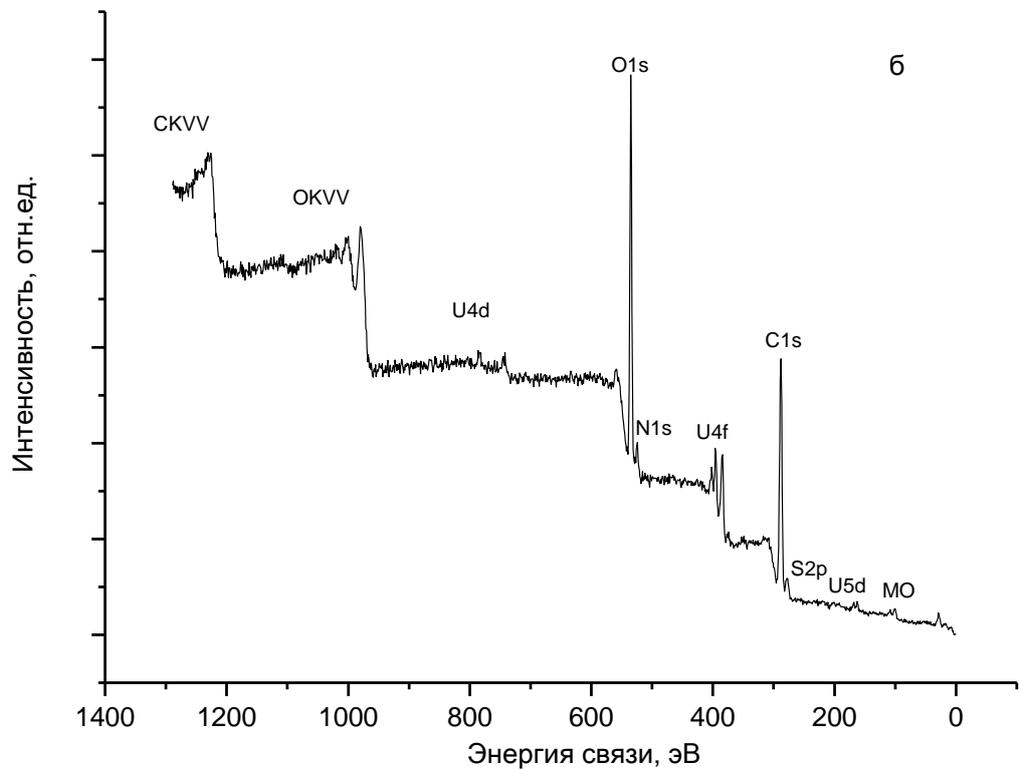
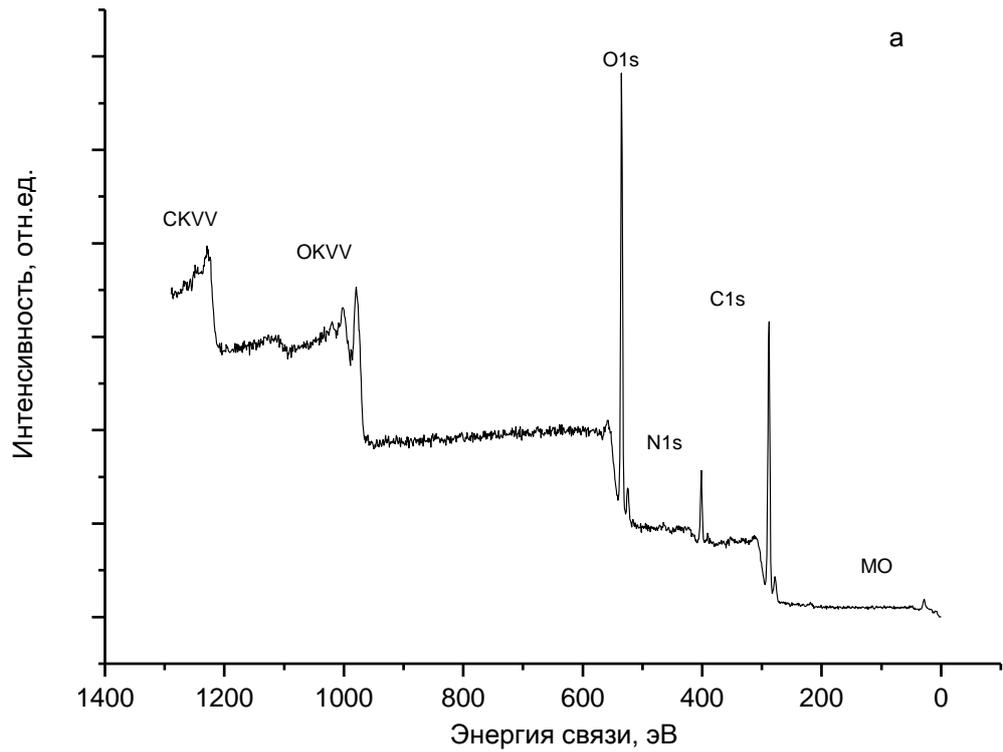


Рисунок – 4.5. Обзорные РЭС образцов порошков хитозана № 3а (а) и комплекса хитозана с UO_2^{2+} № 4(б).

Поскольку из уравнения (4.1) [341]:

$$E_b(\text{эВ}) = 2.27 R_{\text{M-O}}^{-1}(\text{нм}) + 519.4, \quad (4.1)$$

следует, что

$$R_{\text{M-O}}(\text{нм}) = 2.27 (E_b - 519.4)^{-1}, \quad (4.2)$$

то на основании величины энергии связи O1s-электронов с учетом уравнения (4.2) можно оценить длину связи с кислородом $R_{\text{M-O}}(\text{нм})$ в изученных образцах. В результате расчета показано, что эти величины равны 0.191 и 0.166 нм. Отметим, что они характеризуют длины связи, в которых участвует кислород в хитозане, и служат для оценки её длины [342].

Спектр N1s-электронов хитозана (образец № 3) при 399.7 эВ состоит из узкой линии. Для комплексов хитозана (образцы № 1, 2 и 4) этот спектр состоит из двух линий (таблица 4.2). Интенсивность дополнительной линии при 401.6 эВ уменьшается со временем. Это связано с разрывом связи между U и N в рассматриваемых комплексах.

В спектре комплекса (образец № 4) наблюдаются линии S2p-электронов при 160.5 и 165.8 эВ (таблица 4.2). Линия при 165.8 эВ относится к SO_3^{2-} , а при 160.5 эВ - к S [339].

Спектр U4f-электронов (образец №5) является типичным для иона U^{6+} [343]. Он содержит *shake up* сателлиты интенсивностью 20 % при 2.8 эВ со стороны большей энергии связи электронов (таблица 4.2). В спектре этих электронов (образцы № 1,2,4) обнаружены состояния ионов урана - U^{4+} и U^{6+} (таблица 4.2). Через сутки наблюдается значительное увеличение интенсивности линии ионов U^{4+} . Предполагается, что в начале в комплексе присутствовали только ионы U^{6+} .

В заключение следует отметить, что при взаимодействии хитозана с уранильной группой образуются комплексы, в которых в экваториальной плоскости атома урана находятся атомы азота аминогруппы, а также, возможно, атомы кислорода пиранозного цикла и свободные гидроксильные группы. При длительном нахождении комплекса хитозана с UO_2^{2+} в вакууме спектрометра происходит разрыв связей уранильной группы с аминной и гидроксильными группами, в результате чего на поверхности возникают соединения U^{4+} , при этом наблюдается обеднение поверхности по OH-группам.

4.1.3. Получение и свойства модифицированного сферогранулированного хитозана для сорбции ^{137}Cs из растворов

Сорбционная способность и возможности использования ХМГК Микотон, модифицированного $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, для извлечения ^{137}Cs из растворов различного химического состава, в том числе природных и сточных вод рассмотрены в разделах 3.2.1 и 3.3.3. Сведения о получении сорбентов на основе хитозана, модифицированных гексацианоферратом (II) калия и меди в литературе отсутствуют.

Хорошо известно, что хитозан обладает высокой сорбционной способностью по отношению к ионам Cu^{2+} . Кроме того, как было показано ранее в разделе 4.1.1, аморфизация структуры хитозана и получение его в виде гранул дополнительно улучшает сорбционную активность полимера. Согласно данным, приведенным в работах [169, 300, 338], ПСОЕ СФХГ достигает значений 5.6 ммоль Cu^{2+} на 1 г сухого сорбента. Следовало ожидать, что обработка таких гранул, содержащих различное количество ионов Cu^{2+} , раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ нужной концентрации обеспечит получение гранулированных сорбентов, с необходимым количеством модификатора.

Изучение сорбционных свойств СФГХ, содержащего смешанный ферроцианид калия и меди, проводили в модельных растворах различного химического состава и воде Баренцева моря в статических условиях. В работе использовали радионуклид – ^{137}Cs , который применяли как радиоактивную метку для весовых количеств различных форм неактивного Cs. В связи с этим обозначение $^{137}\text{Cs}^+$ относится к меченым соединениям, а не к соединениям чистого радионуклида ^{137}Cs . Удельная активность раствора $^{137}\text{Cs}^+$ с концентрацией 40-3000 мг/л (0.3-20 ммоль/л) составляла $(2-5) \cdot 10^3$ Бк/л.

Эксперименты по сорбции в статических условиях проводили при высоком соотношении $V/m = 1000$ мл/г и $\text{pH} = 6$, которое обеспечивало наибольшую эффективность сорбции ^{137}Cs на смешанных ферроцианидах [103]. Распределение содержания радионуклида между фазами определяли по изменению активности водной фазы до и после сорбции. Расчеты выполняли по уравнению 2.1.

Для определения условий синтеза модифицированных гранул СФХГ, обладающих повышенной эффективностью по отношению к ^{137}Cs , обработку гранул проводили в две стадии по методике, описанной в разделе 2.3.1. Медьсодержащие образцы получали путем обработки СФХГ растворами CuSO_4 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, а конечные продукты (далее СФХГ-Cs- SO_4 и СФХГ-Cs- NO_3), раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, при этом содержание модификатора в гранулах СФХГ составляла 45, 60 и 100 % от значения ПСОЕ.

Изучение сорбционных свойств модифицированных образцов показало, что независимо от типа соли меди гранулы, содержащие 60 % модификатора, обладали достаточно высокой сорбционной способностью. В этом случае K_d ^{137}Cs составляли $3.6 \cdot 10^3$ и $8.1 \cdot 10^3$ мл/г для СФХГ-Cs- NO_3 и СФХГ-Cs- SO_4 соответственно. Дальнейшее увеличение количества модификатора в сорбенте не влияло на эффективность сорбции. Однако сравнение физико-химических характеристик обоих композитов показало, что при использовании и хранении СФХГ-Cs- NO_3 происходит частичное вымывание модификатора. В результате водные и модельные солевые растворы приобретали красно-коричневую окраску. В отличие от СФХГ-Cs- NO_3 гранулы СФХГ-Cs- SO_4 показали большую устойчивость. Обнаруженное различие в свойствах, по-видимому, связано с сшивкой аминогрупп хитозана SO_4^{2-} группами при его обработке

растворами CuSO_4 [50]. Исходя из вышесказанного, все дальнейшие эксперименты по сорбции ^{137}Cs проводили на СФХГ- Cs-SO_4 (далее СФХГ- Cs), полученного из СФХГ, модифицированных на 60 %*.

По данным экспериментально полученных кинетических кривых (рисунок 4.6) определяли время установления кинетического равновесия, которое, как можно видеть, устанавливалось за 120 мин, при этом ход кривых зависел от концентрации $^{137}\text{CsCl}$. Расчет значений K_d $^{137}\text{Cs}^+$ в условиях равновесия показал, что увеличение содержания $^{137}\text{CsCl}$ в растворе приводит к снижению их величины. Так, если при $[^{137}\text{CsCl}] = 40$ мг/л значение K_d $^{137}\text{Cs}^+$ составляет $8.1 \cdot 10^3$ мл/г, то при увеличении содержания соли до $3.5 \cdot 10^2$ мг/л эта величина снижается на два порядка.

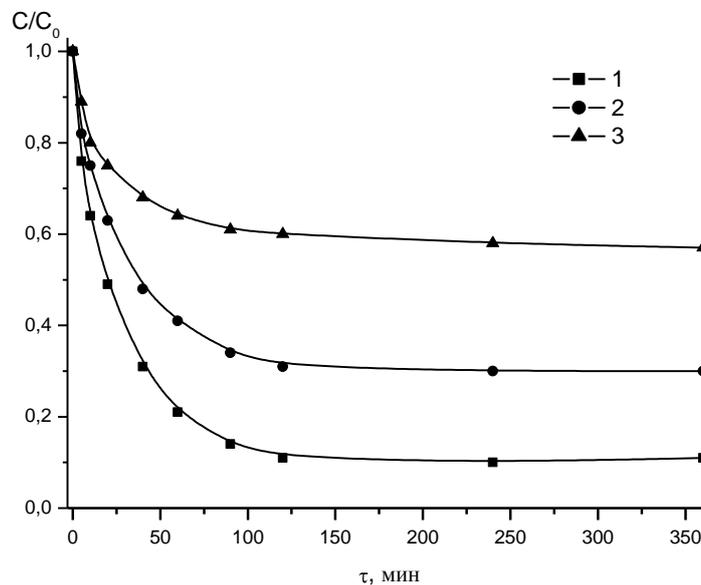


Рисунок – 4.6. Кинетика сорбции $^{137}\text{Cs}^+$ на СФХГ- Cs из раствора $^{137}\text{CsCl}$ различной концентрации ($[^{137}\text{CsCl}] = 40$ /1/, 170 /2/ и 350 мг/л /3/, pH = 6, V/m = 1000 мл/г)

Из литературы [296, 297] известно, что определение характера кинетической стадии является важной составляющей с точки зрения последующей реализации процесса в промышленном масштабе. Существуют различные практические способы оценки кинетического механизма. В случае чисто внутридиффузионной кинетики характерными чертами процесса являются неизменность кинетической кривой при увеличении скорости перемешивания раствора и его концентрации, а также независимость рассчитанного из кинетических кривых \bar{D} от радиуса частиц. Для внешнедиффузионной области свойственно увеличение скорости процесса с ростом концентрации и движения внешнего раствора. Аналогичные закономерности, выявленные при протекании процесса во внешнедиффузионной области, наблюдаются и в случае смешанно-диффузионного процесса [296].

* данные получены совместно с Е.В. Румянцевой, И.Е. Велешко, С.А. Кулюхиным, Д.С. Шайтурой, К.В. Розановым, Н.А. Дмитриевой

Значения скоростей сорбции $^{137}\text{Cs}^+$ и РСОЕ в исследуемом диапазоне концентраций представлены в таблице 4.3. Там же приведены величины коэффициентов диффузии (\bar{D}) и безразмерных критериев подобия Био (Bi) [296], определяющих область протекания процесса сорбции Cs^+ на СФХГ-Сs.

Таблица – 4.3. Значения скоростей химических реакций, РСОЕ, коэффициентов диффузии и критериев подобия Bi процесса массопередачи $^{137}\text{Cs}^+$ при его сорбции на СФХГ-Сs из растворов $^{137}\text{CsCl}$ (рН = 6, $V/m = 1000$ мл/г)

| $[^{137}\text{CsCl}]$, мг/л | V , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ | РСОЕ, ммоль/г | \bar{D} , м ² /с | $Bi_{\text{табл}}$ |
|------------------------------|---|---------------|-------------------------------|--------------------|
| 40 | $0,22 \cdot 10^{-6}$ | 0,2 | $1,05 \cdot 10^{-9}$ | 0.3 |
| 170 | $0,68 \cdot 10^{-6}$ | 0,65 | $1,8 \cdot 10^{-9}$ | 0.5 |
| 350 | $0,92 \cdot 10^{-6}$ | 0,79 | $2,4 \cdot 10^{-9}$ | 1.0 |

Как видно из таблицы 4.3, с ростом концентрации $^{137}\text{CsCl}$ скорость сорбции $^{137}\text{Cs}^+$, а также величина РСОЕ на СФХГ-Сs монотонно увеличиваются. Полученные величины Bi находятся в интервале значений 0.3 – 1. Это позволяет высказать предположение о том, что основной вклад в процесс сорбции $^{137}\text{Cs}^+$ на СФХГ-Сs вносит внешняя диффузия ионов $^{137}\text{Cs}^+$ к реакционным центрам сорбента.

Расчет значения РСОЕ по $^{137}\text{Cs}^+$ модифицированного сорбента и константы сорбционного равновесия проводили по изотерме сорбции (рисунок 4.7). Обработку выполняли на основании модели Ленгмюра (уравнение 2.9). Оценку величины химического потенциала ΔG^0 (энергия Гиббса) проводили с использованием рассчитанных значений K .

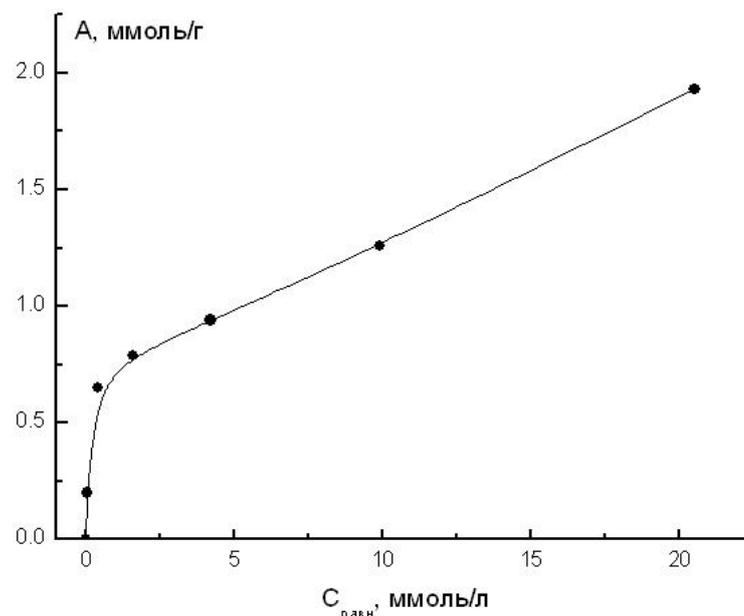


Рисунок – 4.7. Изотерма сорбции $^{137}\text{Cs}^+$ на СФХГ-Сs из раствора $^{137}\text{CsCl}$ ($T = 298$ К, рН = 6, $V/m = 125$ мл/г).

Вычисленные величины термодинамических параметров сорбции, а также значения РСОЕ и ПСОЕ представлены в таблице 4.4.

Таблица – 4.4. Значения РСОЕ, ПСОЕ, константы сорбционного равновесия и энергии Гиббса процесса сорбции $^{137}\text{Cs}^+$ на СФХГ-Сs.

| Название сорбента | Содержание модификатора, % | РСОЕ | | ПСОЕ | | К | $\Delta G, ^\circ$ кДж/моль· К |
|-------------------|----------------------------|-------|---------|-------|---------|------|--------------------------------------|
| | | мг/г | ммоль/г | мг/г | ммоль/г | | |
| СФХГ-Сs | 60 | 257.0 | 1.93 | 301.0 | 2.3 | 1.2 | -0.45 |
| Микотон-Сs | 30 | 2,4 | 0.017 | 4.1 | 0.030 | 63.7 | -10,3 |

Как видно из таблицы 4.4 экспериментально установленная величина РСОЕ $^{137}\text{Cs}^+$ на СФХГ-Сs достигала 1.93 ммоль (257 мг), а рассчитанная величина ПСОЕ составляла 2.3 ммоль (301 мг) Cs^+ на 1 г сухих гранул сорбента. Сравнение данных, полученных на Микотон-Сs, показало, что применение хитозана позволяет получать модифицированные сорбенты, характеризующиеся более высоким содержанием модификатора и, как следствие, более высокими значениями обменных емкостей, что является важным фактором в перспективе его применения для дезактивации технологических растворов, содержащих ^{137}Cs . Тем не менее, для Микотон-Сs характерно меньшее время установления сорбционного равновесия. Это играет существенную роль при выполнении работ по радиоэкологическому мониторингу (отбор проб в проточном режиме для определения ^{137}Cs в морской воде раздел 3.3.3.).

Одним из факторов, определяющим практическое использование сорбента является устойчивость его физико-химических характеристик при работе в растворах различного химического состава. Рассматривая в перспективе возможности применения СФХГ-Сs, сорбционную способность композитного материала исследовали в растворах, содержащих различные катионы и анионы в широком диапазоне концентраций. В результате показано, что увеличение концентрации в растворе ионов Mg^{2+} от 0.5 до 1.5 г/л, Cl^- в пределах 10-20 г/л и SO_4^{2-} от 0.5 до 2.5 г/л, приводит к снижению K_d $^{137}\text{Cs}^+$ примерно вдвое, при этом полученные величины сохраняют высокие значения 10^3 мл/г и более.

В то же время рост содержания катиона Na^+ и анионов NO_3^- в количестве 10-50 г/л (в виде NaNO_3), а также CO_3^{2-} и PO_4^{3-} от 0.5 до 2.5 г/л (в виде Na_2CO_3 и Na_3PO_4) практически не влияет на эффективность сорбции $^{137}\text{Cs}^+$ на СФХГ-Сs. Обнаруженные K_d $^{137}\text{Cs}^+$ составляют не менее $3.3 \cdot 10^3$ мл/г. Важно отметить, что увеличение концентрации ионов Ca^{2+} , часто встречающихся в реальных отходах и присутствующих в морской воде, а также являющихся основным компонентом, снижающим эффективность сорбции, также незначительно влияет на

сорбционную способность СФХГ-Сs. Изменение концентрации Ca^{2+} в диапазоне от 0.5 до 1.5 г/л уменьшает $K_d^{137}\text{Cs}^+$ с $5.7 \cdot 10^3$ до $5.1 \cdot 10^3$ мл/г при $V/m=1000$ мл/г.

Наряду с проведенными исследованиями сорбционная способность СФХГ-Сs была испытана в воде Баренцева моря. Показано, что полученные $K_d^{137}\text{Cs}^+$ имеют высокие значения, которые даже при температуре 6 °С составляют $1.7 \cdot 10^3$ мл/г. Увеличение температуры до 25°С приводит к незначительному росту этой величины до $2.4 \cdot 10^3$ мл/г.

Таким образом, синтезированный сорбент на основе хитозана, содержащий в своем составе смешанные ферроцианиды калия и переходные металлы, может найти практическое применение в аналитической практике и при решении задач по выделению ^{137}Cs из жидких НАО.

4.2. Взаимодействие радионуклидов с сорбентами на основе ковалентно-сшитых криогелей хитозана

В последнее время особый интерес вызывают полимерные гидрогели, на основе которых разрабатываются материалы различной физической формы. Ковалентное сшивание полимеров в их водных растворах бифункциональными реагентами приводит к формированию непрерывной сетки, обеспечивающей улучшение прочностных качеств полимера и свободную диффузию воды. С этой точки зрения получение гидрогелей на основе хитозана и применение их в качестве сорбентов, обладающих высокой доступностью сорбционно-активных групп, а также улучшенными кинетическими и динамическими характеристиками, может оказаться весьма перспективным.

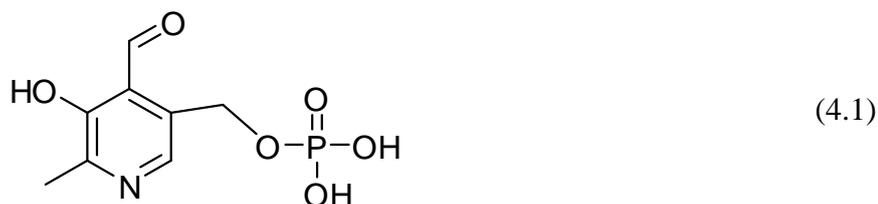
В качестве реагентов для сшивания хитозана используют альдегиды различного строения. На основании сравнительных исследований реакционной способности этих соединений авторами [344] показано, что они наиболее легко реагирует с аминогруппами полимера ГА, что позволяет реализовать сшивку хитозана в мягких условиях при низкой температуре и физиологических значениях рН среды. Показано [345], что сшивание ГА в его растворе приводит к формированию редко сшитой, высоко лабильной пространственной структуры гидрогеля со значительными свободными объемами между узлами сетки, внутри которых может удерживаться более 10000 масс % воды. В результате для молекул воды, инклюдированной в гидрогеле, в наибольшей степени реализуется состояние «объемного растворителя», характеризующегося максимальной подвижностью.

Добиться стабилизации пористой структуры возможно проведением процесса гелеобразования при отрицательных температурах (криоусловия). В этом случае система полимер-растворитель находится при температуре ниже температуры замерзания чистого растворителя [346]. В таких условиях часть чистого растворителя переходит в кристаллическое

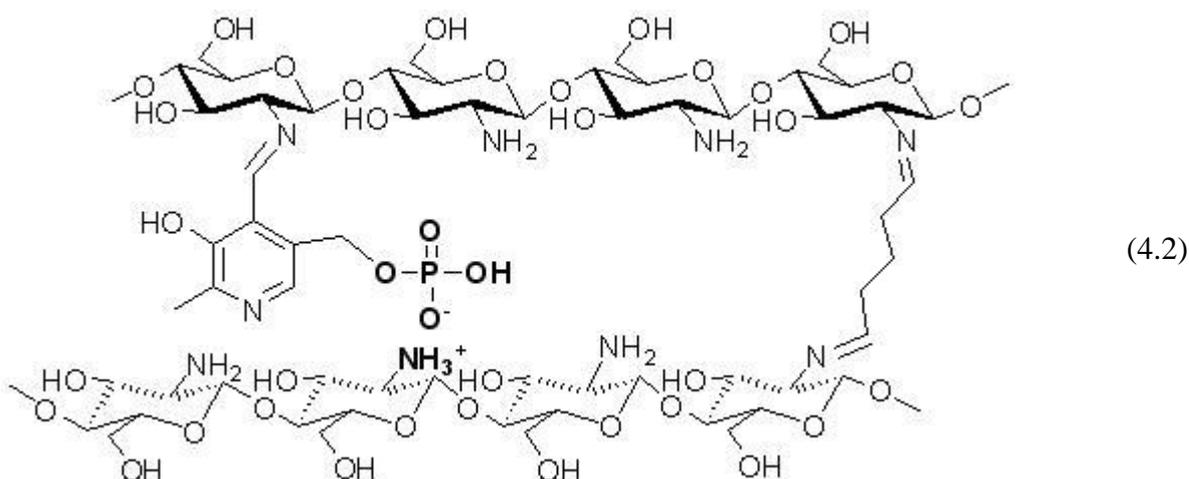
состояние, а остальная часть растворителя с полимером остается в виде жидкой фазы, образуя незамерзающую жидкую микрофазу, в которой резко возрастает концентрация реагентов, что приводит к увеличению скорости химической реакции сшивания хитозана ГА. После оттаивания системы на месте незамерзающей жидкой микрофазы остается каркас геля, а на месте кристаллов растворителя образуются поры. В отличие от гелей, образованных при положительных температурах и характеризующихся закрытыми порами, криогели являются сверхмакропористыми гелями, поры которых сообщаются [347], что, в свою очередь, обеспечивает в них свободное протекание воды. Кроме того, гели, полученные при отрицательных температурах, обладают свойством восстанавливать форму при контакте с водой. Этот факт является важным отличием криогелей, определяющим их технические преимущества перед аналогами, полученными при положительных температурах.

4.2.1. Сорбционная способность криогелей хитозана, модифицированных пиридоксаль 5'-фосфатом

Наличие в структуре хитозана аминогрупп позволяет не только проводить сшивание полимера, но и, как отмечалось ранее, осуществлять его функционализацию дополнительными реакционноспособными группами, наличие которых в структуре хитозана может сопровождаться как увеличением сорбционной емкости, так и селективности по отношению к ионам различных металлов. Из литературных данных известно, что введение фосфатной группы приводит к увеличению эффективности сорбции U, TУЭ, а также PЗЭ. В качестве фосфорилирующего агента для модифицирования хитозана был выбран ПФ (формула 4.1) – соединение, содержащее, кроме фосфатной группировки, реакционноспособную в реакциях с первичными аминами карбонильную группу.



Модифицирование криогеля проводили после проведения депротонирования аминогрупп хитозана. Количество ПФ в полученном сорбенте, составило 470 мг/г. Образование продуктов взаимодействия ПФ с хитозаном, строение которых было доказано методом ИК-спектроскопии [348] представлено формулой 4.2.



Можно видеть, что взаимодействие ПФ с хитозаном происходит, так же как и сшивка с ГА, за счет образования альдиминных связей и сопровождается снижением количества свободных аминогрупп. С другой стороны, присутствие в структуре криогеля хитозана, модифицированным ПФ, фосфатных групп должно существенно увеличивать эффективность сорбции этим материалом.

Известно, что в водных растворах U находится в виде оксокатионов UO_2^{2+} , которые образуют значительное количество соединений с анионами ортофосфорной кислоты и фосфорорганическими соединениями, а также проявляют повышенную селективность к сорбентам, содержащим фосфатные группы [59, 79]. Поэтому можно было полагать, что введение в состав криогеля хитозана фосфатных групп позволит увеличить эффективность сорбции UO_2^{2+} . Однако, как видно из таблицы 4.5, значения PCOE, обнаруженные для UO_2^{2+} на КХТЗ и КХТЗ-ПФ при его сорбции в растворах близких концентраций, оказались сопоставимыми по величине.*

На основании полученных результатов было выдвинуто предположение, что близость найденных значений PCOE при сорбции на КХТЗ и КХТЗ-ПФ, может быть связана с возможностью гидролиза альдиминной связи и образованием растворимого прочного комплексного соединения U с ПФ, что сдвигает равновесие реакции образования основания Шиффа между аминогруппами хитозана и карбонильной группой ПФ в сторону исходных веществ. Широко известно, что большинство соединений UO_2^{2+} с анионами ортофосфорной кислоты, а также фосфорорганическими веществами являются малорастворимыми соединениями.

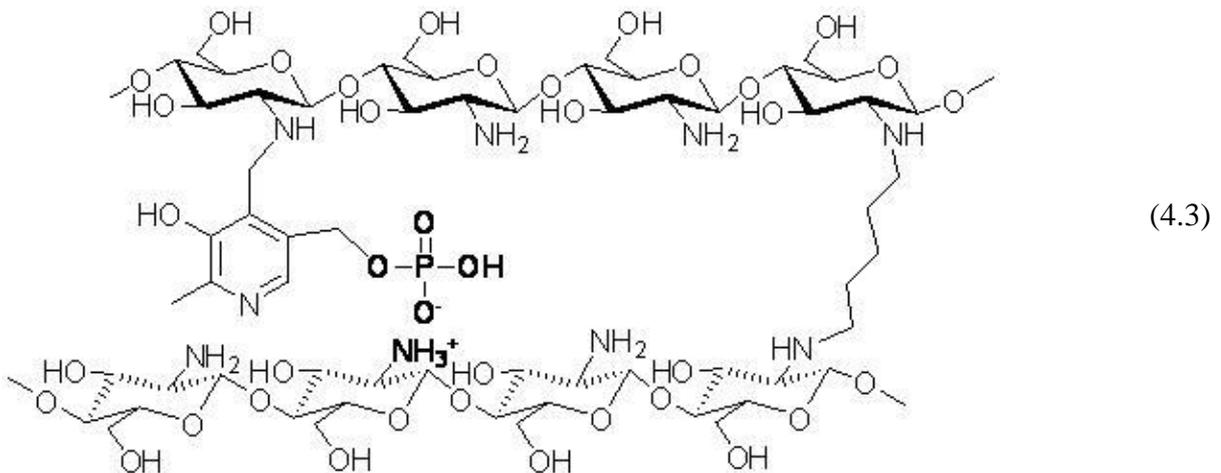
* данные получены совместно с И.Е. Велешко, В.В. Никоноровым, Е.В. Румянцевой, Н.А. Буданцевой, Н.Р. Кильдеевой, Л.С. Гальбрайхом.

Таблица - 4.5. Значения PCOE, полученные при сорбции UO_2^{2+} криогелями хитозана из растворов UO_2SO_4 . Время контакта 1 час, $V/m=1000$ мл/г, $pH=5.0$.

| Тип сорбента | $C_{UO_2^{2+}}$, моль/л | PCOE, моль/г |
|-------------------------------------|--------------------------|---------------------|
| КХТЗ | $1.2 \cdot 10^{-6}$ | $1.1 \cdot 10^{-4}$ |
| | $1.0 \cdot 10^{-3}$ | $1.0 \cdot 10^{-1}$ |
| | $2.8 \cdot 10^{-3}$ | $2.0 \cdot 10^{-1}$ |
| КХТЗ-ПФ | $1.7 \cdot 10^{-6}$ | $1.6 \cdot 10^{-4}$ |
| | $1.0 \cdot 10^{-3}$ | $1.0 \cdot 10^{-1}$ |
| | $2.5 \cdot 10^{-3}$ | $2.4 \cdot 10^{-1}$ |
| КХТЗ-ПФ, обработанный $NaBH_3CN$ | $4.0 \cdot 10^{-6}$ | $3.5 \cdot 10^{-3}$ |
| | $0.5 \cdot 10^{-3}$ | $3.0 \cdot 10^{-1}$ |
| | $3.7 \cdot 10^{-3}$ | 2.1 |

В связи с этим, для подтверждения выдвинутого предположения была исследована растворимость комплексов UO_2^{2+} с ПФ при концентрации ПФ, соответствующей его содержанию в модифицированном криогеле. Было показано, что при $[UO_2^{2+}] = 10^{-6}$ моль/л растворимость полученного соединения составила 95 %, т.е. в результате взаимодействия происходит образование прочного хорошо растворимого в воде комплекса.

Дополнительное подтверждение вывода о факторе, определяющим уровень сорбции КХТЗ-ПФ, было получено при оценке сорбционной способности сорбента, в котором двойные связи $C=N$, образованные в результате реакции между свободными аминогруппами хитозана и карбонильной группой ПФ, были восстановлены раствором $NaBH_3CN$ (4.3), что исключало возможность их гидролиза и отщепления связанного ПФ.



Действительно, согласно полученным данным (таблица 4.5) в этом случае достигаются наибольшие значения РСОЕ. Более высокие сорбционные характеристики были подтверждены также и результатами, полученными в динамических экспериментах на фильтрационных колонках (рисунок 4.8).

Как видно из рисунка 4.8, при использовании КХТЗ-ПФ проскок UO_2^{2+} происходит уже после пропускания двух колоночных объемов раствора UO_2SO_4 . В эксперименте с КХТЗ-ПФ с восстановленными $NaBH_3CN$ альдиминными связями вымывание UO_2^{2+} из колонки было обнаружено при пропускании 140 колоночных объемов сорбата.

Таким образом, функционализация криогелей хитозана ПФ с последующим восстановлением альдиминных связей $NaBH_3CN$ приводит к стабилизации продукта взаимодействия хитозана с ПФ и позволяет увеличить эффективность сорбции UO_2^{2+} в статических и динамических условиях.

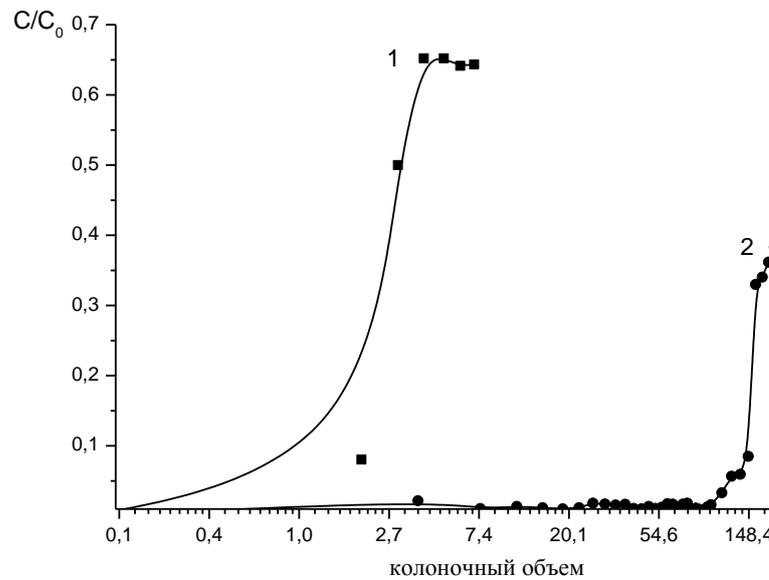


Рисунок – 4.8. Выходные кривые UO_2^{2+} , полученные на колонках с КХТЗ-ПФ (1) и КХТЗ-ПФ, обработанным цианборгидридом натрия (2), для раствора UO_2SO_4 с концентрацией $4,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л при pH 5,0. Объем колонки 1 мл, масса сорбента 0,017 г, скорость пропускания $0,25$ мл/(мин·см²).

4.2.2. Исследование сорбции U, Pu, Am и Eu криогелем хитозана и продуктом его модификации КХТЗ-ПФ с восстановленными альдиминными связями

Для приготовления модельных водных растворов в работе использовали нитраты Pu, Am и Eu, а для U – уранилсульфат. Концентрация ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am и ^{152}Eu составляла 10^{-7} моль/л. В кинетических экспериментах, а также при определении емкости КХТЗ и КХТЗ-

ПФ радионуклиды ^{233}U и ^{152}Eu применяли как радиоактивные метки весовых количеств различных форм природных U и Eu. Концентрации растворов UO_2SO_4 и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ находились в диапазоне $2.8 \cdot 10^{-6}$ - $8.2 \cdot 10^{-2}$ моль/л и 10^{-5} - 10^{-2} моль/л по U и Eu соответственно. Эксперименты по изучению кинетики сорбции и влиянию pH раствора на эффективность взаимодействия с радионуклидами проводили в среде 5 г/л NaNO_3 . Содержание металлов определяли радиометрически.

Зависимость коэффициентов распределения $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ (1), $^{241}\text{Am}^{3+}$ (2), $^{239}\text{Pu}^{4+}$ (3), и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ (4) КХТЗ-ПФ от pH раствора представлена на рисунке 4.9*.

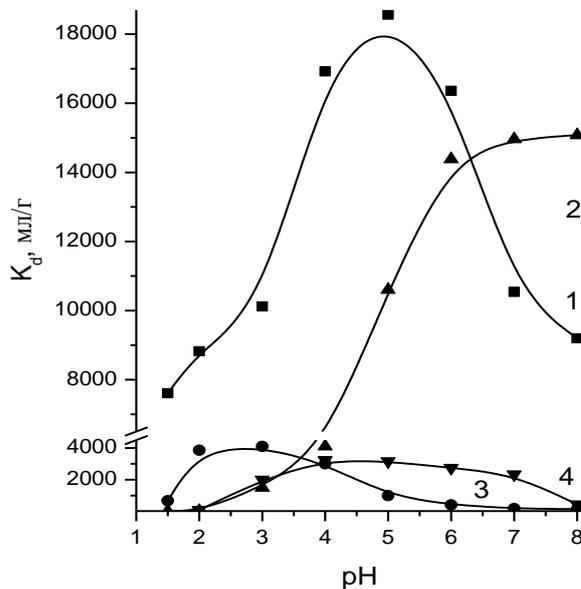


Рисунок - 4.9. Зависимость коэффициентов распределения $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ (1), $^{241}\text{Am}^{3+}$ (2), $^{239}\text{Pu}^{4+}$ (3), и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ (4) КХТЗ-ПФ от pH раствора. Сорбция из водных растворов 5 г/л NaNO_3 . $V/m=1000$ мл/г, $[\text{UO}_2^{2+}] = 4 \cdot 10^{-6}$; $[\text{Pu}^{4+}] = 1.2 \cdot 10^{-6}$; $[\text{Am}^{3+}] = 1.7 \cdot 10^{-9}$, $[\text{Eu}^{3+}] = 10^{-4}$ моль/л.

степеней окисления - Pu^{4+} , Pu^{3+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} , среди которых Pu^{4+} является преимущественной. Увеличение $\text{pH}>2$ приводит к образованию гидролизных форм этих элементов в растворе [39, 50].

Согласно полученным данным (рисунок 4.9), сорбционные кривые ^{233}U , ^{249}Pu , и ^{152}Eu проходят через максимум, а для ^{241}Am наблюдается стабилизация K_d при $\text{pH}>6$. Измеренные величины K_d достигали значений $1.8 \cdot 10^4$, $4.1 \cdot 10^3$, $2.9 \cdot 10^3$ и $1.4 \cdot 10^4$ мл/г для ^{233}U , ^{249}Pu , ^{152}Eu и ^{241}Am соответственно. Полученные для КХТЗ величины K_d при pH, соответствующих точкам максимума на рисунке 4.9, составляли для $^{233}\text{U} - 7.6 \cdot 10^3$, $^{249}\text{Pu} - 5.3 \cdot 10^2$, $^{241}\text{Am} - 6.2 \cdot 10^3$ и $^{152}\text{Eu} - 2.1 \cdot 10^2$ мл/г. Таким образом, КХТЗ-ПФ является более эффективным сорбентом по сравнению с КХТЗ.

Из литературных данных известно, что в кислой среде ($\text{pH}<2$) U присутствует в виде положительно заряженного иона UO_2^{2+} , а Am и Eu - Me^{3+} . Для Pu возможно существование в растворе различных

* данные получены совместно с В.В. Никоноровым, И.Е. Велешко, Е.В. Румянцевой, Н.А. Буданцевой, Н.Р. Кильдеевой, Л.С. Гальбрайхом

В случае U концентрация UO_2^{2+} существенно снижается, а в растворе накапливаются соединения $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, при этом содержание $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ в интервале pH 5-6 достигает максимума. Кроме того, присутствие в реальных водных растворах растворенного CO_2 при увеличении pH может приводить к появлению устойчивых карбонатных комплексов U [50, 52], снижающих эффективность его сорбции. Гидролиз ионов Pu^{4+} протекает уже в слабокислых растворах и сопровождается образованием коллоидных частиц различной степени дисперсности и заряда. Помимо Pu^{4+} в растворе могут находиться такие гидроксокатионы, как PuOH^{3+} , $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Pu}(\text{OH})_3^+$ и $\text{Pu}(\text{OH})_4$ [39]. Однако в диапазоне pH 2-3 содержание $\text{Pu}(\text{OH})_2^{2+}$ является преимущественным. Для Am с ростом pH характерно образование формы $\text{Am}(\text{OH})_2^+$ и ее стабилизация в диапазоне значений pH 7.5-9 [51]. Европий в интервале pH от 3 до 7 присутствует в виде иона Eu^{3+} , а при дальнейшем росте pH наблюдается резкое снижение его содержания [57]. С этим связаны различия в поведении Eu и Am, наблюдаемые при сорбции этих радионуклидов на КХТЗ-ПФ (рисунок 4.9).

Таким образом, эффективность сорбции An и Ln, по-видимому, зависит от состава устойчивых гидролизных форм в растворе. Помимо этого, взаимодействие радионуклидов с криогелями хитозана может определяться электростатическим притяжением различных форм ионов к активным центрам сорбента. С другой стороны, взаимодействие с КХТЗ и КХТЗ-ПФ зависит от физико-химического состояния сорбентов в средах с различными значениями pH, и, в частности, их протонированием. Увеличение сорбционной способности КХТЗ-ПФ по сравнению с КХТЗ объясняется наличием фосфатных групп в составе ПФ и образованием An и Ln прочных фосфатных комплексов [59].

При исследовании кинетики сорбции $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ на КХТЗ и КХТЗ-ПФ, а также $^{239}\text{Pu}^{4+}$ и $^{241}\text{Am}^{3+}$ на КХТЗ-ПФ (рисунок 4.10) показано, что время установления кинетического равновесия для $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ на КХТЗ и КХТЗ-ПФ одинаково и составило 15-20 мин независимо от типа сорбента. При сорбции $^{152}\text{Eu}^{3+}$ на КХТЗ кинетическое равновесие достигалось за 20 мин, а на КХТЗ-ПФ за 60 мин. Однако КХТЗ оказался малоэффективен для сорбции этого элемента. Рассчитанное значение РСОЕ даже за время контакта 60 мин не превышало $2.9 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г, в то время как использование КХТЗ-ПФ привело к увеличению РСОЕ в ~20 раз до $5.6 \cdot 10^{-2}$ ммоль/г. Время установления кинетического равновесия на модифицированном сорбенте для $^{239}\text{Pu}^{4+}$ и $^{241}\text{Am}^{3+}$ составило 40-60 мин.

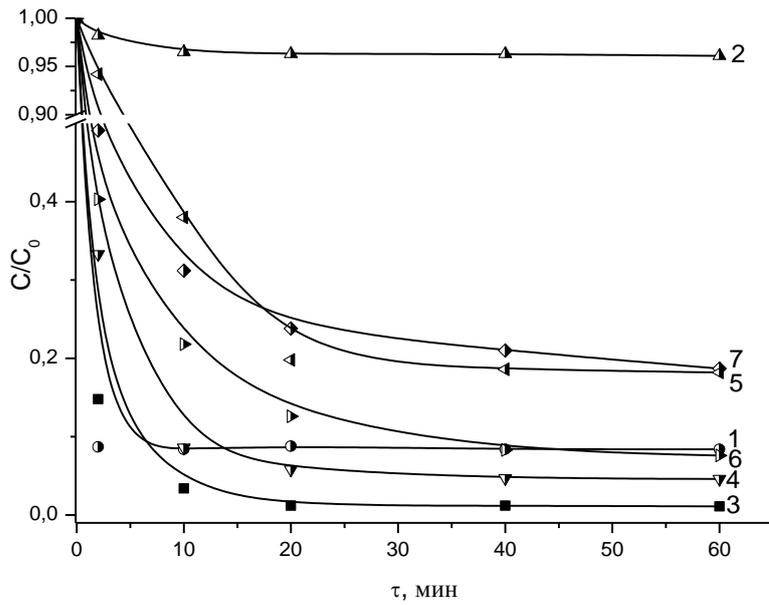


Рисунок – 4.10. Кинетика сорбции $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ (1) и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ (2) на КХТЗ и $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ (3, 4), $^{239}\text{Pu}^{4+}$ (5), $^{241}\text{Am}^{3+}$ (6), и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ (7) на КХТЗ-ПФ, при pH для $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ - 5, $^{241}\text{Am}^{3+}$ - 8, $^{239}\text{Pu}^{4+}$ - 3, $^{152}\text{Eu}^{3+}$ - 4. ($V/m = 1000$ мл/г, $[^{233}\text{UO}_2^{2+}] - 1,4 - 1,3 \cdot 10^{-3}$ з - $4,2 \cdot 10^{-6}$; $[^{239}\text{Pu}^{4+}] 5 - 1,2 \cdot 10^{-6}$; $[^{241}\text{Am}^{3+}] 6 - 10^{-6}$; $[^{152}\text{Eu}^{3+}] 2,7 - 10^{-4}$).

Таблица – 4.6. Значения скоростей сорбции, коэффициентов диффузии, критериев Био (Bi) при сорбции UO_2^{2+} , Pu^{4+} , Am^{3+} и Eu^{3+} на КХТЗ и КХТЗ-ПФ из водных растворов 5 г/л NaNO_3 .

| Тип сорбента | Элемент | Концентрация элемента, моль/л | Скорость сорбции, моль/(л·с) | D , м ² /с | Bi |
|--------------|--------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------|------|
| КХТЗ | UO_2^{2+} | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | 10^{-5} | $2,1 \cdot 10^{-8}$ | 1.1 |
| | Eu^{3+} | 10^{-4} | $1,3 \cdot 10^{-8}$ | $1,4 \cdot 10^{-8}$ | 5 |
| КХТЗ-ПФ | UO_2^{2+} | $4,2 \cdot 10^{-6}$ | $2,2 \cdot 10^{-7}$ | $7,8 \cdot 10^{-9}$ | 3 |
| | | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-5}$ | $4,5 \cdot 10^{-8}$ | 0.9 |
| | Pu^{4+} | $1,8 \cdot 10^{-6}$ | $3 \cdot 10^{-8}$ | $3,3 \cdot 10^{-9}$ | 2.5 |
| | Am^{3+} | $3,2 \cdot 10^{-8}$ | $2 \cdot 10^{-7}$ | $6,5 \cdot 10^{-9}$ | 3.5 |
| | Eu^{3+} | 10^{-4} | $3,9 \cdot 10^{-7}$ | $1,2 \cdot 10^{-8}$ | 8 |

В зависимости от концентрации внешнего раствора скорость протекания процесса может определяться диффузией через перемешиваемый слой жидкости на поверхности частиц или внутри сорбента. Известно, что при низких концентрациях раствора менее 0.003 моль/л

По начальным участкам кинетических кривых рассчитаны скорости процесса сорбции всех исследованных элементов (таблица 4.6). Сопоставление величин скоростей при одинаковых концентрациях ионов в растворе показало, что скорость сорбции на КХТЗ-ПФ превышала аналогичные значения для КХТЗ для $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ в 2 раза, а для $^{152}\text{Eu}^{3+}$ в 10. Рассчитанные величины скоростей сорбции на КХТЗ-ПФ для $^{241}\text{Am}^{3+}$ и $^{239}\text{Pu}^{4+}$ составляли $2 \cdot 10^{-7}$ и $3 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) соответственно.

преобладающим фактором является поверхностная (внешняя) диффузия. Область протекания процесса сорбции $^{233}\text{UO}_2^{2+}$, $^{239}\text{Pu}^{4+}$, $^{241}\text{Am}^{3+}$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ оценивали по данным экспериментально полученных кинетических кривых (рисунок 4.10). По методикам [296] были рассчитаны коэффициенты диффузии \bar{D} и критерии подобия Био (Bi).

Как видно из таблицы 4.6, значения критерия Bi для $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$, полученные на КХТЗ, составили 1.1 и 5 соответственно, а для КХТЗ-ПФ находились в интервале значений от 0.9 до 8. Это позволяет сделать вывод, что механизм сорбции всех исследованных радионуклидов на КХТЗ и КХТЗ-ПФ достаточно сложен, при этом основную роль во взаимодействии играют процессы внешней диффузии [296]. Тот же порядок величин критерия Bi был определен по данным экспериментально полученных кинетических при сорбции радионуклидов (An, Eu, Sr и Cs) всеми исследованными в работе хитин- и хитозансодержащими сорбентами.

Для оценки взаимодействия сорбата с сорбентом на КХТЗ и КХТЗ-ПФ получены изотермы сорбции $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ (рисунок 4.11). Найденные значения PCOE на КХТЗ составили для U – 4.2 и Eu – 0.036, а на КХТЗ-ПФ – 4.6 и 0.47 ммоль/г соответственно. На основании полученных данных проведены расчеты PCOE. Для обработки результатов использовали уравнение Ленгмюра (2.9), записанное в линейной форме [299]. Определенные таким образом значения PCOE для UO_2^{2+} на КХТЗ и КХТЗ-ПФ составляли 4.8 и 5.3, а Eu^{3+} – 0.05 и 0.51 ммоль/г соответственно. Увеличение PCOE в случае КХТЗ-ПФ можно объяснить присутствием в сорбенте доступных для взаимодействия групп P=O, обладающих высокими донорными свойствами. Тем не менее, значения PCOE на КХТЗ и КХТЗ-ПФ, обнаруженные при сорбции $^{233}\text{UO}_2^{2+}$, оказались близкими по величине. Такое поведение объясняется спецификой его взаимодействия с хитозаном в сульфатных средах. В работе [50] показано, что эффективность сорбции UO_2^{2+} на хитозане зависит от присутствия SO_4^{2-} в растворе. При этом процесс сопровождается сшивкой аминогрупп хитозана SO_4^{2-} -ионами и образованием комплексов UO_2^{2+} с SO_4^{2-} . Расчет химического потенциала проводили по уравнению 2.10. Полученные ΔG^0 обоих элементов имели невысокие значения и составляли для UO_2^{2+} минус 4,3 и минус 4,4 кДж/моль, а для Eu^{3+} минус 8,3 и минус 13,7 кДж/моль на КХТЗ и КХТЗ-ПФ соответственно. Так же как и при исследовании ранее процессов сорбции другими хитин- и хитозансодержащими сорбентами по отношению к An, Eu, Sr и Cs (глава 3, раздел 4.1.2, 4.1.3) невысокие значения ΔG^0 , по-видимому, можно объяснить возможностью протекания в системе нескольких параллельных процессов, некоторые из которых требуют затрат энергии [299].

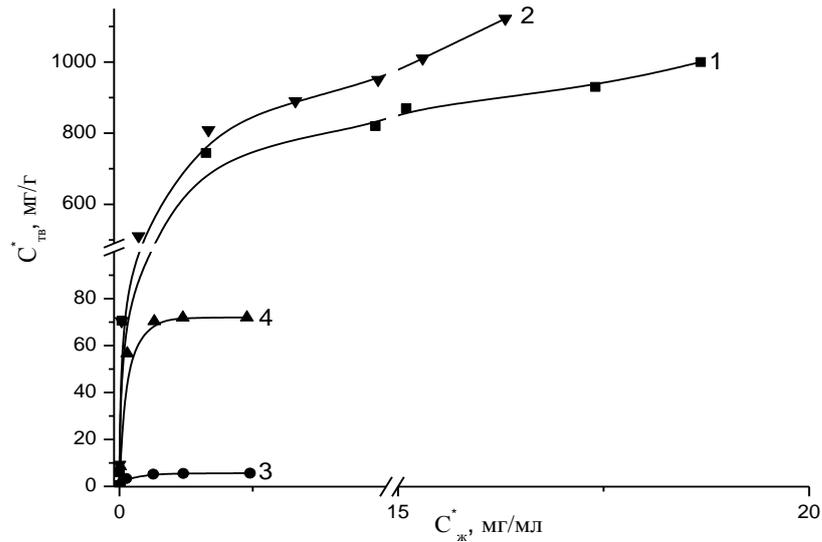


Рисунок – 4.11. Изотермы сорбции $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ на КХТЗ (1, 3) и КХТЗ-ПФ (2, 4) в растворах UO_2SO_4 (pH=5) и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (pH=4); $T = 298 \text{ K}$, $V/m = 1000 \text{ мл/г}$.

Для выяснения характера взаимодействия UO_2^{2+} и Eu^{3+} с КХТЗ-ПФ в условиях насыщения сорбента по данным изотерм рассчитаны мольные соотношения ПФ и ионов металлов. В результате оказалось, что на 1 моль U и Eu приходится 0.4 и 3.7 моль ПФ соответственно.

Представляло интерес определить составы комплексов, образующихся между ПФ и исследуемыми элементами при их взаимодействии в растворе. Для определения состава комплексов ПФ с $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ и $^{152}\text{Eu}^{3+}$ к 10 мл растворов солей различной концентрации добавляли 10 мл раствора с $[\text{ПФ}] = 4 \text{ г/л}$, обеспечивающей содержание ПФ, соответствующее его количеству в КХТЗ-ПФ. Смесь перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение необходимого времени при постоянном pH раствора ($^{233}\text{UO}_2^{2+} - 5$ и $^{152}\text{Eu}^{3+} - 4$). Осадок отделяли центрифугированием. Количество ПФ определяли по изменению его содержания в водной фазе. Контроль осуществляли спектрофотометрически по интенсивности поглощения при длине волны 295 нм и 329 нм, соответствующей pH 4 и 5.

Была установлена зависимость мольного отношения ПФ/Me от концентрации элементов в растворе (рисунок 4.12): при $[\text{Me}^{n+}] < 1.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л соотношение ПФ:Me уменьшалось, а в интервале концентраций $1.5 \cdot 10^{-3} - 10^{-2}$ моль/л происходила стабилизация состава осадка. При этом полученные соотношения ПФ:U и ПФ:Eu оказались близкими по значениям и составили 1:1.1 и 1:1.3 соответственно. Данные по составу комплекса Eu^{3+} хорошо согласуются с известными из литературы [269]. Сведений, касающихся взаимодействия UO_2^{2+} с ПФ, не

обнаружено. Таким образом, введение ПФ в структуру криогеля хитозана приводит к изменению состава и характера связи в комплексных соединениях с UO_2^{2+} и Eu^{3+} .

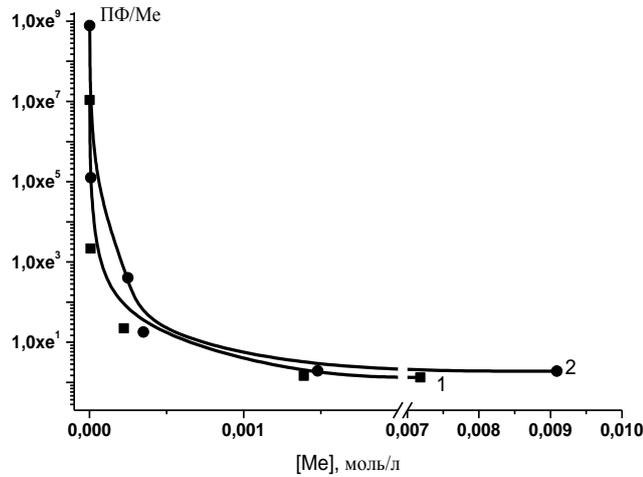


Рисунок – 4.12. Зависимость изменения мольного отношения ПФ/Ме от концентрации $^{233}UO_2^{2+}$ (рН=5) и $^{152}Eu^{3+}$ (рН=4) при осаждении радионуклидов ПФ. [ПФ] = 2г/л.

Как неоднократно упоминалось выше, практическое использование сорбентов определяется постоянством их физико-химических и сорбционных свойств при работе в средах различного химического состава. Согласно полученным данным (таблица 4.7), значения коэффициентов распределения U при сорбции на КХТЗ в нитратных растворах в интервале концентрации 0.5 – 20 г/л достигали значений $\sim 2 \cdot 10^3$ мл/г и практически не изменялись, и только, начиная с 40 г/л, наблюдалось их монотонное снижение. В сульфатных и фосфатных средах уменьшение эффективности сорбции происходило во всем исследуемом диапазоне концентрации солей. Однако K_d , обнаруженные в этих условиях, оказались выше по сравнению с нитратными: в растворах Na_2SO_4 в интервале концентраций 1 – 10 г/л составляли $3 \cdot 10^3$ мл/г, а для $[Na_3PO_4]=5$ г/л – $1.3 \cdot 10^4$ мл/г. Аналогичные зависимости получены при сорбции U на КХТЗ-ПФ.

Таблица – 4.7. Значения коэффициентов распределения U при сорбции на КХТЗ в растворах различного химического состава. $V/m = 125$ мл/г, рН = 5, $\tau = 60$ мин.

| Концентрация соли, г/л | K_d , мл/г | | |
|---------------------------|--------------|------------|------------|
| | $NaNO_3$ | Na_2SO_4 | Na_3PO_4 |
| 0.5 | 1900 | - | - |
| 1.0 | - | 4500 | - |
| 5.0 | - | 3100 | 13400 |
| 10 | 2200 | 2800 | 12900 |
| 20 | 2050 | 300 | 7600 |

| | | | |
|----|-----|-----|------|
| 40 | 960 | 160 | - |
| 50 | - | - | 1900 |
| 60 | 410 | 420 | 800 |
| 80 | 100 | 150 | 310 |

Для растворов, моделирующих низкосолевые (5 г/л NaNO_3), испытан метод сорбционной очистки от актинидов на КХТЗ-ПФ с использованием фильтрующих колонок. Растворы подавали с постоянной скоростью 0.25 мл/(мин·см²). В результате показано, что U, Pu и Am количественно выделяются после пропускания 300 колоночных объемов. Корректировка значений рН, соответствующих максимальному K_d для каждого исследуемого элемента, позволила реализовать проведение процесса фракционного извлечения An из растворов (Методики Б.2 и Б.3).

4.2.3. Исследование взаимодействия UO_2^{2+} и Eu с криогелями хитозана методом ИК-спектроскопии

Некоторые заключения о характере взаимодействия ионов металлов с сорбентами позволили сделать анализ ИК спектров изученных систем. Спектры хитозана и ПФ известны из литературы. Представляло интерес рассмотреть спектры исследованных в работе сорбентов КХТЗ и КХТЗ-ПФ, а также сорбентов после контакта с модельными растворами сорбатов UO_2^{2+} и Eu^{3+} . Прежде всего можно отметить, что формирование КХТЗ, видимо, не приводит к изменениям структурных или зарядовых характеристик функциональных групп хитозана. Действительно, спектры хитозана и КХТЗ содержали один и тот же набор колебательных полос. Единственным различием являлась полоса при 1572 см⁻¹ в спектре КХТЗ, отвечающая колебаниям иминной связи $\nu(\text{CN})$, которая возникает как результат взаимодействия альдегидных групп и аминогрупп хитозана. В высокочастотной области 3500-3000 см⁻¹ колебания гидроксильных групп, молекул воды и аминогрупп заметно перекрывались, проявляясь в спектрах хитозана и КХТЗ суммарными полосами большой интенсивности. Отсутствие колебательных полос выше 3500 см⁻¹ свидетельствовало, что все спиртовые группы вовлечены в водородные связи. В интервале 3000-2800 см⁻¹ проявлялись валентные колебания $\nu(\text{CH})$ метиленовых и метиновых группировок хитозана, для которых характерна малая чувствительность к изменениям в ближайшем окружении. Изменение характера ИК спектра сорбента КХТЗ, модифицированного ПФ, указывало на связывание молекулы ПФ с функциональными группами хитозана.

Положения максимумов полос поглощения образцов КХТЗ-ПФ, КХТЗ-ПФ- UO_2^{2+} , ПФ- UO_2^{2+} , КХТЗ-ПФ- Eu^{3+} в интервале длин волн 4000-400 см⁻¹ представлены в таблице 4.8. Как

видно из таблицы, максимум высокочастотной полосы смещался к 3416 см^{-1} , при этом на ее длинноволновой ветви появлялся слабо разрешенный перегиб при 3080 см^{-1} , отнесенный к колебаниям $\nu(\text{CH})$ пиридинового кольца. В спектре ПФ соответствующая полоса имела дублетный характер с максимумами при 3056 и 3016 см^{-1} .

В интервале $1800\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$ спектр КХТЗ-ПФ содержал три хорошо структурированных мультиплета, ряд компонентов которых отсутствовал в спектре КХТЗ. Наиболее характерные колебания пиридинового кольца проявлялись в узком частотном диапазоне $1680 - 1500 \text{ см}^{-1}$, частично перекрываясь с деформационными колебаниями молекул воды и колебаниями иминной группы. Для фосфатной группы ПФ характерны колебания $\nu(\text{P}=\text{O})$, $\nu(\text{P}-\text{O})$ и $\nu(\text{P}-\text{OH})$, частоты которых зависят от статуса группировки.

Таблица 4.8. – Положение максимумов полос поглощения образцов КХТЗ-ПФ, КХТЗ-ПФ- UO_2^{2+} , ПФ- UO_2^{2+} , КХТЗ-ПФ- Eu^{3+} в интервале длин волн $4000\text{-}400 \text{ см}^{-1}$

| *Тип колебаний | Положение максимумов полос поглощения, см^{-1} | | | |
|--|--|------------------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| | КХТЗ-ПФ | КХТЗ-ПФ- UO_2^{2+} | ПФ- UO_2^{2+} | КХТЗ-ПФ- Eu^{3+} |
| $\nu(\text{OH})_{\text{hydroxo}}$; $\nu(\text{OH})_{\text{alcohol}}$; $\nu(\text{OH})_{\text{water}}$; $\nu(\text{NH})$; | 3440; 3416; 3350; 3275 | 3416; 3398; 3292 | 3440; 3432; 3264; 3108 | 3432; 3292; |
| $\nu(\text{CH})_{\text{pyr}}$ | 3080 | 3100 | 3076 | 3080 |
| $\nu(\text{CH})_{\text{methylene- and methyne group}}$ | 2924; 2893; 2875 | 2980; 2904 | 2924; 2868 | 2924; 2896; |
| $\nu(\text{C}=\text{O})$; $\delta(\text{NH})$; $\delta(\text{H}_2\text{O})$; $\nu(\text{CN})_{\text{pyr}}$; $\nu(\text{CN})_{\text{imin}}$, | 1680; 1656; 1648; 1628; 1620; 1576; 1532; 1516; 1508 | 1648; 1632; 1552; 1536; 1508 | 1668; 1648; 1624; 1544 | 1662; 1644; 1636; 1588; 1524 |
| $\delta(\text{CH})$; $\rho(\text{CH})$ | 1456; 1424; 1398; 1368; 1325 | 1428; 1416; 1392 | 1420; 1372; 1360 | 1436; 1384; 1320 |
| $\delta(\text{OH})$; | 1252; 1216; | 1244; 1208 | 1260; 1232 | |
| $\nu(\text{C}-\text{O})_{\text{alcohol}}$; $\nu(\text{PO})$ | 1172; 1048; 1040; 980 | 1172; 1076; 1036; 1004 | 1084; 1048; 1108; | 1156; 1096; 1080; 1072; |
| $\nu(\text{UO}_2^{2+})$ | | 916 | 916 | |
| $\gamma(\text{CH})_{\text{out of plane}}$ | 812 | 824 | 836 | 828 |
| $\gamma(\text{NH})_{\text{in plane/o. of plane}}$ | 720; 628; 556; 524 | 704-604 | 712; 648; 524; | 704; 684; 548 |

* - отнесение сделано с учетом литературных данных [349-354].

В ИК спектре КХТЗ-ПФ, содержащего ионы UO_2^{2+} , обнаружен ряд отличий, которые могут свидетельствовать о связывании ионов UO_2^{2+} с донорными атомами ПФ (таблица 4.8). Там же приведены максимумы полос поглощения комплекса UO_2^{2+} с ПФ. Соответствующих данных по их взаимодействию в литературе не найдено.

Обнаружено, что в том и другом спектре появлялась достаточно интенсивная характерная полоса поглощения диоксокатиона UO_2^{2+} с максимумом около 916 см^{-1} . По сравнению со спектром UO_2SO_4 полоса смещалась в длинноволновую область на 12 см^{-1} , что может являться следствием координации ионом UO_2^{2+} лиганда, более сильного, чем сульфат-ион. В качестве таких лигандов могут выступать как атомы кислорода фосфатной группы ПФ, так и атомы азота пиридиновых колец. В обоих спектрах наблюдался коротковолновый сдвиг полос колебаний $\nu(\text{CN})$ пиридинового кольца по сравнению с чистым ПФ (1524 см^{-1}), что считается признаком координации атома азота. Координация атомов кислорода фосфатной группы сопровождалась длинноволновым смещением колебательных полос $\nu(\text{P-O})$ на $40\text{-}60 \text{ см}^{-1}$ относительно некоординированного ПФ в спектрах уранилсодержащих образцов. Следует заметить, что в спектрах КХТЗ-ПФ- UO_2^{2+} и ПФ- UO_2^{2+} не проявлялась полоса колебаний $\nu(\text{P-OH})$, которая присутствовала в спектре чистого ПФ в интервале $2600\text{-}2500 \text{ см}^{-1}$. Этот факт может свидетельствовать о депротонировании фосфатного фрагмента ПФ или, по крайней мере, о вовлечении протона группы P-OH в сильные водородные связи с соседними электронодонорными атомами. Полосы колебаний группы $\nu(\text{P=O})$ наблюдались в спектрах образцов, содержащих UO_2^{2+} при более низких частотах, чем для чистого ПФ, причем они уширялись, а их интенсивность заметно падала. Возможно, такой эффект и связан с депротонированием фосфатной группы, изменяющим распределение ее отрицательного заряда и снижающим порядок связи легко поляризуемой группы P=O.

ИК спектр КХТЗ-ПФ после контакта с раствором $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ представляется менее информативным, поскольку в исследуемом спектральном диапазоне не идентифицировались колебания связей Eu-O (таблица 4.8). Обнаруженная в спектре наиболее интенсивная полоса при 1365 см^{-1} , вероятно, обусловлена присутствием нитрат-ионов [349]. Однако, так же как в случае UO_2^{2+} , в спектре образцов КХТЗ-ПФ, содержащих Eu^{3+} , можно отметить изменения в интенсивности и положении максимумов полос колебаний фосфатной группы ПФ, указывающие на возможную координацию их ионами Eu^{3+} .

Подводя итог по разделу 4.2 можно сказать следующее. В результате исследования взаимодействия U, Pu, Am и Eu с КХТЗ и КХТЗ-ПФ установлена эффективность использования КХТЗ для сорбции U и Am. Обнаружено, что модифицирование КХТЗ пиридоксаль-5'-фосфатом повышает сорбционную способность криогелей и расширяет ряд сорбируемых элементов. Высказано предположение, что протекание процессов сорбции UO_2^{2+} , Pu^{4+} , Am^{3+} и Eu^{3+} на КХТЗ и КХТЗ-ПФ зависит от форм существования An и Ln в растворе. Установлено, что ПФ образует с UO_2^{2+} комплексы состава ПФ:Me – 1:1.1, а с Eu^{3+} – 1:1.3. При введении ПФ в структуру криогеля хитозана происходит изменение состава и характера связи координационных соединений U и Eu. Что касается возможности практического использования, КХТЗ-ПФ может быть рекомендован для выделения и концентрирования U, Pu, Am и Eu из низкосолевых техногенных растворов и природных сред. На основании полученных результатов разработаны и утверждены лабораторная методика изучения сорбционной активности широкопористого сорбента (методика Б.2) и рекомендации по использованию гидрогелей из хитозана для выделения радионуклидов из растворов различного химического состава (методика Б.3).

Глава 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАДИОНУКЛИДОВ С ХИТОЗАНОМ И ЕГО ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ В ПРОЦЕССАХ СООСАЖДЕНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ

5.1. Процессы соосаждения радионуклидов на различных типах хитозанов

Кардинальным решением проблемы переработки жидких НАО могла бы стать дезактивация этих отходов до уровня, допускающего их удаление в окружающую среду, в комбинации с высокой степенью компактирования образующихся твердых вторичных отходов. Сорбционные методы до сих пор остаются наиболее подходящими для этой цели. Однако в реальных сбросных растворах некоторые радионуклиды часто находятся в виде коллоидов, псевдоколлоидов и других физико-химических состояниях [39-44]. Особенно такие формы характерны для An , а также радионуклидов Co и Mn , образующихся в конструкционных материалах ядерных установок. В этом случае использование ионообменных и хелатирующих сорбентов не в состоянии обеспечить необходимую степень очистки. Кроме того, традиционные ионообменные смолы отличаются малой степенью компактирования вторичных твердых отходов, что влечет за собой высокие затраты на их последующее захоронение. Помимо этого, применение сорбционных процессов в значительной степени осложняет присутствие в перерабатываемых растворах высоких концентраций неорганических солей. В связи с этим на практике часто проводят предварительное осветление растворов путем концентрирования радионуклидов на осадках небольшого объема. В качестве коагулянтов обычно применяют $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, LaF_3 и другие осадители [355-357]. Однако в процессе соосаждения с данными веществами поведение радиоактивных элементов, даже таких близких как An^{3+} и Ln^{3+} , может существенно отличаться. В работе [358] показано, что применение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ позволяет выделить из растворов, образующихся в результате переработки ОЯТ, 70-99.8 % Am , в то время как степень соосаждения Eu не превышает 25 %.

Из литературы [359, 360] известно о применении хитозанов и их производных в качестве флокулянтов в процессах очистки сточных вод от тяжелых металлов, красителей и ПАВ. По сравнению с неорганическими соосадителями хитозан обладает рядом преимуществ, в частности, использование небольших количеств полимера дает возможность получения объемных осадков с развитой поверхностью. Кроме того, наличие в структуре хитозана нескольких функциональных групп позволяет рассматривать его не только как коагулянт, но и как сорбент, обладающий ионообменными и хелатными свойствами. Являясь беззольным органическим материалом, его применение может обеспечить эффективное компактирование выделенных радионуклидов за счет сжигания.

Сведений об извлечении радионуклидов в процессах соосаждения на хитозане в литературе не обнаружено.

5.1.1. Определение условий соосаждения

В качестве объектов исследования рассмотрен ряд долгоживущих радионуклидов, являющихся типичными представителями ЖРО различного происхождения. Первоначально была исследована растворимость ВМХ и НМХ, а также влияние содержания ацетильных групп в хитозане на эффективность соосаждения микроколичеств радионуклидов. В результате установлено, что максимальная растворимость достигается в кислых средах и составляет 10 и 15 г/л для ВМХ и НМХ соответственно. В щелочной области наблюдалось выпадение объемных осадков белого цвета, образование которых происходило при рН 6 для НМХ и 8 для ВМХ. Остаточная концентрация полимеров в водном растворе составляла 0.45 г/л, присутствие солей (30 г/л морская вода) снижало эту величину в 10 раз.

При исследовании влияния содержания ацетильных групп в ВМХ на степень соосаждения микроколичеств радионуклидов было установлено, что в интервале ацетильных групп 7-44 % степень соосаждения α для ^{239}Pu практически не зависит от степени дезацетилирования полимера. Предварительные исследования обоих полимеров показали, что рассмотренные хитозаны оказались малоэффективны по отношению к ^{137}Cs : обнаруженные значения степеней извлечения не превышали 3-4 %. В то же время величина α для ^{239}Pu составляла 90 %*. На основании проведенных экспериментов следовало ожидать, что и другие An, а также Ln будут соосаждаться на хитозанах не хуже Pu. Наряду с этим представляло интерес исследовать поведение ^{90}Sr , составляющего основу долговременных загрязнений, и ^{60}Co , являющегося представителем отходов реакторных материалов.

Согласно данным, полученным при исследовании соосаждения радионуклидов ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{152}Eu , ^{90}Sr , и ^{60}Co ВМХ и НМХ (таблица 5.1) при использовании полимеров величины α , обнаруженные для An и ^{152}Eu , достигают высоких значений уже при концентрации хитозанов в растворе 0.5 г/л. В случае ВМХ они составляли 80 % для ^{152}Eu . Найденные величины для An оказались несколько выше и находились в диапазоне 82-91 %. Рост концентрации полимера до 5 г/л увеличивал эти значения до 89 и 99 % для ^{239}Pu , ^{241}Am и ^{233}U соответственно. Поведение ^{60}Co и ^{90}Sr существенно отличалось от An и ^{152}Eu . Как видно из таблицы 5.1, степень соосаждения α ^{60}Co возрастала постепенно в зависимости от содержания хитозана в растворе. Если при низких концентрациях полимера (0.5 г/л) она не превышала 10 %, то увеличение содержания

* данные получены совместно с И.Е. Велешко, С.А. Кулюхиным, И.А. Кисловой, А.В. Ильиной, С.А. Лопатиным

Таблица 5.1 - Значения степеней соосаждения α ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am , ^{152}Eu , ^{90}Sr , и ^{60}Co от концентрации ВМХ и НМХ в растворе 5 г/л NaNO_3 при pH 9.5*.

| Радионуклид | α , % | | | | | | | | | | | |
|-------------------|--------------|------|------|------|------|------|------------|------|------|------|------|------|
| | [ВМХ], г/л | | | | | | [НМХ], г/л | | | | | |
| | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 0,5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| ^{233}U | 91,0 | 99,5 | 99,8 | 99,4 | 99,7 | 99,2 | 95,4 | 95,4 | 95,4 | 95,4 | 95,4 | 95,4 |
| ^{239}Pu | 82,0 | 86,3 | 88,0 | 88,0 | 89,6 | 89,9 | 89,6 | 93,0 | 96,4 | 97,2 | 97,3 | 96,9 |
| ^{241}Am | 91,0 | 99,7 | 99,7 | 94,5 | 99,5 | 95,5 | 84,8 | 95,2 | 95,5 | 94,0 | 94,6 | 94,8 |
| ^{152}Eu | 81,0 | 79,9 | 80,6 | 80,8 | 84,1 | 81,3 | 78,6 | 99,0 | 99,1 | 99,1 | 99,0 | 99,1 |
| ^{90}Sr | 1,0 | 1,4 | 2,0 | 2,5 | 3,9 | 3,7 | 44,1 | 42,5 | 39,2 | 40,0 | 41,9 | 44,9 |
| ^{60}Co | 10,2 | 12,6 | 15,0 | 19,7 | 25,8 | 40,1 | 30,4 | 42,2 | 46,2 | 57,1 | 58,7 | 60,4 |

* данные получены совместно с И.Е. Велешко, С.А. Кулохиным, И.А. Кисловой, А.В. Ильиной, С.А. Лопатиным

ВМХ в растворе в 10 раз позволило повысить значение α до 40 %. К сожалению, для ^{90}Sr во всем исследуемом диапазоне концентраций хитозана α составляла не более 3 %.

В экспериментах с НМХ (таблица 5.1), также как и с ВМХ величины α , найденные для Ап и ^{152}Eu , различались незначительно (92-99 %). Максимальные значения были получены уже при концентрации хитозана 1 г/л. В отличие от Ап и ^{152}Eu величины степеней соосаждения α для ^{60}Co и ^{90}Sr при содержании полимера в растворе 1 г/л не превышали 42 %. Дальнейший рост количества НМХ практически не влиял на α ^{90}Sr , но монотонно увеличивал её для ^{60}Co . Найденные значения α при $[\text{НМХ}] = 5$ г/л составили 40 и 60 % соответственно для ^{90}Sr и ^{60}Co .

В отличие от процессов соосаждения сорбция на хитозанах обоих типов оказалась менее эффективной (таблица 5.2).

Таблица – 5.2. Значения степеней извлечения α при сорбции радионуклидов на хитозанах (ВМХ и НМХ) в растворе 5 г/л NaNO_3 . ($V/m = 100$ мл/г, $\text{pH} = 6$, время контакта твердой и жидкой фаз – 1 ч)

| Тип хитозана | ММ, кДа | Степень извлечения, % | | | |
|--------------|---------|-----------------------|------------------|-------------------|------------------|
| | | ^{241}Am | ^{233}U | ^{152}Eu | ^{60}Co |
| ВМХ | 1500 | - | - | - | 14.0 |
| ВМХ | 700 | 11.4 | 49.0 | 27.0 | 19.5 |
| НМХ | 5 | 17.5 | 50.0 | 34.9 | 25.1 |

Максимальные значения степеней извлечения для ^{233}U на обоих типах полимеров и составили 50 %. Различия в величинах степеней извлечения, обнаруженные при сорбции на ВМХ и НМХ для всех исследованных радионуклидов, не превышали 7 % (таблица 5.2).

Таким образом, полученные результаты показали преимущества процессов соосаждения на хитозанах по сравнению с сорбцией на полимерах для выделения микроколичеств радионуклидов из растворов. Величины α , достигаемые при соосаждении радионуклидов ВМХ и НМХ, имеют незначительные различия. В связи с этим использование того или другого типа хитозана может определяться экономической целесообразностью.

5.1.2. Исследование процессов соосаждения радионуклидов на ВМХ и НМХ в растворах различного химического состава

Как было показано в разделе 5.1.1. ВМХ и НМХ оказались эффективными соосаждителями для выделения Ап и Еу из растворов с низким содержанием солей. Высокая степень извлечения радионуклидов (не менее 90 %) обеспечивалась при концентрации полимеров 1 г/л. Тем не менее, для определения возможностей

практического использования хитозанов в качестве коагулянтов представляло интерес провести исследования по соосаждению радионуклидов в растворах различных солей и концентраций, составляющих основу технологических отходов.

Как видно из таблицы 5.3, присутствие всех исследованных неорганических солей в растворе значительно уменьшало α ^{233}U на хитозане, при этом основное снижение степени извлечения $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ наблюдалось в интервале концентраций 5-10 г/л. Влияние солей на эффективность соосаждения ^{233}U на ВМХ можно охарактеризовать следующей последовательностью: $\text{Na}_2\text{SO}_4 > \text{NaCl} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{NaNO}_3 > \text{Na}_3\text{PO}_4$.

В отличие от ^{233}U присутствие неорганических солей практически не влияло на α ^{241}Am и ^{239}Pu . В растворах NaNO_3 α для ^{241}Am и ^{239}Pu составляла величину 99 %, а в растворах Na_2SO_4 и NaCl – 95 %. Для ^{152}Eu во всем исследуемом диапазоне концентраций (0-100 г/л) эти значения оставались не менее 80 %.

При оценке влияния концентрации солей на степень соосаждения различных радионуклидов на НМХ было показано, что, так же как и в случае ВМХ, степени соосаждения α ^{233}U в растворах для всех исследуемых солей отличались незначительно, их величины находилась в диапазоне 47-66 %. Для ^{239}Pu и ^{241}Am , а также ^{152}Eu значения α во всех растворах превышали 90 %, независимо от типа соли (таблица 5.4).

Полученные результаты по соосаждению Pu и U на полимерах различной молекулярной массы в солевых растворах позволили рассмотреть возможность применения хитозана для предварительного концентрирования ^{239}Pu из морской воды с одновременным отделением от природного ^{238}U , присутствующего в весовых количествах. В качестве коагулянта был выбран НМХ, образующий объёмный осадок при pH 6, что исключало возможность одновременного соосаждения с ним ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , присутствующих в морской воде в макроконцентрациях (0.39 и 1.23 г/л соответственно) [67].

С целью выбора условий соосаждения, обеспечивающих максимальное разделение Pu и U при минимальном времени процесса, проведены исследования по изучению влияния содержания НМХ на степень соосаждения Pu и U в воде Баренцева моря в интервале концентраций полимера 0-1 г/л (рисунок 5.1), а также кинетики соосаждения радионуклидов.

Таблица – 5.3. Значения степеней соосаждения α для ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am и ^{152}Eu на ВМХ в растворах неорганических солей ($[\text{ВМХ}] = 1 \text{ г/л}$, $\text{pH } 9.5$)

| Вещество | С, г/л | Степень соосаждения α , % для радионуклида | | | |
|---------------------------------|--------|---|-------|------|------|
| | | U | Pu | Am | Eu |
| NaNO ₃ | 0 | 99,5 | 86,3 | 99,7 | 79,9 |
| | 5 | 58,6 | 99,1 | 99,1 | 81,8 |
| | 10 | 57,2 | 99,4 | 99,4 | 83,5 |
| | 25 | 55,7 | 99,2 | 99,5 | 90,2 |
| | 50 | 55,0 | 99,3 | 99,5 | 86,8 |
| | 100 | 54,9 | 99,20 | 99,5 | 80,9 |
| NaCl | 0 | 99,5 | 86,3 | 99,7 | 79,9 |
| | 1 | 39,7 | 93,4 | 84,6 | 92,1 |
| | 5 | 36,0 | 94,7 | 84,8 | 95,6 |
| | 10 | 33,3 | 93,9 | 85 | 95,3 |
| | 25 | 27,7 | 94,5 | 82,4 | 93 |
| | 50 | 23,6 | 95,40 | 84 | 92,2 |
| | 100 | 21,0 | - | - | 90 |
| Na ₂ SO ₄ | 0 | 99,5 | 86,3 | 99,7 | 79,9 |
| | 0,5 | 42,0 | 95,5 | 88,9 | 92 |
| | 1 | 48,0 | 87,1 | 91,1 | 93,1 |
| | 2 | 39,0 | 96,4 | 89,3 | 93 |
| | 5 | 35,0 | 95,7 | 88 | 94 |
| | 10 | 17,8 | 94,30 | 86 | 94,7 |
| | 25 | 15,0 | - | - | 93 |
| | 50 | 12,0 | - | - | 90 |
| | 100 | 10,0 | - | - | 88 |
| Na ₂ CO ₃ | 0 | 99,5 | - | - | - |
| | 0,5 | 82,1 | - | - | - |
| | 1 | 87,4 | - | - | - |
| | 5 | 70,0 | - | - | - |
| | 10 | 63,0 | - | - | - |
| | 25 | 42,7 | - | - | - |
| | 50 | 35,0 | - | - | - |
| | 100 | 28,0 | - | - | - |
| Na ₃ PO ₄ | 0 | 99,5 | - | - | - |
| | 1 | 80,4 | - | - | - |
| | 5 | 66,5 | - | - | - |
| | 10 | 61,7 | - | - | - |
| | 25 | 65,4 | - | - | - |
| | 50 | 66,0 | - | - | - |
| | 100 | 64,0 | - | - | - |

Таблица – 5.4. Значения степеней сосаждения α для ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am и ^{152}Eu на НМХ в растворах неорганических солей ($[\text{НМХ}] = 1 \text{ г/л}$, $\text{pH } 9.5$)

| Вещество | С, г/л | Степень сосаждения α , % | | | |
|--------------------------|--------|---------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | ^{233}U | ^{239}Pu | ^{241}Am | ^{152}Eu |
| NaNO_3 | 10 | 47 | 85 | 97 | 90 |
| NaCl | 10 | 51 | 97 | 96 | 96 |
| | 20 | - | - | - | - |
| | 40 | - | - | - | - |
| Na_2SO_4 | 10 | 49 | 94 | 94 | 93 |
| | 20 | - | - | - | - |
| | 40 | - | - | - | - |
| Na_2CO_3 | 10 | 51 | - | - | - |
| Na_3PO_4 | 10 | 66 | - | - | - |

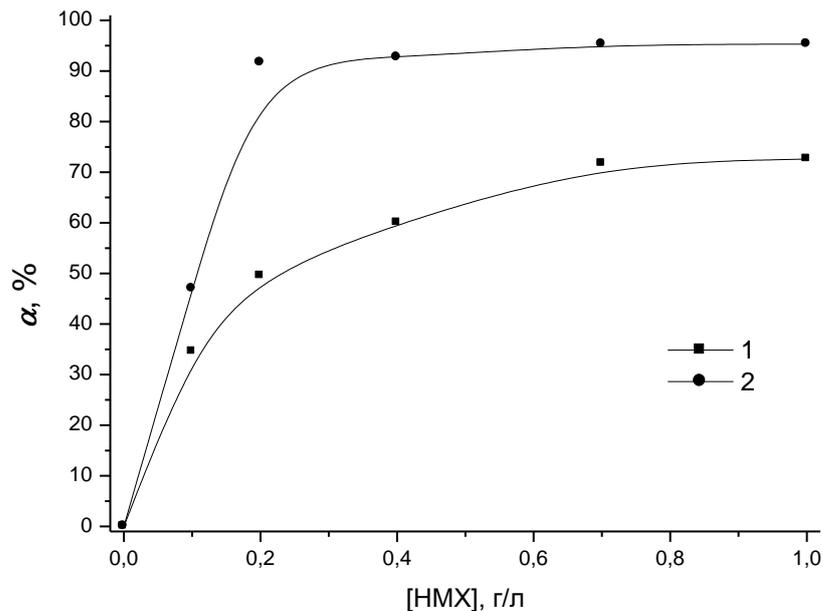


Рисунок - 5.1. Влияние концентрации НМХ на степень сосаждения α U (1) и Pu (2) в воде Баренцева моря.

Как видно из рисунка 5.1 при концентрации НМХ 0.2 г/л степень сосаждения Pu составляла 92 %, в диапазоне 0.2-0.7 г/л это значение возросло до 95 %. Дальнейшее увеличение содержания хитозана практически не изменяло эффективность сосаждения Pu. В отличие от Pu α для U постепенно возрастала во всём исследуемом диапазоне концентраций НМХ. При содержании полимера в растворе 0.2 г/л она составляла 50 %, а при $[\text{НМХ}]=1.0 \text{ г/л}$ ее величина увеличивалась в 1.5 раза и достигала 70 %. В связи с этим

дальнейшие исследования проводили при $[НМХ] = 0.2$ г/л, при которой различие в α для U и Pu было максимальным. Проведенные эксперименты по изучению кинетики соосаждения радионуклидов в воде Баренцева моря показали, что кинетическое равновесие на НМХ устанавливалось за 20-30 мин для обоих элементов.

На основании полученных данных была разработана методика проведения анализа морской воды на общее содержание Pu, которая прошла испытания в экспедициях в Карском и Баренцевом морях. Для проведения анализа образцы морской воды отбирали с определённой глубины. Объём проб составлял 100 л. К отобранной пробе добавляли 2 л раствора НМХ с концентрацией 10 г/л и рН 3. Соосаждение Pu на полимере проводили путём добавления раствора аммиака при интенсивном перемешивании, изменяя рН раствора до 6. Образовавшийся осадок хитозана после отстаивания (12 ч) и декантации раствора отфильтровывали и высушивали при 95°C на воздухе. Затем НМХ, содержащий Pu и U, сжигали в смеси H_2O_2 и концентрированной HNO_3 , взятых в объёмном отношении 1:5. Полученный небольшой минеральный остаток растворяли в 20 мл 7 М раствора HNO_3 . Радиохимическое разделение Pu и U проводили экстракцией триоктиламином с последующей восстановительной реэкстракцией раствором солянокислого гидроксилamina. Сухой остаток после упаривания растворяли в 5 мл 7 М раствора HNO_3 . Из полученного раствора готовили мишень для альфа-спектрометрии. В результате проведенных экспериментов найдено, что химический выход Pu из образцов морской воды с применением предложенной методики составил 84 %, в отличие от используемых для этих целей традиционных методик [361, 362] с применением в качестве соосадителя $Fe(OH)_3$ (выход по Pu 43 %). Удельная активность Pu в пробах придонной морской воды заливов архипелага Новая Земля составила величину $(150-170) \pm 20$ мБк/м³. Полученные результаты анализов* хорошо согласовывались с данными, известными из литературы [362].

5.2. Процессы взаимодействия производных хитозана с радионуклидами в растворах

В последнее время получение материалов с заданными и направленными свойствами привлекает особое внимание. Полисахаридная природа хитозана, наличие в его структуре реакционноспособных функциональных групп обеспечивает возможность синтеза разнообразных химических модификаций, характеризующихся новыми

* Методика представлена в статье Велешко И.Е., Велешко А.Н., Кулюхин С.А., Кислова И.А., Ильина А.В., Лопатин С.А. Соосаждение микроколичеств радионуклидов на хитозанах различной молекулярной массы в растворах./ Велешко И.Е., Велешко А.Н., Кулюхин С.А. и др.// Радиохимия. – 2009. – Т.51. - №5. – С.423-427.

свойствами в соответствии с предъявляемыми требованиями. Наличие первичной аминогруппы, обладающей нуклеофильными свойствами, позволяет полимеру растворяться в водных растворах кислот и проводить некоторые химические реакции в гомогенных водных и водно-метанольных средах. Кроме того, для хитозана возможно получение не только простых и сложных эфиров, но и N-производных различного типа [1, 248].

Модифицирование хитозана функциональными группами и получение на его основе сорбентов может привести как к увеличению ёмкости, так и селективности сорбции по отношению к различным элементам, включая радионуклиды. Кроме того, введение в структуру определенных функциональных групп позволяет изменять и физико-химические свойства этого полимера, делая его растворимым не только в кислых водных растворах, но и получать гомогенные растворы или гели в нейтральных или слабощелочных средах. Так же известно о растворимых и нерастворимых формах модифицированного хитозана в интервале рН 1 - 10 [311, 312].

Одним из способов модификации является карбоксиалкилирование полимера. Введение кислой гидрофильной группы $(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ значительно повышает адгезионные свойства, биологическую активность, улучшает гидрофильно-липофильный баланс макромолекулы хитозана. Присутствие карбоксиалкильных групп увеличивает сорбционную ёмкость и селективность за счёт изменения структуры материала и возможности формирования хелатных комплексов [249, 250, 363].

Имеющиеся в настоящее время в литературе сведения о функциональных производных хитозана касаются в основном сорбции переходных металлов [267]. Изучение сорбции радионуклидов, как правило, ограничивается немногочисленными исследованиями с U, Th или их аналогами. Так в работе [272] показано, что синтез производных, содержащих химически связанные комплексообразователи, ЭДТА и ДТПА, даёт возможность получения твёрдых сорбентов, использование которых обеспечивает высокие значения коэффициентов распределения (K_d) $\sim 10^5$ мл/г для MoO_2^{2+} , а также Fe^{3+} , Al^{3+} и In^{3+} , которые авторы рассматривали как аналоги урана и трехвалентных актинидов. Сведений об исследованиях процессов взаимодействия радионуклидов с растворимыми формами функциональных производных хитозана в литературе не обнаружено.

В связи с вышесказанным, исследования процессов сорбции и комплексообразования в растворах радионуклидов с функциональными производными хитозана могут представлять интерес, с точки зрения получения материалов с заданными характеристиками улучшающими технологические свойства данного полимерного материала и расширяющими области его применения. Выбор для исследования

производных ВМХ и НМХ определялся свойствами функциональных групп, введение которых в структуру хитозана могло привести к усилению взаимодействия с радионуклидами в процессах сорбции и соосаждения.

Структурные формулы исследованных функциональных производных хитозана приведены в таблице А.2. Изучение растворимости рассмотренных препаратов показало (таблица 5.5), что функциональные производные на основе ВМХ нерастворимы в водных растворах в интервале рН 1 - 10, в то время как образцы, полученные из НМХ, за исключением НМХ, сшитого диальдегидом 2-{2-[2-(2-формилфенокси)этокси]этокси}бензальдегидом - в присутствии NaBH_4 (НМХДА), растворимы в водных растворах в указанном интервале рН. Поэтому нерастворимые препараты были исследованы в качестве сорбентов, а растворимые как комплексообразователи в процессах соосаждения*.

Сорбционные свойства сукцинил-ВМХ (СВМХ), N-(2-гидроксибензил-ВМХ (ГБВМХ) и НМХДА по отношению к ^{90}Sr и ^{90}Y исследовали в растворах с низкой концентрацией солей (5 г/л NaNO_3) в интервале рН от 3 до 10. В результате показано, что ^{90}Sr практически не сорбировался ни одним из исследованных функциональных производных хитозана. Коэффициенты распределения K_d не превышали величины 20 мл/г при времени контакта 1 ч и $V/m = 100$ мл/г. Аналогично ^{90}Sr СВМХ показал низкую сорбционную способность по отношению к ^{137}Cs . В тех же условиях эксперимента полученные для него коэффициенты распределения не превышали значения 120 мл/г.

В отличие от ^{90}Sr и ^{137}Cs , для ^{90}Y , который рассматривается как аналог трехвалентных Ln и An, полученная зависимость K_d от рН проходила через максимум при рН 6.5, при этом величины K_d достигали высоких значений - 10^3 , $1.2 \cdot 10^3$ и $1.7 \cdot 10^3$ мл/г соответственно для СВМХ, НМХДА и ГБВМХ. Таким образом, сорбционная способность полимеров возрастала в ряду СВМХ < НМХДА < ГБВМХ. Более высокие значения коэффициентов распределения ^{90}Y в случае ГБВМХ, по-видимому, можно объяснить более сильными кислотными свойствами этого полимера (из-за наличия в структуре ГБВМХ фенольных групп). Известно, что H^+ в структуре фенольного остатка ГБВМХ отщепляется легче, чем в составе остатка ароматического спирта в НМХДА [364].

* данные получены совместно с И.Е. Велешко, С.А.Кулюхиным, Л.В. Мизиной А.Н.Левовым, В.П.Варламовым

Таблица – 5.5 Растворимость и молекулярная масса функциональных производных ВМХ и НМХ

| Название образцов (сокращенное название) | ММ, кДа | Интервал рН растворения/осаждения | Методика получения |
|--|---------|-----------------------------------|--------------------|
| Na-соль N-сукцинилхитозан (СВМХ) | 700 | 1-10 (нерастворимо) | [307, 308] |
| Na-соль N-сукцинилхитозан (СНМХ) | 30 | 1-10 (растворимо) | [307,308] |
| N-(2-гидроксибензил)хитозан (ГБВМХ) | 700 | 1-10 (нерастворимо) | [309] |
| Хитозан сшитый 2-{2-[2-(2-формилфенокси)этокси]этокси}бензальдегидом (НМХДА) | 30 | 1-10 (нерастворимо) | [310] |
| N,O-(2-Гидрокси-2-N,N-дикарбоксиметил)этилхитозан (ИДК-ВМХ) | 700 | 1-10 (нерастворимо) | [311] |
| N-(3-сульфо- 3-карбокси)пропиноилхитозан (N-ССНМХ) | 56 | 1-10 (растворимо) | [312] |

Важным реагентом при проведении синтеза большого числа комплексонов служит иминодиуксусная кислота (ИДК). Одним из существенных факторов, влияющих на прочность комплексонов иминодиацетатной группы, является основность донорного атома азота, характеризующаяся плотностью его электронного облака, чем выше которая, тем прочнее координационная связь с катионом-акцептором [365]. Так, например, замена в ИДК водорода на группу $-\text{CH}_3$ приводила к повышению основности атома азота и прочности комплексов метилиминодиуксусной кислоты по сравнению с комплексами самой ИДК [365]. Известно, что строение хелатообразующих соединений в значительной степени связано с их реакционной способностью. Следовало ожидать, что химическая прививка ИДК к макромолекуле хитозана позволит получить эффективный сорбент по отношению к UO_2^{2+} .

Изучение сорбции $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) на ИДК-ВМХ проводили в сульфатных растворах при рН 6, времени контакта 1 ч и $V/m = 100$ мл/г. Установлено, что $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ извлекается из раствора на 99,7 %, а K_d $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ достигают высоких значений - $3.2 \cdot 10^3$ мл/г. По сравнению с ИДК-ВМХ значение степени извлечения урана при использовании в качестве сорбента ВМХ не превышало 49 % (таблица 5.2). Изучение влияния рН раствора на эффективность сорбции ИДК-ВМХ показало, что уменьшение рН раствора приводит к снижению, как степени извлечения, так и коэффициентов распределения радионуклида:

значение степени извлечения при $\text{pH} = 2.5$ для $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ не превышает 40 %, а величина K_d составляет $1.4 \cdot 10^2$ мл/г.

Растворимые препараты СНМХ и N-СНМХ были испытаны в качестве комплексообразователей по отношению к $^{233}\text{UO}_2^{2+}$. Изучение взаимодействия $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ проводили в сульфатных растворах при различных отношениях $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ -полимер и pH раствора. Концентрация $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ составляла $5 \cdot 10^{-3}$ М, концентрация производных хитозана изменялась от 0.5 до 20 г/л.

Как видно из рисунка 5.2, образование осадка малорастворимых гидролизных форм $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ происходило в интервале pH 4-8 (кривая 1). Введение в раствор СНМХ в диапазоне концентраций от 1 до 20 г/л приводило к образованию объемного нерастворимого осадка (кремового цвета) комплексного соединения СНМХ- UO_2^{2+} , начало выпадения которого соответствовало pH 2.5 (кривые 2-5). В диапазоне концентраций СНМХ 1-10 г/л (кривые 2-4) степень соосаждения $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ составляла не менее 98 %, что в два раза превышала аналогичное значение, полученное при использовании НМХ (таблица 5.4). Увеличение содержания СНМХ до 20 г/л приводило к смещению кривой соосаждения соединения СНМХ- UO_2^{2+} в область более высоких значений pH (кривая 5). В этом случае при достижении $\text{pH}=5$ наблюдалось частичное растворение осадка СНМХ- UO_2^{2+} и уменьшение степени выделения $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ до 90 %. Такое поведение $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ в растворах с различным содержанием СНМХ, по-видимому, может быть связано с изменениями составов образующихся комплексных соединений СНМХ- UO_2^{2+} и, как следствие, различиями в их растворимости.

Таким образом, СНМХ следует рассматривать как эффективный реагент, который можно использовать в процессах соосаждения для выделения U из природных и искусственных водных объектов.

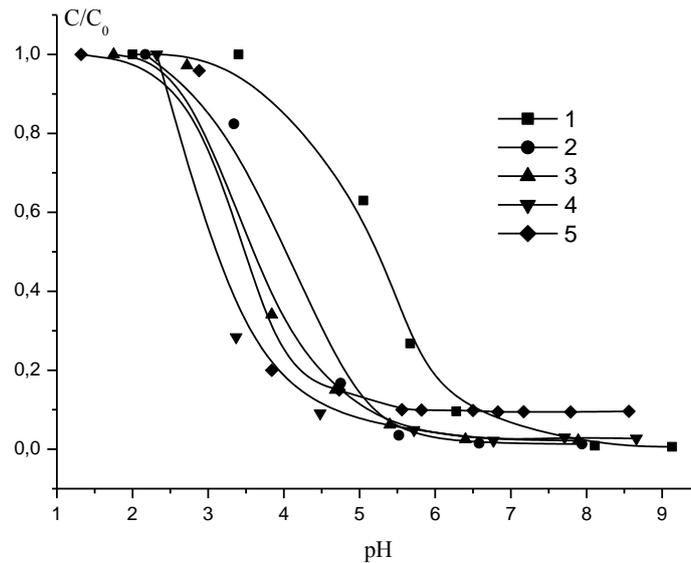


Рисунок - 5.2. Кривые осаждения $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ из $5 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора $^{233}\text{UO}_2\text{SO}_4$ в присутствии СНМХ в интервале рН 1-10.

Концентрация СНМХ 1 – 0 г/л, 2 – 1 г/л, 3 – 5 г/л, 4 – 10 г/л, 5 – 20 г/л

Результаты исследования влияния растворимого N-ССНМХ на устойчивость растворов UO_2^{2+} в интервале рН 1-10 приведены на рисунке 5.3. Как видно из рисунка 5.3, в присутствии данного функционального производного хитозана в диапазоне концентраций 0.5-1.0 г/л и интервале рН 2.5-9 наблюдалось как полное, так и частичное выпадение нерастворимых гидролизных форм UO_2^{2+} . При достижении концентрации N-ССНМХ 2.5 г/л и более UO_2^{2+} количественно удерживался в растворе. Испытания устойчивости растворов UO_2^{2+} с рН=8-9 в присутствии N-ССНМХ показали, что при содержании полимера 2.5 г/л выпадения осадка нерастворимых гидролизных форм урана не наблюдается в течение 200 сут. Рассчитанное соотношение UO_2^{2+} /N-ССНМХ составило величину 0.5 г/г. Обнаруженная способность N-ССНМХ количественно удерживать UO_2^{2+} может найти практическое применение, как для приготовления дезактивирующих растворов, так и селективного разделения элементов методом элюентной хроматографии.

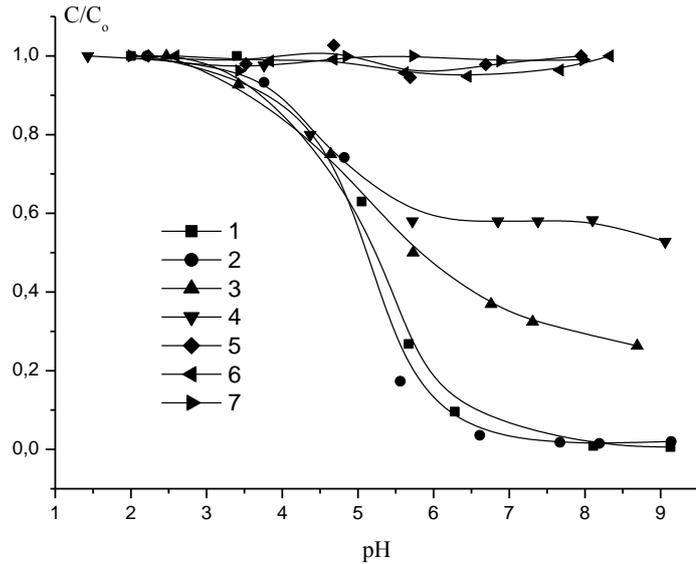
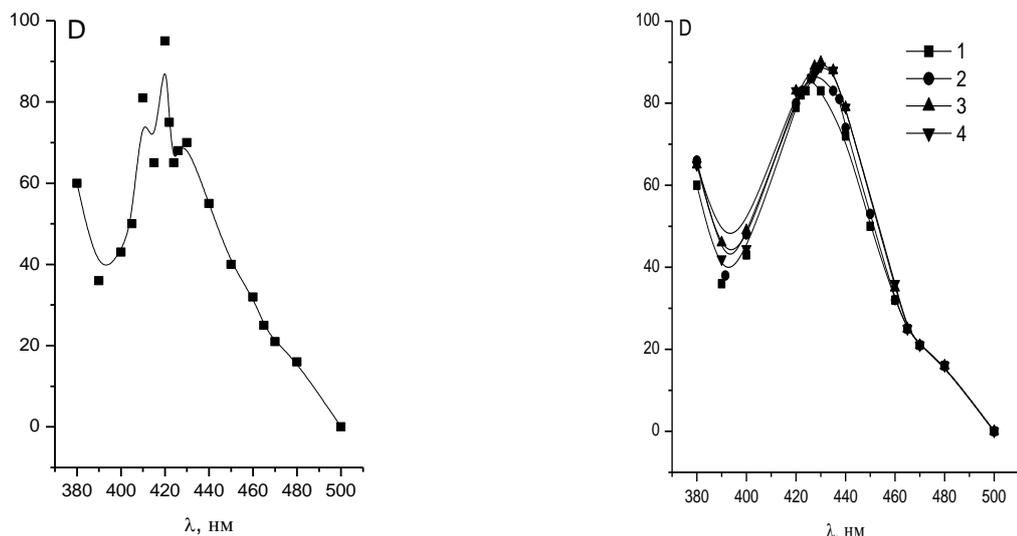


Рисунок – 5.3. Кривые осаждения $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ из $5 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора $^{233}\text{UO}_2\text{SO}_4$ в присутствии N-CCHMX в интервале pH 1 – 10

Концентрация N-CCHMX 1 – 0 г/л, 2 – 0.5 г/л, 3 – 0.7 г/л, 4 – 1 г/л, 5 – 2.5 г/л, 5 – 10 г/л, 5 – 20 г/л

Обнаруженная высокая устойчивость растворов предполагала образование прочного комплексного соединения между $^{233}\text{UO}_2\text{SO}_4$ и N-CCHMX. Для подтверждения этого предположения были сняты спектры растворов UO_2SO_4 и $\text{UO}_2\text{SO}_4\text{-N-CCHMX}$ в видимой области (рисунок 5.4 а и б).



а

б

Рисунок – 5.4. Спектры поглощения растворов UO_2SO_4 с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ М и pH=6

(а). Спектры поглощения комплекса $\text{UO}_2\text{SO}_4\text{-N-CCHMX}$. $[\text{UO}_2^{2+}] = 5 \cdot 10^{-3}$ М,

$[\text{N-CCHMX}] = 2.5$ г/л, pH=6, время выдержки 1 – 15 мин, 2 – 30 мин, 3 – 60 мин, 4 – 120 мин (б)

Как видно из рисунка 5.4 а, в спектре UO_2^{2+} наблюдалось расщепление широкой полосы поглощения в области λ 390 - 470 нм с образованием трех максимумов при 408, 414 и 430 нм. В случае с N-ССНМХ (рисунок 5.4 б) расщепление полосы поглощения отсутствовало. Максимум, обнаруженный при $\lambda=414$ нм, смещался в длинноволновую область спектра по мере выдержки раствора в течение времени. Найденные изменения в спектре UO_2^{2+} подтверждают предположение об образовании комплекса UO_2SO_4-N -ССНМХ в растворе.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что введение в структуру полимера ИДК увеличивает сорбционную активность хитозана по отношению к UO_2^{2+} , а присутствие сульфогруппы, повышает устойчивость растворов радионуклида в щелочных средах (до pH=10) за счет комплексообразования. Установлен ряд изменения сорбционной активности функциональных производных хитозана по отношению к Y^{3+} , являющегося аналогом трехвалентных An и Ln. Высказано предположение, что более высокая сорбционная способность ГБВМХ связана с наличием в структуре ГБВМХ фенольного остатка, H^+ в структуре которого отщепляется легче, чем в составе остатка ароматического спирта в НМХДА.

5.3. Рентгеноэлектронное исследование взаимодействия уранильной группы с сульфосукцинилхитозаном

В последнее время наблюдается большой интерес к сульфопроизводным хитозана. Это связано с обнаружением новых видов их биологической активности в сочетании с низкой токсичностью препаратов. Кроме того, присутствие в структуре хитозана сульфогруппы может приводить к изменению физико-химических свойств соединения и улучшать комплексообразующую способность с ионами металлов.

Как было показано в разделе 5.2, при концентрации N-ССНМХ 2.5 г/л UO_2^{2+} количественно удерживается в растворе в интервале pH 1-10 в течение длительного времени. Такая устойчивость предполагала образование прочного комплексного соединения. Ранее проведенные исследования взаимодействия UO_2^{2+} с хитозаном (глава 4, раздел 4.1.2) методом РЭС показали, что при образовании комплекса хитозана с UO_2^{2+} в экваториальной плоскости уранильной группы находится азот аминогруппы, кислороды кольца хитина и свободные гидроксильные группы. Кроме того, было обнаружено, что в спектре U4f-электронов комплекса UO_2^{2+} с хитозаном наблюдаются два состояния ионов урана – U^{4+} и UO_2^{2+} . В связи с этим представляло интерес изучить особенности взаимодействия UO_2^{2+} с N-ССНМХ в сравнении с исходным полимером, имеющим в

структуре открытую аминогруппу. Сведений, касающихся строения и состава комплексных соединений UO_2^{2+} с сульфопроизводными хитозана, в литературе не обнаружено. Исследование проводили с использованием метода РЭС.

Описание методик приготовления образцов приведено в главе 2 (экспериментальная часть). В таблице 5.6 приведены энергии связи E_b (эВ) электронов исследованных соединений и комплексов. Образцы 3-5 исследованы ранее в главе 4 (раздел 4.1.2), их характеристики представлены в таблице 5.6 для сравнения.

Таблица – 5.6. Энергии связи E_b^a (эВ) электронов соединений и комплексов*

| Образец | $U^{4+} 4f_{7/2}$ | $U^{6+} 4f_{7/2}$ | N1s | S2p | O1s | C1s |
|---|-------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------------|
| Образец N 1 порошок N- ССНМХ | | | 399.9 (1.2) | 168.0 (1.3) | 531.9 (1.7) | 285.0 (1.3) 286.2 288.1 |
| Образец N 2 порошок комплекса N- ССНМХ - UO_2^{2+} | 380.7 (1.3) | 382.4 (1.3) | 400.0 (1.2) 401.7 | 168.8 (1.3) | 532.0 (1.4) | 285.0 (1.3) 286.7 288.4 |
| Образец N 3 порошок хитозана | | | 399.6 (1.3) | | 533.2 (1.5) | 285.0 (1.3) 286.5 288.2 |
| Образец N 4 порошок комплекса хитозан- UO_2^{2+} | 380.7 (1.4) | 382.3 (1.4) | 399.7 (1.2) 401.9 | 160.5 (1.3) 165.8 | 531.3 (1.4) 533.0 | 285.0 (1.3) 286.6 288.4 |
| Образец N 5 порошок $UO_2SO_4 \cdot 3 H_2O$ | | 383.1 (1.8) 385.9 sat | | 169.6 (1.9) | 532.4 (1.5) | 285.0 (1.3) |
| Хитозан [7] | | | 399.9 | | | |
| Хитин [7] | | | 401.6 | | | |
| UO_2 [5] | 380.9 | | | | 530.5 | 285.0 |
| $\gamma-UO_3$ [5] | | 382.4 | | | 531.4 | 285.0 |

^{a)} в скобках приведены величины ширины линий.

* данные получены совместно с И.Е. Велешко, А.Ю. Тетериним, К.И. Маслаковым, Ю.А. Тетериним, К.Е. Ивановым, А.Н. Левовым, Е.В. Румянцевой, В.П. Варламовым

На рисунке 5.5 а и б представлены обзорные спектры РЭС образцов N-ССНМХ и N-ССНМХ -UO₂²⁺.

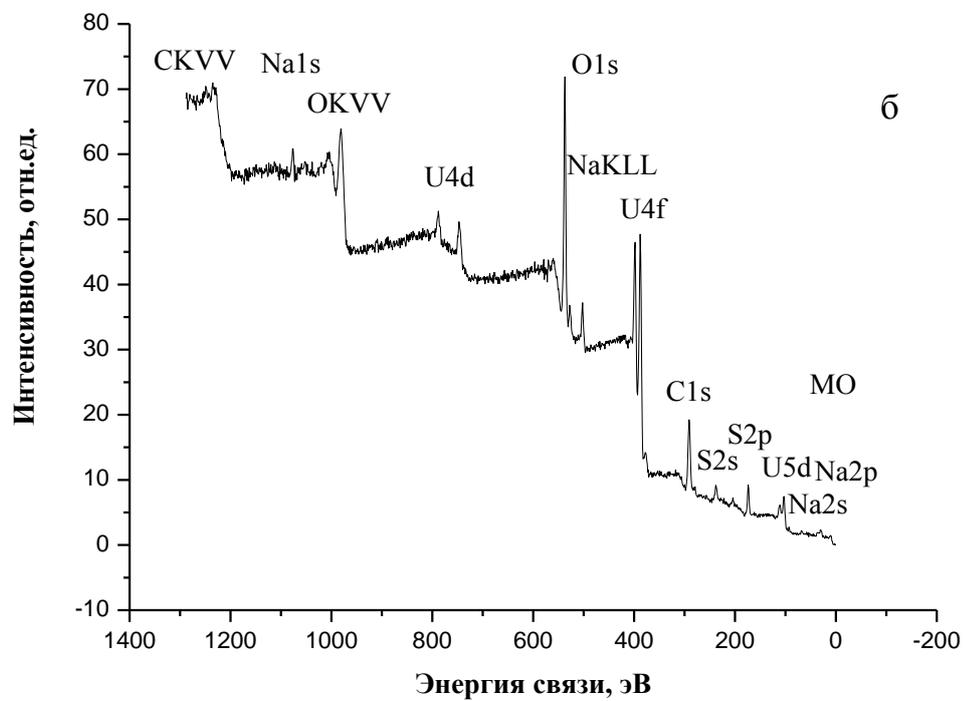
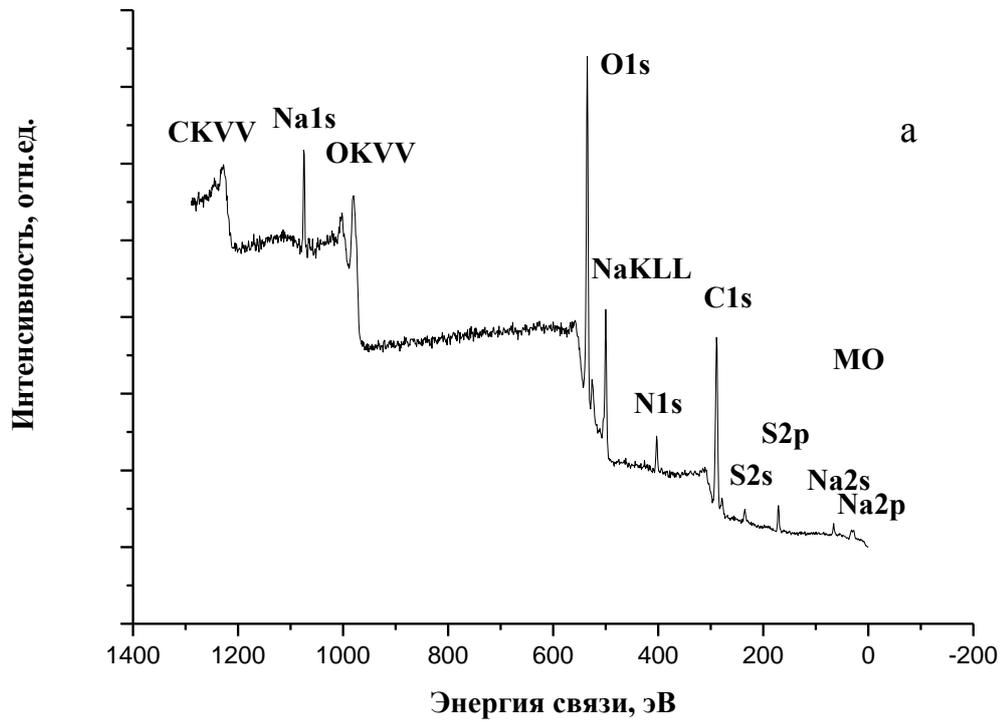


Рисунок - 5.5. Обзорные спектры образцов 1 N-ССНМХ (а) и 2 N-ССНМХ -UO₂²⁺ (б)

Рентгеноэлектронный спектр N-ССНМХ (образец 1) в диапазоне энергий связи от 0 до 1250 эВ содержит явно выраженные линии C1s-, O1s-, N1s-, S2s-, 2p- и Na1s-, 2s- электронов углерода, кислорода, азота, серы и натрия. Интенсивность (площадь) этих линий пропорциональна их содержанию в образце (рисунок 5.5 а). Кроме них в спектре наблюдается структура, связанная с Оже-электронами (СКVV, ОКVV и NaKLL) углерода, кислорода и натрия, который присутствует в образце в виде примеси. Образование комплекса N-ССНМХ с UO_2^{2+} (образец 2), как и следовало ожидать, приводит к возникновению в рассматриваемом спектре дополнительных относительно интенсивных линий U4d-, U4f- и U5d-электронов U (рисунок 5.5 б). В спектре валентных электронов от 0 до 35 эВ в диапазоне энергий связи электронов внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО, от 0 до 13 эВ) и внутренних валентных МО (ВВМО, от 13 до 35 эВ) образца 1 наблюдается слабо выраженная структура (рисунок 5.6 а). В спектре образца 2 при $E_b(U5f) = 1.9$ эВ возникает линия U5f-электронов (рисунок 5.6 б). Несмотря на малую интенсивность, эта линия несет информацию об ионном составе U [343]. Сам факт ее возникновения в этой низко энергетической области говорит о присутствии в изучаемом комплексе ионов U^{4+} .

Спектры РЭС как валентных, так и внутренних электронов соединений $U^{4+}O_2$ и $U^{6+}O_3$ имеют конкретные отличия, характерные для различных степеней окисления U [343]. Так, вблизи нуля энергий связи электронов (1.9 эВ) для UO_2 наблюдается узкая линия, обусловленная практически не участвующими в химической связи U5f-электронами, при этом площадь пика пропорциональна числу таких электронов, а именно, двум U5f-электронам. Поскольку энергетический интервал между линией этих электронов и полосой электронов внешних валентных молекулярных орбиталей для UO_2 равен 4.2 эВ, то довольно хорошо применимо ионное приближение. Таким образом, когда возникают ионы U^{6+} , то два U5f-электрона включаются в связь и линия таких электронов вблизи нуля энергий связи полностью исчезает.

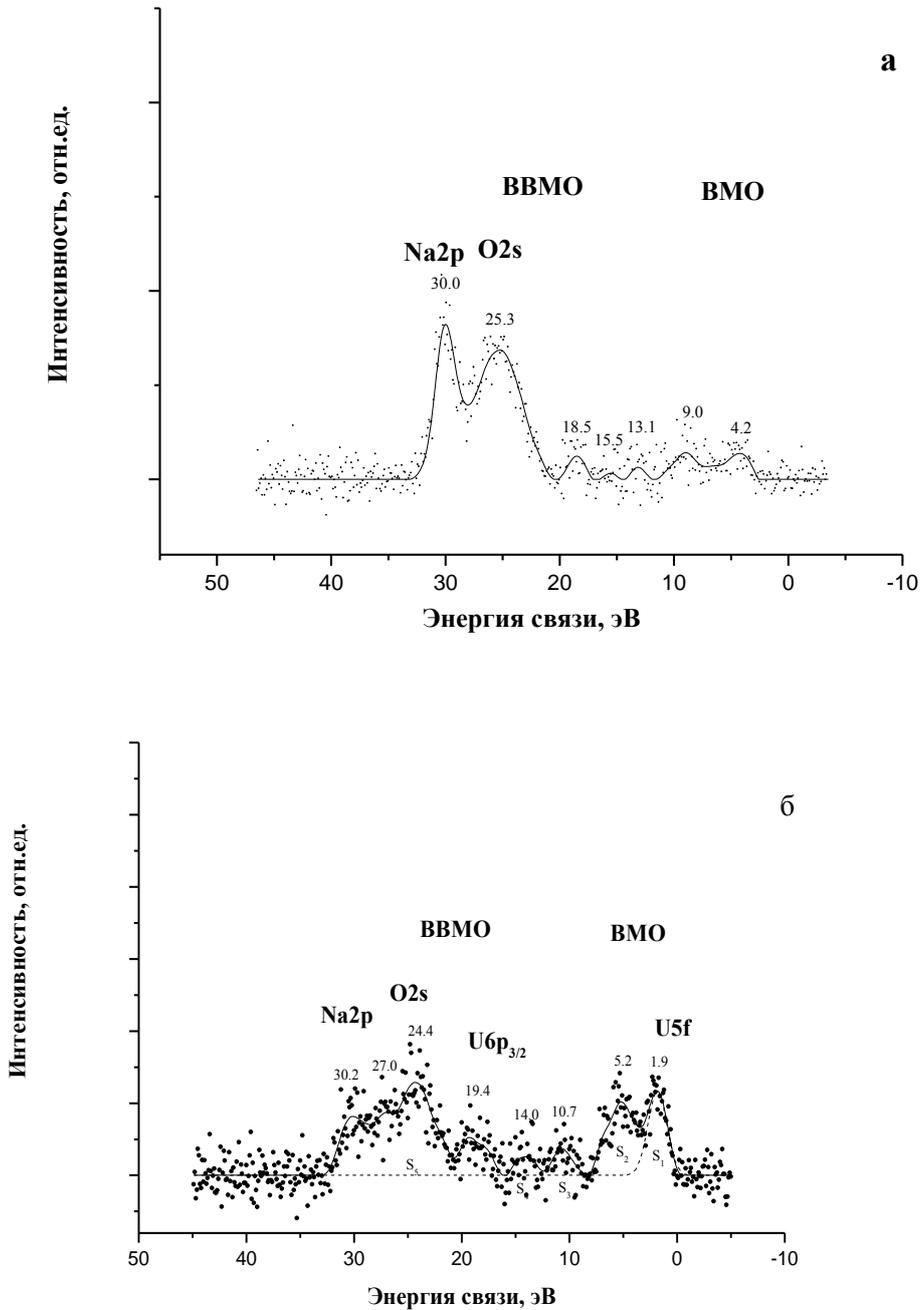


Рисунок – 5.6. РЭС внешних (VMO) и внутренних валентных (VBMO) молекулярных орбиталей образцов 1 N-ССНМХ (а) и 2 N-ССНМХ -UO₂²⁺ (б)

Спектр C1s-электронов образца 1 содержит несколько линий, которые относятся к атомам С различной степени окисления (рисунок 5.7 а). На качественном уровне можно отнести линии к тем или иным атомам С полимера. Так, линию при 285.0 эВ следует отнести к насыщенным атомам С (например, CH₃- или -CH₂-), при 286.7 эВ – к атомам С, связанным с атомом О, а при 288.4 – к атомам С, связанным с двумя атомами О. Спектр

C1s-электронов образца 2 содержит также три линии, низкоэнергетическая из которых более чем в два раза превосходит две другие линии (рис.5.7 б).

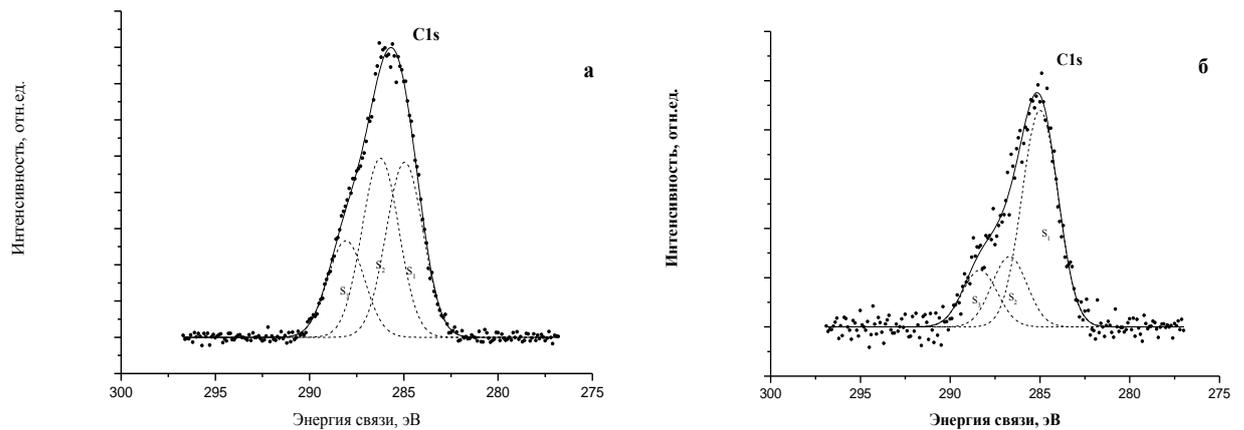


Рисунок – 5.7. РЭС C1s – электронов для образцов 1 N-CCNMX (а) и 2 N-CCNMX -UO₂²⁺ (б)

Спектр O1s-электронов образца 1 наблюдается в виде уширенной симметричной линии (рисунок 5.8 а), что может быть связано с наличием сульфо- и карбоксильных групп. В спектре таких электронов хитозана эта линия одиночная и относительно узкая. Сужение линии O1s-электронов при переходе к образцу 2 косвенно говорит об участии атомов O этих групп в образовании комплексов с UO₂²⁺ (рис. 5.8 б).

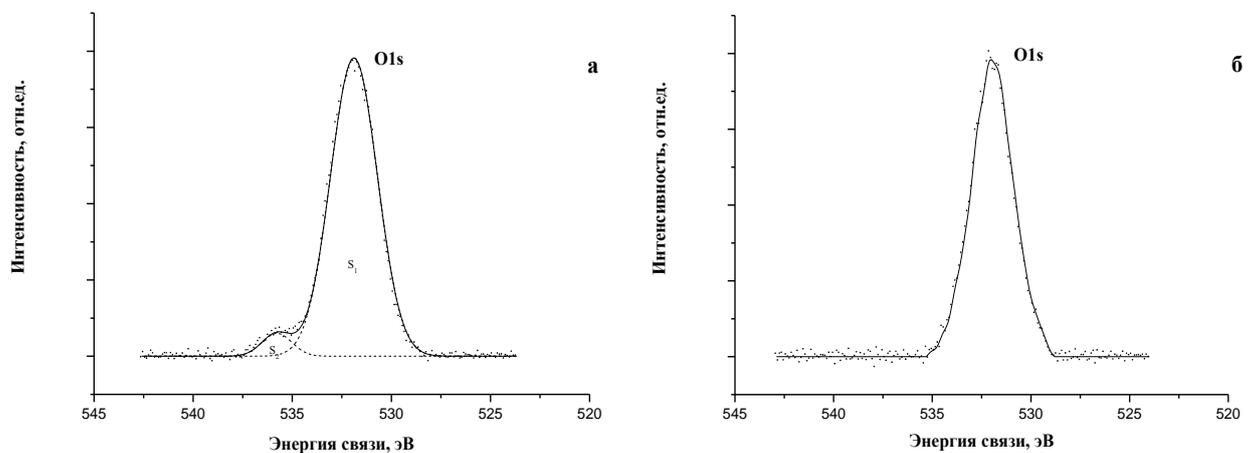


Рисунок – 5.8. РЭС O1s – электронов для образцов 1 N-CCNMX (а) и 2 N-CCNMX -UO₂²⁺ (б)

Линия S2p-электронов серы образца 1 относится к сульфогруппе и имеет несколько асимметричную форму (рисунок 5.9 а). Это связано с некоторой химической неэквивалентностью атомов S. При образовании комплекса с UO₂²⁺ энергия связи S2p-электронов становится такой же, как в группе SO₄²⁻, что указывает на увеличение эффективного положительного заряда на атоме S (рисунок 5.9 б). Такое поведение может объясняться участием кислорода сульфогруппы в образовании комплекса с UO₂²⁺.

Интенсивность линии S для комплекса увеличивается вследствие возможного участия свободных SO_4^{2-} групп в образовании соединений с UO_2^{2+} и U^{4+} . Дополнительное внесение атомов S в структуру комплекса обусловлено взаимодействием сульфогрупп, входящих в состав UO_2SO_4 , с атомами азота аминогруппы [50, 184].

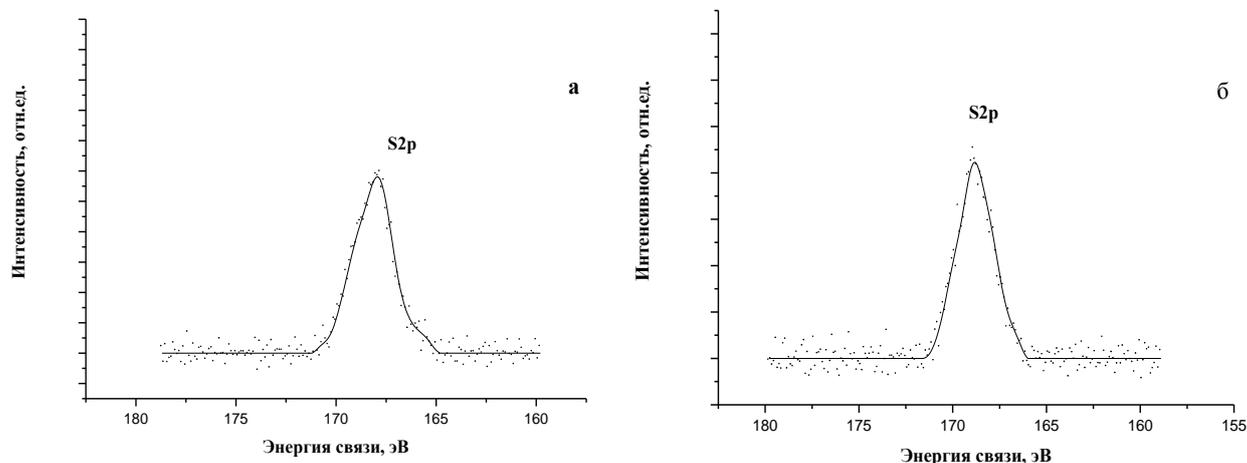


Рисунок – 5.9. РЭС S2p – электронов образцов N-CCNMX (а) и N-CCNMX - UO_2^{2+} (б).

Для N-CCNMX (образец 1) спектр N1s-электронов состоит из одной относительно узкой ($\Gamma = 1.3$ эВ) линии, наблюдаемой при энергии $E_b(\text{N1s}) = 399.9$ эВ, которая согласуется с соответствующей величиной для хитозана (таблица 5.6, рисунок 5.10 а). Эти данные однозначно указывают на присутствие свободной аминогруппы $-\text{NH}_2$. При образовании комплекса с UO_2^{2+} (образец 2) в спектре N1s-электронов наблюдаются две линии примерно равной интенсивности при $E_b(\text{N1s}) = 400.0$ эВ от аминногруппы $-\text{NH}_2$ и при $E_b(\text{N1s}) = 401.7$ эВ от амидной группы $-\text{NH}-$ (рисунок 5.10 б). Эти величины согласуются с данными для комплекса хитозана с уранильной группой (образец 4), хитозана (образец 3) и данными работы [366] для хитозана и хитина (таблица 5.6). Возникновение высокоэнергетической компоненты в спектре N1s-электронов указывает на то, что неподеленные пары атомов азота половины аминогрупп участвуют в комплексобразовании.

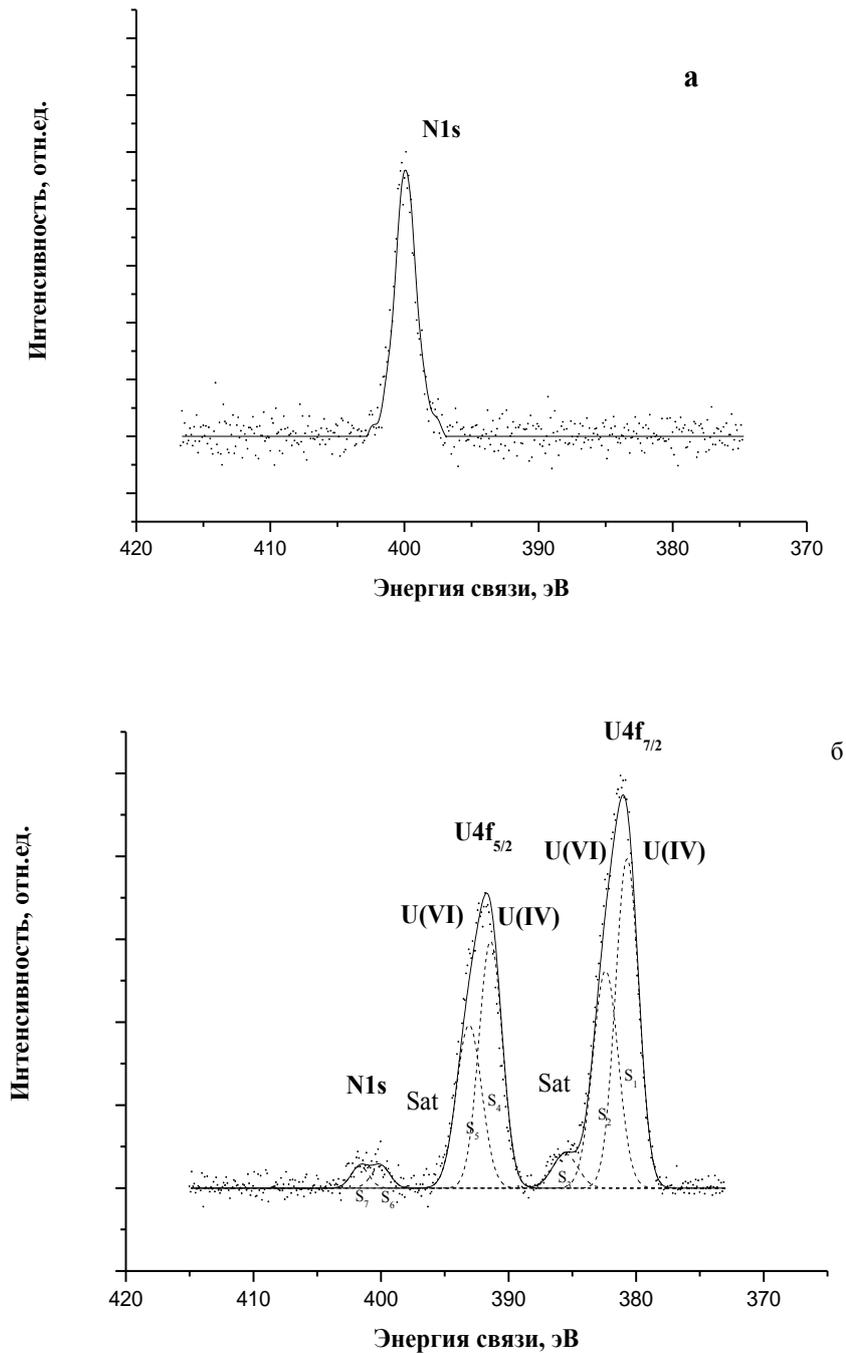


Рисунок – 5.10. РЭС N1s – электронов образцов 1 - N-CCNMX (а) и 2 - N-CCNMX - UO_2^{2+} (б) и U4f – электронов образца 2 - N-CCNMX - UO_2^{2+} (б).

При переходе от U^{4+} к UO_2^{2+} в спектрах U4f-электронов *shake up* сателлиты со стороны большей энергии связи, наблюдаемые при 6.9 эВ для UO_2 , возникают при 3.9 эВ для UO_3 , а также происходит сдвиг внутренних уровней на 1.5 эВ в сторону больших энергий связи [343]. Спектр U4f-электронов комплекса U с N-CCNMX (образец 2) представляет собой суперпозицию двух спектров, которые соответствуют химически неэквивалентным состояниям ионов урана U^{4+} и UO_2^{2+} (рисунок 5.10 б). Спектр U4f-

электронов с величиной спин-орбитального расщепления $\Delta E_{sl} = 10.7$ эВ и энергией связи $E_b(U4f_{7/2}) = 380.7$ эВ относится к ионам U^{4+} , а спектр при $E_b(U4f_{7/2}) = 382.4$ эВ – к ионам UO_2^{2+} (таблица 5.6). В спектре ионов U^{4+} не наблюдается интенсивных *shake up* спутников при $\Delta E_{sat} = 6.9$ эВ, что связано с отсутствием симметричного окружения в решетке типа UO_2 (CaF_2 решетки). В спектре ионов UO_2^{2+} со стороны больших энергий связи электронов наблюдаются *shake up* спутники при $\Delta E_{sat} = 3.2$ эВ. Такой спутник явно наблюдается у компоненты $U4f_{5/2}$ (рисунок 5.10 б). Это характерно для уранильной группы UO_2^{2+} , окруженной в экваториальной плоскости различными лигандами [343].

Для уменьшения погрешности количественный элементный и ионный анализ соединений желательно проводить относительно наиболее интенсивных линий, которые остаются постоянными при комплексообразовании. Как следует из данных настоящей работы, таким элементом является азот. Однако линии N1s-электронов мало интенсивны. Поэтому сначала для образцов 1 и 2 провели такой анализ относительно линии C1s-электронов (составы [(1), (3)]), а затем пересчитали все величины по отношению к площади линии N1s-электронов (составы [(2), (4)]).



Известно, что при приготовлении образцов на поверхности могут адсорбироваться различные соединения углерода, и при количественном анализе это приведет к дополнительной ошибке, превышающей ± 10 %. Несмотря на это, сравнение величин, полученных относительно разных элементов, оказывается весьма полезным.

Действительно, из данных состава (2) следует, что на один атом N в ССНМХ приходится примерно 8 атомов O, половина атома S, 11 атомов C и 0.8 атома Na. По сравнению с N-ССНМХ в образовании комплекса N-ССНМХ - UO_2^{2+} (состав (4)) участвует половина атомов N, при этом несколько увеличивается содержание атомов C и существенно возрастает количество атомов O. Количество S изменяется в 3 раза. Содержание Na уменьшается в малой степени, а также возникают два химически неэквивалентных состояния ионов U.

Ранее в главе 4 (раздел 4.1.2) при исследовании взаимодействия хитозана с UO_2^{2+} было обнаружено, что в спектре U4f-электронов комплекса U с хитозаном наблюдаются два состояния ионов урана – U^{4+} и UO_2^{2+} , при этом замечено, что при нахождении образца

в спектрометре интенсивности линий ионов U^{4+} значительно возрастают с течением времени. Аналогичные спектры РЭС наблюдались и в случае N-ССНМХ, содержащего UO_2^{2+} (рис 5.10 б). В связи с этим высказано предположение, что обнаруженное явление, по-видимому, связано с составом комплекса, а именно, с присутствием хитозана и изменениями на поверхности комплексов хитозан- UO_2^{2+} и N-ССНМХ- UO_2^{2+} под влиянием высокого вакуума при комнатной температуре, а также рентгеновского излучения. Спектр U4f-электронов для $UO_2SO_4 \cdot nH_2O$ свидетельствовал о наличии только ионов UO_2^{2+} независимо от времени выдержки в вакууме спектрометра.

Известно, что в присутствии некоторых органических веществ-восстановителей, например, первичных спиртов, под действием света в сернокислых растворах происходит восстановление UO_2^{2+} до U^{4+} . Типичными окислителями являются металлы, находящиеся в высшей или промежуточной степенях окисления, и органические вещества, имеющие в своей структуре электроно-акцепторные атомы. В хитозане при атоме С6 присутствует первичная гидроксильная группа. В работе [367] показана возможность ее окисления в хитозане радикалом 2,2,6,6-тетраметилпиридин-1-оксила. Результатом взаимодействия стало образование альдегида при С6, а его дальнейшее окисление приводило к получению кислоты. Наряду с этим возможно протекание реакции дегидратации первичной гидроксильной группы атома С6 хитозана с неорганическими окислителями, сопровождающееся получением аналогичных продуктов [368]. Механизм восстановления урана под действием рентгеновского излучения гидроксильными группами описан в работе [369].

Проведенные исследования позволили сделать предположение о механизме ступенчатого образования U^{4+} из UO_2^{2+} в твердой фазе, протекающего согласно уравнениям химических реакций 5-7:



Таким образом, изучение особенностей взаимодействия UO_2^{2+} с N-ССНМХ в сульфатных растворах методом РЭС позволило установить, что на поверхности N-ССНМХ происходит образование комплексов с UO_2^{2+} , в экваториальной плоскости которых могут находиться азот аминогруппы, атомы кислорода сульфатных и сульфогрупп (SO_4^{2-} и $-SO_3H$), карбоксильных групп и свободные гидроксильные группы.

При нахождении комплекса в вакууме наблюдались два химически неэквивалентных состояния ионов урана - U^{4+} и UO_2^{2+} . Высказано предположение, что образование U^{4+} в твердых образцах хитозана и N-ССНМХ, содержащих U, в вакууме спектрометра связано с восстановлением UO_2^{2+} при взаимодействии первичной гидроксильной группы хитозана с радикалами $^*UO_2^{2+}$, образующимися под действием рентгеновского излучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленный в данной работе материал свидетельствует о большом значении, которое приобрели природные полимеры в химии и технологии радиоактивных элементов. Наблюдаемый интерес к хитин- и хитозансодержащим материалам связан с комплексом присущих им уникальных свойств: биосовместимостью, биоразрушаемостью, отсутствием токсичности в сочетании с высокой биологической активностью и сорбционной способностью. К достоинству этих материалов можно отнести возможность получения сорбентов с заданной геометрией частиц и физико-химическими свойствами. Способность хитозана в зависимости от кислотности среды выделяться в виде хлопьевидных осадков позволяет сочетать сорбционные и осадительные методы извлечения, выделения и концентрирования радионуклидов из растворов.

В работе проведены систематические исследования сорбционных свойств различных типов полимерных сорбентов на основе хитина и хитозана и их модификаций по отношению к U, Pu, Am, Eu, Cs, Sr, Co. Большое внимание уделено изучению взаимодействия радионуклидов с хитин-меланин глюкановым комплексом (ХМГК) Микотон, полученного из высших базидиальных грибов (*Higher Basidiomycetes*) и характеризующегося прочной эластичной тонковолокнистой структурой, а также устойчивостью к действию проникающей радиации. При исследовании сорбции Am и Eu на ХМГК Микотон было установлено, что для U и Pu зависимость K_d от pH раствора проходит через максимум в области pH=7-7.5, при этом сорбция Pu протекает менее активно по сравнению с U. Для Am и Eu наблюдалось снижение эффективности взаимодействия при увеличении pH раствора, найденные зависимости имели идентичный характер, а Am проявлял более высокую сорбционную активность по сравнению с Eu. На основании полученных данных определены условия регенерации сорбента и выявлена зависимость эффективности сорбции Am и Eu на ХМГК Микотон от состояния окисления радионуклидов в растворе. Методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие Eu и UO_2^{2+} с ХМГК Микотон. Отмечено, что точный механизм сорбционной активности хитина и его производных до сих пор не объяснен. Полученные в работе данные позволяют рассматривать при взаимодействии с ионами Ln и, тем более, UO_2^{2+} , в водных средах с pH, близким к нейтральному, в качестве координационных центров не только первичные аминогруппы и –ОН группы глюкопиранозного кольца, но и другие функциональные группы ХМГК Микотон. Анализ полученных ИК-спектров показал, что именно в диапазоне проявления колебаний спиртовых групп ХМГК Микотон наблюдались наиболее отчетливые изменения вследствие сорбции UO_2^{2+} и Eu^{3+} .

Согласно литературным данным хитин, выделенный из грибов, обладает высокими сорбционными свойствами по отношению к ионам металлов. Действительно, установленная величина ПСОЕ для UO_2^{2+} на ХМГК Микотон составила 225 мг UO_2^{2+} на 1 г сорбента, в то время, как для хитина она не превышает 6 мг/г. Принято считать, что одной из причин увеличения эффективности сорбентов из грибов является тот факт, что они представляют собой не чистый хитин, а комплекс биополимеров клеточной стенки. Проведенные исследования сорбционных свойств ХМГК Микотон, хитин- и хитозан-меланиновых комплексов из пчелиного подмора и хитозана, выделенного из панцирей крабов, позволили установить, что наиболее эффективными по отношению к UO_2^{2+} являются полимерные сорбенты, в состав которых входит меланин. Аналогичная зависимость наблюдалась и для $^{90}Sr^{2+}$. Исследования влияния меланиновой составляющей на сорбционные свойства хитин-меланинового комплекса из подмора пчел, показали, что при жестких условиях обработки происходит разрушение меланина и, как следствие, снижение сорбционных свойств комплекса.

При разработке процессов извлечения и концентрирования радионуклидов из технологических отходов необходимо учитывать химический состав раствора. Согласно полученным данным, в интервале концентраций $NaNO_3$ 5-500 г/л наблюдается снижение эффективности сорбции всех исследованных Ап, однако значения K_d остаются достаточно высокими. Отмечено существенное влияние на сорбцию радионуклидов ХМГК Микотон присутствия сильного комплексообразователя ЭДТА, часто встречающегося в составе ЖРО.

Исследования сорбционных свойств ХМГК Микотон по отношению к ^{90}Sr показали, что применение сорбента для сорбции этого радионуклида в отличие от Ап ограничивается химическим составом растворов. Для эффективного выделения ^{90}Sr из сред сложного химического состава на основе ХМГК Микотон были получены и исследованы композитные сорбенты MDM15 и MSB15, содержащие в своем составе MnO_2 и $BaSO_4$. Установлено, что присутствие модификатора в виде отдельных кристаллов на поверхности волокон полимера снижает время достижения сорбционного равновесия и определяет преобладание внешнедиффузионного характера лимитирующей стадии процесса взаимодействия. На основании полученных зависимостей K_d от pH сделан вывод, что сорбция ^{90}Sr на композитных сорбентах при низкой кислотности протекает аналогично процессам на ХМГК Микотон, а в щелочной области решающую роль играет взаимодействие с неорганическим модификатором. Обнаруженное увеличение сорбционной способности MDM15 связано с повышением на поверхности сорбента концентрации гидроксильных групп, способствующих осаждению радионуклида, в то

время как сорбция на MSB15, по-видимому, связана с протеканием нескольких реакций, одной из которых является ионный обмен Sr^{2+} на Ba^{2+} . Полученные величины PCOE и ПСОЕ для MSB15 и MDM15 в два раза превышали аналогичные значения, определенные для исходного полимера.

Помимо композитных сорбентов на основе ХМГК Микотон, эффективных по отношению к ^{90}Sr , для связывания ^{137}Cs в работе предлагается использовать композитный сорбент Микотон-Cs, содержащий в своем составе 30 % модификатора гексацианоферрата (II) калия и меди. Использование такого сорбента обеспечивало время достижения сорбционного равновесия не более 5-10 мин. Полученные для него значения PCOE и ПСОЕ составляли 2.4 и 4.1 мг Cs/г соответственно.

На основании проведенных исследований предложены и испытаны варианты фракционного выделения радионуклидов в динамическом режиме на лабораторных фильтрационных колонках, заполненных ХМГК Микотон и его модификациями. Показана возможность эффективного отделения U, Pu и Am от Cs и Sr и разделения Cs и Sr на ХМГК Микотон в растворах с низким содержанием солей. Для отделения Cs от Sr был испытан колоночный вариант с применением фильтрационных колонок, заполненных модифицированным сорбентом Микотон-Cs.

Полученные результаты исследований сорбционных свойств модифицированного сорбента Микотон-Cs нашли применение для разработки экспрессных методов определения ^{137}Cs в морской воде, которые прошли успешные испытания при обследовании акваторий Карского и Баренцева морей. Результаты исследования сорбционных свойств ^{90}Sr и ^{90}Y на ХМГК Микотон позволили разработать метод получения короткоживущего бета-излучателя ^{90}Y для ядерной медицины, обеспечивающий выход ^{90}Y не менее 99 % при содержании ^{90}Sr во фракции ^{90}Y не более 10^{-4} %, а также экспрессный метод определения ^{90}Sr в растворах, включая природные среды.

Другим направлением работы является исследование закономерностей сорбции радионуклидов на структурно и химически модифицированных сферогранулированных хитозановых сорбентах различных типов. Возможность использования данного полимера в качестве сорбента для извлечения радионуклидов подтвердили физико-механические испытания облученных хитозановых плёнок (поглощенная доза от 100 до 250 кГр), которые продемонстрировали достаточно высокие прочностные характеристики облученного хитозана. Тем не менее, применение хитозана в виде чешуек и тонких порошков для этих целей оказалось недостаточно эффективным. Получение хитозана в виде сферических гранул открывает новые перспективы его дальнейшего применения.

При исследовании сорбции UO_2^{2+} из сульфатных растворов было показано, что наилучшими сорбционными и кинетическими свойствами обладают гранулы хитозана – свежесформованные (СФХГ) и свежесформованные сшитые (СШХГ). Полученное значение РСОЕ для СФХГ составило 0.7 ммоль UO_2^{2+} на 1 г сухого сорбента. Обнаружены различия в кинетических и сорбционных характеристиках между СФХГ, СШХГ и сухими хитозановыми гранулами (СХГ), а также особенности сорбционного взаимодействия UO_2^{2+} с хитозаном в сульфатных растворах. Найдено, что в результате взаимодействия между SO_4^{2-} ионами и аминогруппами хитозана, приводящего к сшивке полимера, при увеличении концентрации UO_2SO_4 может происходить уменьшение количества активных сорбционных центров и преобладание сорбции U на поверхности. В отличие от СФХГ, использование предварительно сшитых гранул СШХГ нивелирует различия в ходе кинетических кривых. Полученные результаты по сорбции UO_2^{2+} позволили провести сравнение с аналогичными данными, известными из литературы для Cu^{2+} . Обнаруженные закономерности и различия при сорбции на хитозановых гранулах различных типов этих элементов объясняются особенностями их электронной конфигурации.

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) изучено взаимодействие U с хитозаном в процессе сорбции UO_2^{2+} в сульфатных растворах. Установлено, что на поверхности хитозана происходит образование комплексов с участием UO_2^{2+} , в которых в экваториальной плоскости атома урана находятся атомы азота аминогруппы, а также, возможно, атомы кислорода пиранозного цикла и свободные гидроксильные группы хитозана. Отмечено, что при длительном нахождении комплекса хитозана с UO_2^{2+} в вакууме спектрометра на поверхности наблюдается возникновение соединений U^{4+} .

Для проведения работ по экологическому мониторингу с целью определения ^{137}Cs в природных водах разработана методика получения эффективного композитного сорбента на основе хитозана, модифицированного гексацианоферратом (II) калия и меди. Изучение сорбции ^{137}Cs на СФХГ-Cs показало, что время установления кинетического равновесия составляет 60 - 90 мин, а экспериментально полученная величина РСОЕ $^{137}\text{Cs}^+$ на СФХГ-Cs достигает 1.93 ммоль Cs^+ на 1 г сухих гранул сорбента. Отмечено, что СФХГ-Cs эффективно работает в растворах сложного химического состава, при этом увеличение концентрации ионов Ca^{2+} незначительно влияет на сорбционную способность композитного сорбента.

Другим способом получения материалов из хитозана с высокоразвитой поверхностью является возможность создания макропористых полимерных тел – гидрогелей. Проведение процесса гелеобразования в криоусловиях придает гидрогелю макропористую структуру с системой сообщающихся пор. С целью расширения спектра сорбируемых элементов в работе были использованы криогели, модифицированные ПФ. Экспериментально установлено, что проведение восстановления альдиминных связей цианборгидридом натрия позволяет производить стабилизацию продукта взаимодействия хитозана с пиридоксаль 5'-фосфатом (ПФ). В работе изучены процессы сорбции ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am на криогеле хитозана (КХТЗ) и криогеле хитозана, сшитого ПФ (КХТЗ-ПФ). Результаты исследования показали, что КХТЗ-ПФ является более эффективным сорбентом по сравнению с КХТЗ. Полученные значения РСОЕ на КХТЗ составили для U – 4.2 и Eu – 0.036, а на КХТЗ-ПФ 4.6 и 0.47 ммоль/г соответственно. Рассчитанные величины ПСОЕ достигали для UO_2^{2+} на КХТЗ и КХТЗ-ПФ 4.8 и 5.3, а для Eu^{3+} – 0.05 и 0.51 ммоль/г. Очевидно, что увеличение ПСОЕ в случае КХТЗ-ПФ связано с присутствием в сорбенте доступных для взаимодействия групп P=O, обладающих высокими донорными свойствами. Полученные близкие значения ПСОЕ на КХТЗ и КХТЗ-ПФ для $^{233}\text{UO}_2^{2+}$ так же, как и в случае сорбции на СФХГ, объяснялись спецификой взаимодействия этого радионуклида с хитозаном в сульфатных средах.

Исследование химического состава раствора позволило установить влияния pH среды на K_d An и Eu. Обнаруженные зависимости для U, Pu и Eu проходили через максимум, а для Am при pH>6 наблюдалась стабилизация значений K_d . Отмечено влияние состояния окисления радионуклидов в растворе и электростатического притяжения различных форм ионов к активным центрам сорбента, а также важная роль физико-химического состояния хитозановых сорбентов, и, в частности, протонирования аминогрупп на эффективность сорбции An и Eu. Для выяснения характера сорбционного взаимодействия исследованы ИК-спектры и определены составы комплексов UO_2^{2+} и Eu^{3+} с КХТЗ-ПФ. Найденный ряд отличий в ИК-спектрах КХТЗ-ПФ, содержащих UO_2^{2+} и Eu свидетельствовал о возможной координации ионов металлов с донорными атомами ПФ. Полученные соотношения ПФ:U и ПФ:Eu оказались близкими по величине и составляли 1:1.1 и 1:1.3. Сорбционные исследования позволили определить возможность практического применения КХТЗ-ПФ для выделения радионуклидов в растворах с низким содержанием солей. В средах, моделирующих ЖРО с низким содержанием солей (5 г/л NaNO_3), испытан метод сорбционного выделения An с использованием фильтрующих колонок.

Для выяснения механизма сорбции радионуклидов на исследованных хитин- и хитозансодержащих сорбентах проведена оценка характера кинетической стадии, определяющей скорость процесса по свойствам кинетических кривых. Для определения области протекания процесса по экспериментальным данным рассчитаны коэффициенты диффузии и безразмерные критерии Био. Установлено, что полученные величины критерия Био невелики и не превышают 10. На основании этого факта сделан вывод, что механизм сорбции хитин- и хитозансодержащими полимерами достаточно сложен, поскольку протекает как во внешне-, так и внутридиффузионной областях, при этом основную роль играют процессы внешней диффузии. На основании изотерм сорбции проведена оценка энергии взаимодействия сорбата с сорбентом. Расчеты химического потенциала (энергия Гиббса) показали, что для исследованных сорбентов значения ΔG° не превышают величину 40 кДж/моль, т.е. процесс адсорбции исследованных радионуклидов можно отнести к слабым взаимодействиям. Такие невысокие значения энергии Гиббса, также могут указывать на возможность протекания в системе нескольких параллельных процессов, некоторые из которых требуют затрат энергии и об образовании поверхностного химического соединения.

Для решения проблемы извлечения радионуклидов из растворов сложного химического состава весьма перспективным может оказаться комбинация сорбционного и осадительного методов, где в качестве осадителя используется хитозан. Исследования процессов соосаждения радионуклидов на высокомолекулярном хитозане (ВМХ) и низкомолекулярном хитозане (НМХ) показали, что хитозаны, независимо от их молекулярной массы, эффективно соосаждают Am , Eu и U . Установлено, что при концентрации 1 г/л для ВМХ и НМХ степень соосаждения достигает максимальных значений. Изучение влияния химического состава растворов на соосаждение радионуклидов на ВМХ показало, что присутствие солей в растворе не влияет на степень соосаждения Am и Pu (95 %), для Eu она составляет не менее 80 %, а степень соосаждения U варьируется в зависимости от концентрации солей в растворе. На НМХ аналогичные значения для Pu , Am и Eu составили 96 %, в то время как для U они не превышали 50 % для всех исследуемых солей. Найденные различия в поведении Pu и U в присутствии НМХ позволили рассмотреть возможность применения полимера в качестве соосадителя для концентрирования Pu в морской воде с одновременным отделением от U . Апробацию методики проводили во время экологического мониторинга акваторий Карского и Баренцева морей. Применение методики дало возможность реализовать концентрирование Pu с химическим выходом 84 % по сравнению с 43 %, получаемым при использовании в качестве соосадителя $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Проведение модифицирования хитозана с введением функциональных групп различного типа позволяет изменять физико-химические свойства полимера и получать как нерастворимые препараты, так и гомогенные растворы в широком интервале pH. В результате исследования сорбционных свойств нерастворимых образцов хитозана установлено, что Na-соль N-сукцинилхитозана высокомолекулярного (СВМХ), N-(2-гидроксibenзил) хитозан (ГБВМХ) и хитозан сшитый 2-2-[2-(2-формилфенокси)этокси]этоксибензальдегидом (НМХДА) оказались эффективными сорбентами по отношению к Y^{3+} , при этом сорбционная способность полимеров возрастала в ряду СВМХ < НМХДА < ГБВМХ. Высказано предположение, что более высокая сорбционная способность ГБВМХ связана с наличием в структуре ГБВМХ фенольного остатка, ион H^+ в структуре которого отщепляется легче, чем в составе остатка ароматического спирта в НМХДА. Применение N,O-(2-гидрокси-2-N,N-дикарбоксиметил)этилхитозан (ИДК-ВМХ) позволило реализовать извлечение UO_2^{2+} из раствора на 99,7 %.

Растворимые препараты Na-соль N-сукцинилхитозана низкомолекулярного (СНМХ) и N-(3-сульфо, 3-карбокси)пропионилхитозан N-ССНМХ были испытаны в качестве комплексообразователей по отношению к UO_2^{2+} . Проведенные исследования взаимодействия U с СНМХ показали, что с увеличением количественного соотношения СНМХ/ UO_2^{2+} происходит изменение состава комплекса, сопровождающееся увеличением растворимости. Введение в хитозан соединений, содержащих сульфогруппы, может улучшать комплексообразующую способность с ионами металлов. Действительно, в присутствии N-ССНМХ выпадения нерастворимых гидролизных форм U не наблюдалось в течение 200 сут. Такая устойчивость предполагала образование прочного комплексного соединения между UO_2SO_4 и N-ССНМХ. Рассчитанное соотношение $UO_2^{2+}/N-ССНМХ$ составило величину 0.5 г/г. Изучение особенностей взаимодействия UO_2^{2+} с N-ССНМХ в сульфатных растворах методом РЭС позволило установить, что на поверхности N-ССНМХ происходит образование комплексов с UO_2^{2+} , в экваториальной плоскости которых могут находиться азот аминогруппы, атомы кислорода сульфатных и сульфогрупп (SO_4^{2-} и $-SO_3H$), карбоксильных групп и свободные гидроксильные группы. При нахождении комплекса в вакууме наблюдались два химически неэквивалентных состояния ионов урана - U^{4+} и UO_2^{2+} . Высказано предположение, что образование U^{4+} в твердых образцах хитозана и N-ССНМХ, содержащих U, в вакууме спектрометра связано с восстановлением UO_2^{2+} при взаимодействии первичной гидроксильной группы хитозана с радикалами $^*UO_2^{2+}$, образующимися под действием рентгеновского излучения.

Анализ результатов работы позволяет высказать мнение, что хитин и хитозан могут оказаться перспективными материалами для извлечения и концентрирования различных радионуклидов из растворов техногенного и природного происхождения. Однако проведение фундаментальных и прикладных исследований с использованием этих полимеров представляет сложную задачу. Это объясняется многообразием источников происхождения и различиями промышленных способов производства хитина и его производного хитозана, и, как следствие, разбросом их химических составов и свойств. Поэтому для проведения систематических сорбционных исследований и успешного внедрения в практику необходимо использование стандартизованных образцов.

Сегодня к числу перспективных материалов для получения эффективных сорбентов на основе хитина и хитозана относятся хитин-глюкановые комплексы из низших и высших грибов, хитин-меланиновые комплексы из пчел. С развитием более производительного и менее трудоемкого способа получения волокон с диаметром нано- и микронного размера методом бескапиллярного электроформования целесообразным становится исследование сорбционных свойств хитозановых и хитозансодержащих нановолокнистых материалов. Такие материалы с высокой удельной поверхностью могут быть востребованы не только для процессов сорбции и хроматографического разделения различных элементов, включая и радионуклиды, но и для проведения процессов фильтрации, которые могут оказаться полезными для отделения гидролизных форм An в растворах, а также при выделении и концентрировании газообразных продуктов деления урана. Проведение модификации нановолокнистых хитозановых материалов функциональными группами открывает перспективу получения сорбентов с широким спектром сорбционных свойств. В последнее время особый интерес исследователей вызывают хитозановые материалы с сильно развитой поверхностью, содержащие наночастицы металлов. Применение таких материалов, в состав которых входят наночастицы серебра, могут оказаться полезными при их использовании в качестве фильтров для выделения радионуклидов ^{129}I и ^{131}I .

В заключении можно сказать, что выявленные тенденции в получении многообразных хитин- и хитозансодержащих материалов, предполагает большой объем работ по исследованию и систематизации их сорбционных и фильтрационных свойств по отношению к радионуклидам. Изучение физико-химических характеристик новых материалов и разработка теоретических основ протекания процессов с их участием может определить пути усовершенствования технологий очистки различных типов техногенных отходов низкого уровня активности, снижения уровня радиоактивных загрязнений окружающей среды и защиты человека от последствий проникающей радиации.

ВЫВОДЫ:

1. В работе систематически исследована сорбционная активность ХМГК Микотон по отношению к U, Pu, Am, Eu, Sr и его модификации Микотон-Cs для выделения Cs. Установлена эффективность их использования для извлечения радионуклидов в широком диапазоне концентраций солей. Показано, что одним из возможных механизмов взаимодействия UO_2^{2+} и Eu^{3+} с ХМГК Микотон является координация с атомами кислорода спиртовых групп. Установлено, что сорбция Eu^{3+} и Am^{3+} носит идентичный характер и количественно зависит от присутствия химической формы Me^{3+} в растворе. Выявлено влияние меланиновой составляющей на сорбционные свойства меланинсодержащих полимеров различного происхождения.
2. Исследованы закономерности процессов соосаждения радионуклидов на меланине. Установлена эффективность его использования для группового извлечения и концентрирования U, Eu и Sr в широком диапазоне pH растворов. Показано, что основную роль в связывании меланином UO_2^{2+} , Eu^{3+} и Sr^{2+} играют карбоксильные и фенольные группы полимера.
3. На основе ХМГК Микотон синтезированы и исследованы свойства композитных сорбентов с улучшенными сорбционными характеристиками по отношению к Sr. Установлено, что модификация полимера MnO_2 и $BaSO_4$ увеличивает его сорбционную активность в растворах с высоким содержанием солей (50 г/л). Показано, что при низкой кислотности сорбция протекает аналогично процессам на ХМГК Микотон, а в щелочной области решающую роль играет взаимодействие с неорганическим модификатором, при этом механизм протекания процесса зависит от типа модификатора.
4. На основании исследования сорбционного взаимодействия UO_2^{2+} со сферогранулированными хитозанами различных типов показано, что структурные особенности и диффузионные факторы процесса сорбции на свежесформованных, свежесформованных сшитых и высушенных хитозановых гранулах определяют различную доступность аминогрупп сорбентов, обуславливающих величину обменной емкости, а также возможность протекания побочных процессов, в том числе, образования продуктов гидролиза сорбируемых солей. Установлено, что при протекании процессов сорбции в сульфатных растворах происходит взаимодействие между SO_4^{2-} ионами и аминогруппами хитозана, приводящее к сшивке полимера, и, как следствие, к уменьшению количества активных сорбционных центров и преобладанию сорбции U на поверхности.

5. Разработан метод химической модификации хитозана гексацианоферратом (II) калия и меди для сорбции ^{137}Cs из растворов различного химического состава.
6. При сравнении сорбционных свойств криогелей хитозана и криогелей хитозана, модифицированных ПФ, по отношению к U, Pu, Am и Eu показано, что присутствие фосфатных групп и стабилизация продукта взаимодействия хитозана с ПФ путем восстановления альдиминных связей цианборгидридом улучшает сорбционные характеристики сорбента. Установлено, что введение ПФ в структуру криогеля хитозана приводит к изменению состава и характера связи координационных соединений U и Eu.
7. Определено, что введение ИДК увеличивает сорбционную активность хитозана по отношению к UO_2^{2+} . Образование комплексов UO_2^{2+} с N-ССНМХ, содержащих в своей структуре сульфогруппы, повышает устойчивость растворов радионуклида в щелочных средах.
8. Расчеты коэффициентов диффузии, безразмерного критерия Био и значений энергии Гиббса для процессов взаимодействия радионуклидов с хитин- и хитозансодержащими материалами и их модификациями позволили выявить преобладание внешнедиффузионного характера лимитирующей стадии процесса сорбции.
9. Методом РЭС установлено, что при взаимодействии UO_2^{2+} с хитозаном и N-ССНМХ, содержащим сульфогруппы, на их поверхности происходит образование комплексов с участием UO_2^{2+} . Впервые установлено, что при нахождении комплексов UO_2^{2+} с хитозаном и его функциональным производным в вакууме наблюдаются два химически неэквивалентных состояния ионов урана - U^{4+} и UO_2^{2+} . Высказано предположение, что образование U^{4+} связано с радикальной реакцией восстановления UO_2^{2+} первичной гидроксильной группой хитозана в вакууме спектрометра под действием рентгеновского излучения.
10. На основании исследования процессов взаимодействия радионуклидов с полимерными материалами на основе хитина и хитозана разработаны методики для практического внедрения полученных результатов, в том числе: методика определения ^{137}Cs в морской воде и метод разделения ^{90}Sr и ^{90}Y как основы получения радиофармпрепаратов для ядерной медицины с использованием ХМГК Микотон; метод выделения радионуклидов из растворов и лабораторная методика изучения сорбционной активности широкопористого сорбента с использованием гидрогелей хитозана; методика предварительного концентрирования Pu в морской воде в экспедиционных условиях с одновременным отделением от U с использованием НМХ.

Список сокращений

α – степень извлечения элемента

σ – разрывное напряжение

φ – степень извлечения в морской воде

An – актиниды

K – константа сорбционного равновесия

K_d – коэффициент распределения

$K_{оч}$ – коэффициент очистки

Ln – лантаниды

АЭС – атомная электростанция

ВАО – высокоактивные отходы

ВМХ – высокомолекулярный хитозан

ГА – глутаровый альдегид

ЖРО – жидкие радиоактивные отходы

ИДК – имнодиуксусная кислота

КМЦ – карбоксиметилцеллюлоза

КХТЗ – криогель хитозана

КХТЗ-ПФ – криогель хитозана, сшитый пиридоксаль 5'-фосфатом

MDM15 – ХМГК Микотон, модифицированный 15 % MnO_2

MSB15 – ХМГК Микотон, модифицированный 15 % $BaSO_4$

ММ – молекулярная масса

НАО – низкоактивные отходы

НМХ – низкомолекулярный хитозан

ОЯТ – отработанное ядерное топливо

ПСОЕ – полная статическая обменная емкость

ПФ – пиридоксаль 5'-фосфат

РАО – радиоактивные отходы

РЗЭ – редкоземельные элементы

РСОЕ – равновесная статическая обменная емкость

РЭС – рентгеноэлектронная спектроскопия

САО – среднеактивные отходы

СД – степень деацетилирования

СК – степень кристалличности

СФХГ – сферогранулированные хитозановые гранулы

СФХГ-ФЦ – сферогранулированные хитозановые гранулы с ферроцианидом калия и меди

- СХГ – свежесформованные высушенные хитозановые гранулы
- СШХГ – свежесформованные сшитые хитозановые гранулы
- СЭМИ - светлорольное электронно-микроскопическое изображение
- ТВЭЛ – тепловыделяющий элемент
- ТУЭ – трансураниевые элементы
- ТЭМИ – темнопольное электронно-микроскопическое изображение
- ХМГК – хитин-меланин глюкановый комплекс
- ХМК – хитин-меланиновый комплекс
- ЭПР – электронный парамагнитный резонанс
- ЯТЦ – ядерно-топливный цикл

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение [Под ред. Скрябина К. Г., Вихоревой Г. А., Варламова В. П.] – М.: Наука, 2002. – 345 с.
2. Muzzarelli R. A., Mattioli – Bellmonte M., Muzzarelli B., Mattei M., Finni y G. Biagini. Medical and Veterinary Applications of Chitin and Chitosan. Advance in Chitin Sciences. V. II/ R. A. Muzzarelli, M. Mattioli – Bellmonte, B. Muzzarelli, M. Mattei, Finni y G. Biagini [Eds. Domard A., Roberts G., Varum K. M.] Jacques Andre Publisher, 1997. – P. 580-589.
3. Хитин и хитозан: природа, получение и применение. [Пер. с испан. Под ред. Варламова В.П., Немцева С.В., Тихонова В.Е.] – М.: Российское хитиновое общество, 2010. – 292 с.
4. Гальбрайт Л.С. Хитин и хитозан:строение, свойства, применение//Л.С. Гальбрайт // Соросовский образовательный журнал. – 2001. – Т.7. – №1. – С. 51-56.
5. Немцев С.В. Комплексная технология хитина и хитозана из панциря ракообразных/ С.В. Немцев – М: ВНИРО, 2006. – 134 с.
6. Muzzarelli R.A.A. Natural chelating polymers/R.A.A. Muzzarelli – Oxford: Pergamon Press, 1973. 230 p.
7. Muzzarelli R.A.A. Chitin/R.A.A. Muzzarelli – Oxford: Pergamon Press, 1977. – 309 p.
8. Ravi Kumar M.N.V., Muzzaralli R.A.A. Muzzarelli C., Sashiwa H., Domb A.J. Chitosan Chemistry and Pharmaceutical Perspectives/M.N.V. Ravi Kumar, R.A.A. Muzzaralli, Muzzarelli C., H. Sashiwa, A.J. Domb // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104. – № 12. P. 6017-6084.
9. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И., Чижов О.С., Шibaев В.Н. Химия углеводов/Н.К. Кочетков, А.Ф. Бочков, Б.А. Дмитриев, А.И. Усов, О.С. Чижов, В.Н. Шibaев – М.: Химия, 1967. – 671 с.
10. Плиско Е.А., Нудьга Л.А., Данилов С.Н. Хитин и его превращения/Е.А. Плиско, Л.А. Нудьга, С.Н. Данилов//Успехи химии. – 1977. – Т. 46. – Вып. 8. – С. 1470-1487.
11. Куприна Е.Э., Красавцев В.Е., Козлова И.Ю., Водолажская С.В., Богерук А.К., Ежов В.Г. Электрохимический способ получения хитинсодержащих продуктов с усиленными экореабилитирующими свойствами/Е.Э. Куприна, В.Е. Красавцев, И.Ю. Козлова, С.В. Водолажская, А.К. Богерук, В.Г. Ежов : Мат. пятой конф. «Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана». (М., ВНИРО, 1999 г.) – 37-42 с.
12. Anthonsen M. W., Varum K. M. y O. Smidsrod. Solution Properties of Chitosans: Conformation and Chain Stiffness of Chitosans with Different Degrees of N-Acetylation/ M. W. Anthonsen, K. M. Varum, O. Smidsrod // Carbohydrate Polymer. – 1993. – V. 22. – P. 193-201.

13. Brugnerotto J, Desbrieres J., Heux L, Mazeau K., Rinaudo M. Overview on Structural Characterization of Chitosan Molecules in Relation with their Behavior in Solution. Natural and Synthetic Polymers: Challenges and Perspectives/J. Brugnerotto, J. Desbrieres, L. Heux, K. Mazeau, M. Rinaudo // *Macromol. Symp.* – 2001. – V. 168. – P. 1-20.
14. Зоткин М.А. Регулирование растворимости и набухания хитозановых пленок методом термообработки: Дисс. ... к. х. н.: 02.00.06 / Зоткин Михаил Александрович – М., 2004. – 139 с.
15. Марьин А.П., Феофилова Е.П. Сорбционные свойства хитина и хитозана, полученных из разных сырьевых источников/А.П. Марьин, Е.П. Феофилова // Тез. док. первой всесоюзн. науч.-тех. конф. по производству и использованию хитина и хитозана из панциря крыля и др. ракообразных. (Владивосток, 1983 г.) – С.75-80.
16. Rashidova S.Sh., Milusheva R.Yu., Voropaeva N.L., Pulatova S.R., Nikonovich G.V., Ruban I.N. Isolation of Chitin from a Variety of Raw Materials, Modification of the Material, and Interaction its Derivatives with Metal Ions/S.Sh. Rashidova, R.Yu. Milusheva, N.L. Voropaeva, S.R. Pulatova, G.V. Nikonovich, I.N. Ruban // *Chromatographia.* – 2004. – Vol. 59. – Is. 11/12. – P. 783-786.
17. Феофилова Е.П. Клеточная стенка грибов/Е.П. Феофилова. – М.: Наука, 1983. – 315 с.
18. Zhou J.L. Zn biosorption by *Rhizopus arrhizus* and other fungi/J.L. Zhou // *Appl. Microbiol. Biotechnol.* – 1999. – Vol. 51. – P. 686 - 693.
19. Muzzarelli R.A.A., Tanfani F., Scarpini G., Tucci E. Removal and recovery of cupric and mercuric ions from solutions using chitosan-glucan from *Aspergillus niger*/R.A.A. Muzzarelli, F. Tanfani, G. Scarpini, E. Tucci. // *J. Appl. Biochem.* – 1980. – № 2. – P. 54-59.
20. Muzarelli R.A.A., Tanfani F. The chelating ability of chitinous materials from *Aspergillus niger*, *Streptomyces*, *Mucor rouxii*, *Phycomuces blakesleeanus*, and *Choanephora cucurbitarum*/R.A.A. Muzarelli, F. Tanfani. // Chitin and chitosan proceedings of the second international conference of chitin and chitosan. (July 12-14. 1982.) – P. 183-186.
21. Muzzarelli R.A.A., Tanfani F., Emanuelli M. The chelating ability of chitinous materials from *Streptomyces*, *Mucor Rouxii*, *Phigomyces blakes leanus* and *Choanophora cucrbiterum*/R.A.A. Muzzarelli, F. Tanfani, M. Emanuelli. // *J. Appl. Biochem.* – 1981. –V. 3. – Is. 4. – P. 322-327.
22. Venkatusverlu G., Stotzky G. Fungal cell walls as metal sorbents/G. Venkatusverlu, G. Stotzky // *Appl. Microbiol. Biotech.* – 1989. – V. 31. – Is. 5/6. – P.619-625.
23. Schiffman Jessica D., Schauer Caroline L. Cross-Linking Chitosan Nanofibers/Jessica D. Schiffman, Caroline L. Schauer. // *Biomacromolecules.* 2007. – V.1. – Is.8. – P. 594-601.

24. O'Brien R.W., Ralph B.J. The cell wall composition and taxonomy of some Basidiomycetes and Ascomycetes/R.W. O'Brien, B.J. Ralph // *Ann. Botany. Newseries.* – 1966. – V.38. – Is. 120. – P. 831-846.
25. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. Клеточная стенка грибов – оптимальная структура для биосорбции/Л.Ф. Горовой, В.Н. Косяков // *Биополимеры и клетка.* – 1996. – Т.12. – № 4. С. 49-59.
26. Лях С.П. Микробный меланиногенез и его функции/С.П. Лях. – М.: Наука, 1981. – 274 с.
27. Способ получения хитинсодержащего материала : пат. 2073015 Рос. Фед. : МПК⁷ 6 С 08 В 37/08. – Л.Ф.Горовой (UA), В.Н.Косяков (RU). – № 5005005/04. – Оpubл.10.02.97. – Бюл. № 4 (Россия). – 18 с.
28. Даниляк М.І., Горовий Л.Ф., Баглай В.О. Фізико-хімічні особливості хітин-глюканового комплексу клітинних стінок вищих базидіальних грибів/М.І. Даниляк, Л.Ф. Горовий, В.О. Баглай // *Укр. бот. журн.* – 1992. – Т.49. - № 1. – С. 68-71.
29. СП 2.6.6.1168 – 02. (СПОРО – 2002). Санитарные правила обращения с радиоактивными отходами.– СПб.:Деан, 2003. – 64 с.
30. НРБ-99/2009. СанПиН 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности. Санитарные правила и нормативы. – М.: Центр санитарно-эпидемиологического нормирования, гигиенической сертификации и экспертизы Минздрава России, 2009. – 116 с.
31. СП 2.6.1.2612-10. Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010). – М.:Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2010. – 83 с.
32. Бржозовский Б.М., Мартынов В.В., Смагулов С.Г., Акимов Р.Г. Актуальные проблемы современной экологии. Радиация и радиационная безопасность: Аналитические материалы./Б.М. Бржозовский, В.В. Мартынов, С.Г. Смагулов, Р.Г. Акимов. – Саратов: Изд. Саратов. гос. техн. ун-та, 2000. – 48 с.
33. Крышев И.И., Рязанцев Е.П. Экологическая безопасность ядерно-энергетического комплекса России./И.И. Крышев, Е.П. Рязанцев. – М.: ИздАТ, 2000. – 384 с.
34. Сапожников Ю.А., Алиев Р.А., Калмыков С.Н. Радиоактивность окружающей среды. Теория и практика./Ю.А. Сапожников, Р.А. Алиев, С.Н. Калмыков – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. – 286 с.
35. Мясоедов Б.Ф. Радиоактивное загрязнение окружающей среды и возможности современной радиохимии в области мониторинга./Б.Ф. Мясоедов // *Вопросы радиационной безопасности.* – 1997. – №1. – С. 4-15.

36. Рыбальченко А.И., Пименов М.К., Костин П.П., Балуква В.Д., Носухин А.В., Микерин Е.И., Егоров Н.Н., Каймин Е.П., Косарева И.М., Курочкин В.М. Глубинное захоронение жидких радиоактивных отходов./А.И. Рыбальченко, М.К. Пименов и др. – М.: Атомиздат, 1994. – 256 с.
37. Ершов Б.Г., Косарева И.М. Новые подходы к захоронению радиоактивных отходов подземные горизонты / Шестая Российская конф. по радиохимии. «Радиохимия 2009». тез. докл. (М., 2009) С. 241.
38. Ананьев А.В., Косарева И.М., Савушкина М.К., Выгловская О.Е., Поляков Е.И., Ревенко Ю.А., Гаврилов П.И., Бондин В.В. Обоснование способа удаления в глубинное пласт-хранилище отработавших органических отходов ФГУП «ГХК» / Шестая Российская конф. по радиохимии. «Радиохимия 2009». тез. докл. (М., 2009) С. 288.
39. Назаренко В.Н., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах./В.Н. Назаренко, В.П. Антонович, Е.М. Невская. М.: Атомиздат, 1979. – 192 с.
40. Хоникевич А.А. Очистка радиоактивно-загрязнённых вод лабораторий и исследовательских ядерных реакторов./А.А. Хоникевич М.: Энергоатомиздат, 1974. – 312 с.
41. Actinide nanoparticle research [Электронный ресурс] / eds. S. N. Kalmykov, M. A. Denecke. - Electronic text data. - Berlin ; Heidelberg : Springer, 2011. – ISBN 978-3-642-11432-8. – P. 437
42. Кузнецов Ю.В., Щербинский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений./Ю.В. Кузнецов, В.Н. Щербинский, А.Г. Трусов. – М.: Атомиздат, 1974. – 366 с.
43. Захарова Е.В., Каймин Е.П., Родыгина Н.И., Волкова А.Г., Зубков А.А., Власова И.Э. Закономерности поведения радионуклидов в пластах-коллекторах полигона подземного захоронения жидких РАО «СХК» / Шестая Российская конф. по радиохимии. «Радиохимия 2009». тез. докл. (М., 2009) С. 206.
44. Лавринович Е.А., Ткачев В.В., Могилевский А.Н., Фабелинский Ю.И., Новиков А.П. Формы нахождения нептуния в грунтовых водах карачаевского ореола загрязнения / Шестая Российская конф. по радиохимии. «Радиохимия 2009». тез. докл. (М., 2009). С. 326.
45. Плутоний. Фундаментальные проблемы./Пер. с англ. Под ред. Надыкто Б.А., Тимофеевой Л.Ф. – Саров.: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. – 495 с.

46. Громов Б.В., Савельева В.И., Шевченко В.Б. Химическая технология облучённого ядерного топлива./Б.В. Громов, В.И. Савельева, В.Б. Шевченко. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 353 с.
47. Несмеянов А.Н. Радиохимия./А.Н. Несмеянов. – М.: Химия, 1983. – 353 с.
48. Вдовенко В.М. Современная радиохимия./В.М. Вдовенко. – М.: Атомиздат, 1969. – 542 с.
49. Reilly Sean D., Neu Mary P. Pu(VI) Hydrolysis: Further evidence for dimeric plutonyl hydroxide and contrasts with U(VI) chemistry./Sean D. Reilly, Mary P. Neu. // *Inorg. Chem.* – 2006. – V.45. – Is.4. – P.1839-1846.
50. Piron E., Domard A. Interaction between chitosan and uranyl ions. Part 1. Role of physicochemical parameters./E. Piron, A. Domard. // *Int. J. of Biol. Macromol.* – 1997. – V.21. – P.327-335.
51. Choppin G.R. Aspects of nuclear waste disposal of use in teaching basic chemistry./G.R. Choppin. // *J.Chem.Edu.* – 1994. – V.71. – Is. 10. – P.826-829.
52. Ho C. H., Doen D.C. The sorption of uranyl species on a hematite sol./ C.H. Ho, D.C. Doen. // *Can. J. Chem.* – 1985. – V. 63. – P. 1100-1104.
53. Clark D.L., Hobart D.E., Neu M.P. Actinides carbonate complexes and their importance in actinide environmental chemistry./D.L. Clark, D.E. Hobart, M.P.Neu // *Chem. Rev.* – 1995. – V.95. – P.25-48.
54. Плутоний. Химия актиноидов и трансактиноидных элементов. Глава 7. / Пер. с англ. Под ред. Надыкто Б.А., Тимофеевой Л.Ф. – Саров.: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2010. – 526 с.
55. Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. Ч.3./Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1969. – 592 с.
56. Координационная химия редкоземельных элементов. / Под ред. Спицина В.И., Мартыненко Л.И. – М.: Московский университет, 1979. – 251 с.
57. Wang Y., Fan Q., Li P., Zheng X, Xu J., Jin Y., Wu W. The sorption of Eu(III) on calcareous soil: effects of pH, ionic strength, temperature, foreign ions and humic acid [Электронный ресурс] // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 2011. DOI 10/1007.s10967 – 0809 – 9.
58. Mun Ja Kang and Pil Soo Hahn. Adsorption behavior of aqueous europium on kaolinite under various disposal conditions./Mun Ja Kang and Pil Soo Hahn // *Korean J. Chem. Eng.* – 2004. – V.21. – Is. 2. – P.419-424.
59. Москвин А.И. Координационная химия актиноидов./А.И. Москвин. – М.: Атомиздат, 1975. – 288 с.

60. Гельман А.Д., Москвин А.И., Зайцев Л.М., Мефодьева М.П. Комплексные соединения трансурановых соединений./А.Д. Гельман, А.И. Москвин, Л.М. Зайцев, М.П. Мефодьева. – М.: Академия наук СССР, 1961. – 223 с.
61. Vercouter T., Vitorge P., Amtrkraz B., Moulin C. Stoichiometries and thermodynamic stabilities for aqueous sulfate complexes of U(VI)/T. Vercouter, P. Vitorge, B. Amtrkraz, C. Moulin // *Inorg. Chem.* – 2008. – Is. 47. – P. 2180-2189.
62. Meinrath G. Coordination of Uranyl (VI) carbonate species in aqueous solutions./G. Meinrath. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* – 1996. – V.211. – Is. 2. – P. 349-362.
63. Егоров Е.В., Макарова С.Б. Ионный обмен радиохимии./ Е.В. Егоров, С.Б. Макарова – М.: Атомиздат, 1971. – 408 с.
64. Поляков Е.В. Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов в водных растворах. : автореф. дис. ... докт. хим. наук : 02.00.04 / Поляков Евгений Валентинович. – Екатеринбург, 2004. – 42 с.
65. Громов В.В., Спицын В.И. Искусственные радионуклиды в морской воде./В.В.Громов, В.И. Спицын. – М.: Атомиздат, 1975. – 221 с.
66. Моисеев А.А., Рамзаев П.В. Цезий – 137 в биосфере./А.А Моисеев, П.В. Рамзаев. – М.: Атомиздат, 1975. – 181 с.
67. Авраменко В.А., Железнов В.В., Каплун Е.В., Сокольницкая Т.А., Южкам А.А. Сорбционное извлечение стронция из морской воды./В.А. Авраменко, В.В. Железнов и др. // *Радиохимия.* – 2001. – Т. 43. – № 4. – С. 381- 384.
68. Громов В.В., Москвин А.И., Сапожников Ю.А. Техногенная радиоактивность Мирового океана./В.В. Громов, А.И. Москвин, Ю.А. Сапожников. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 272 с.
69. Кузнецов Ю.В., Легин В.К., Шишлов А.Е., Степанов А.В., Савицкий Ю.В., Струков В.Н. Изучение поведение $^{239,240}\text{Pu}$ и ^{137}Cs в системе река Енисей – Карское море./Ю.В. Кузнецов, В.К. Легин и др. // *Радиохимия.* – 1999. – Т.41. – № 2. – С. 181 - 186.
70. Поляков Е.В., Ильвес Г.Н., Егоров Ю.В. Сорбционное поведение микроколичеств стронция в водно-карбонатных растворах./Поляков Е.В., Ильвес Г.Н., Егоров Ю.В. // *Радиохимия.* – 1997. – Т. 39. – № 6. – С. 544-547.
71. Савченко А.В. Физико-химическое моделирование поведения микроэлементов на некоторых геохимических барьерах: автореф. дис. ... к. х. н.: 03.00.16 / Савченко Алексей Владимирович – Владивосток., 2007. – 26 с.
72. Гелис В.М., Чувелева Э.А., Маслова Г.Б., Фирсова Л.А., Милютин В.В., Харитонов О.В., Кудрявцева С.П., Козлитин Е.А. Современные сорбционно-хроматографические

- методы извлечения и разделения радионуклидов. /В.М. Гелис, Э.А. Чувелева и др. – в кн.: Современные проблемы физической химии. – М.: Граница, 2005. – С.633-650.
73. Тарковская И.А., Антонова Л.С., Гоба В.Е., Ставицкая С.С., Томашевская А.Н., Швед Д.И. Сорбционное извлечение радионуклидов из природных вод и технологических растворов./И.А. Тарковская, Л.С. Антонова и др. // Ж. прикл. химии. – 1995. – Т. 68. – № 4. – С. 624-629.
74. Мясоедова Г.В. Сорбционное концентрирование и разделение радионуклидов с использованием комплексообразующих сорбентов./Г.В. Мясоедова. // Рос. Хим. Ж. – 2005. – Т. 49. – №2. – С.72-75.
75. Koulouris G., Slowikowski B., Pilviö R., Bostrom T., Bickel M. Pre-concentration of actinoids from waters: a comparison of various sorbents./G. Koulouris, B. Slowikowski et al. // Appl. Radiat. Isot. – 2000. – V. 53. – Is. 1-2. – P. 279-287.
76. Rao T. Prasada, Metilda P., Gladis J. Mary./ Preconcentration techniques for uranium(VI) and thorium(IV) prior to analytical determination—an overview./T. Prasada Rao, P. Metilda, J. Mary Gladis. // Talanta. – 2006. – V. 68. – P.1047-1064.
77. Barton Catherine S., Stewart Douglas I., Morris Katherine, Bryant David E. Performance of three resin-based materials for treating uranium-contaminated groundwater within a PRB./Catherine S. Barton et al. // J.Hazard. Materials. – 2004. – V. 116. – Is. 3. – P. 191-204.
78. Раков Э.Г., Хаустов С.В. Процессы и аппараты производств радиоактивных и редких металлов./Э.Г. Раков, С.В. Хаустов. – М.: Metallurgy, 1993. – 384 с.
79. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Свойства и применение в неорганической химии./М. Мархол. М.: Мир, 1985. - 545 с.
80. Жерин И.И., Амелина Г.Н. Основы радиохимии, методы выделения и разделения радиоактивных веществ./И.И. Жерин, Г.Н. Амелина. Томск: Томский политех. университет, 2009. – 196 с.
81. Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана./Н.С. Тураев, И.И. Жерин. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 2005. – 407 с.
82. Рычков В.Н., Норкина Л.В. Сорбция урана катионообменниками и полиамфолитами из азотнокислых растворов./В.Н. Рычков, Л.В. Норкина. // Радиохимия. – 2007. – Т. 49. – № 5. – С. 442-444.
83. Мясоедов Б.Ф. Методы разделения и концентрирования в решении актуальных проблем радиохимии./Б.Ф. Мясоедов. // Рос. Хим. Ж. – 2005. – Т. XLIX. – №2. – С. 64-67.
84. Кац Дж., Сиборг Г., Морс Л. Химия актиноидов./Дж. Кац, Г. Сиборг, Л. М. Морс: Мир, 1991. – Т. 1. – 523 с.

85. Чернавская Н.Б. Сорбция стронция на клиноптилолите и гейландите./Н.Б. Чернавская. // Радиохимия. 1985. – Т. 25. – № 5. – С. 37-40.
86. Койвула Р., Лехто Ю. Ионный обмен радионуклидов на природных и модифицированных слюдяных минералах./ Р. Койвула, Ю. Лехто. // Радиохимия. – 1998. – Т. 40. – № 6. – С. 488 - 491.
87. Стрелко В.В., Марданенко В.К., Яценко В.В., Патриляк Н.М. Сорбция ионов цезия и стронция вермикулитом в нативной форме и модифицированным ферроцианидом меди $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$./В.В. Стрелко, В.К. Марданенко и др. // Ж. прикл. химии. – 1998. – Т.71 – №10. – С. 1642 - 1645.
88. Shih-chin T., Shoung O., Chun-Nan H. Sorption and diffusion behavior of Cs and Sr on Jih-Hsing bentonite./T. Shih-chin, O. Shoung, H. Chun-Nan //Appl. Radiat. Isotop. – 2001. – V. 54. – Is.2. – P. 209-215.
89. Жданов С.П., Шубаева М.А., Андреева Н.Р. Ионообменная сорбция стронция цеолитами разных структурных типов./С.П. Жданов, М.А. Шубаева, Н.Р. Андреева. // Известия Академии Наук СССР, сер. хим. – 1988. – Т.10. – С. 2208 - 2212.
90. Akyıl S., Aslani M. A. A., Eral M., Sorption Characteristics of uranium onto composite ion exchangers./S. Akyıl, M.A.A. Aslani, M. Eral. // Journal of Radioanal. and Nucl. Chem. – 2003. – V.256. – Is. 1. – p. 45-51.
91. Брэк Д. Цеолитовые молекулярные сита./Д. Брэк. М.: Мир, 1976. – 782 с.
92. Shabana E.I., El-Dessouky M.J. Sorption of cesium and strontium ions on hydrous titanium dioxide from chloride medium./E.I.Shabana, M.J. El-Dessouky. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2002. – V. 253. – Is. 2. – P.281-284.
93. Кузнецов В.А., Генералова В.А. Исследование сорбционных свойств гидроксидов железа, марганца, титана, алюминия и кремния по отношению к ^{90}Sr и ^{137}Cs ./В.А. Кузнецов, В.А. Генералова. // Радиохимия. – 2000. – Т.42. – №2. – С. 154 - 157.
94. Мясоедова Г.В., Никашина В.А. Сорбционные материалы для извлечения радионуклидов из водных сред./ Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина // Рос. хим. ж. – 2006. – Т. 50. – №5. – С. 55-62.
95. Прокофьев Н.Н., Ворошилов Ю.А., Землина Н.П., Логунов М.В. Изучение сорбента ИСМ-S и испытания на его основе сорбционной технологии очистки воды водоема-накопителя ПО «Маяк» от ^{90}Sr // Третья Российская конф. по радиохимии. «Радиохимия 2000». тез. докл. (СПб., 2000). С. 224 - 225.
96. Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Прокофьев Н.Н., Землина Н.П. Изучение сорбента ИСМ-S и испытания основанной на нем сорбционной технологии очистки воды водоема-

- накопителя ПО «Маяк» от Sr-90./Ю.А. Ворошилов, М.В. Логунов и др. // Радиохимия. – 2003. – Т. 45. – № 1. – С. 62 - 65.
97. Тругнева Е., Лурье Е., Леонтьева Г.В. Сорбционный метод очистки воды от радиоактивного стронция. // 3я обл. студенческая конф. «Экология: проблемы и пути решения». тез. докл. (1995) С. 53.
98. Леонтьева Г.В. Синтез сорбента селективного к стронцию, и новые возможности по очистке воды от радионуклидов стронция. // В кн.: «Химические проблемы защиты окружающей среды» – Пермь: Изд-во ПГТУ, 1996. – С. 34 - 37.
99. Леонтьева Г.В., Бахирева О.И., Вольхин В.В. Сравнительная оценка методов испытания сорбентов для радионуклидов стронция./Г.В. Леонтьева, О.И. Бахирева, В.В. Вольхин // В кн.: «Химические проблемы защиты окружающей среды» – Пермь: Изд-во ПГТУ, 1996. С. 38 - 42.
100. Леонтьева Г.В. Структурная модификация оксидов марганца (III,IV) при синтезе сорбентов, селективных к стронцию./Леонтьева Г.В. // ЖПХ – 1997. – Т. 70. – № 10 – С. 1615 - 1619.
101. Mishra S.P., Tiwary D. Ion-exchangers in radioactive waste management 8. Radiotracer studies on adsorption of strontium ions on hydrous manganese oxide./S.P. Mishra, D. Tiwary // Radiochim. acta. – 1995. – V. 69. – Is. 2. – P.121-126.
102. Almazan-Torres M.G., Finck N., Drot R., Mercier-Bion F., Simoni E., Charbonnel M.C. Temperature effects on the interaction mechanisms between uranyl or europium ion and phosphate compounds // 11th Intern. Conf. on the Chemistry and Migration Behavior of Actinides and Fission Products in the Geosphere "MIGRATION'07". (Munche, Germany, 2007). P. 163.
103. Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. Химия ферроцианидов./И.В.Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов. М.: Наука, 1971. – с. 320.
104. Милютин В.В. Физико-химические методы извлечения радионуклидов из жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности : дис. ... д. х. н.: 02.00.14 / Милютин Виталий Витальевич – М., 2008. – 227 с.
105. Милютин В.В., Гелис В.М., Леонов Н.Б. Исследование кинетики сорбции радионуклидов цезия и стронция сорбентами различных классов./В.В. Милютин, В.М. Гелис, Н.Б. Леонов // Радиохимия. – 1998. – Т.40. – №5. – С. 418 - 420.
106. Kamenik J., Sebesta F. Comparison of some commercial and laboratory prepared Caesium ion-exchangers /J. Kamenik, F. Sebesta. // Czechoslovak Journal of Physics. – 2003. – V.53. – Suppl. A. – P.A571-A576.

107. Боровинский В.А., Лызлова Е.В., Рамазанов Л.М. . Изучение сорбции урана на неорганическом катионите – фосфате циркония./В.А. Боровинский, Е.В. Лызлова, Л.М. Рамазанов // Радиохимия. – 2001. – Т.43. – № 1. – С. 77-79.
108. Todd T.A., Mann N.R., Tranter T.J., Sebesta F., John J., Motll A.J. Cesium sorption from concentrated acidic tank wastes using ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile composite sorbents./T.A.Todd, N.R. Mann, et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 2002. – V. 254. – Is. 1. – P.47-52.
109. Das D.K., Pathak P. N., Kumar S., Manchanda V.K. Sorption behavior of Am³⁺ on suspended pyrite./D.K. Das, P.N. Pathak et. al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. –2009. – 281. – Is.3. – P.449-455.
110. Медведев В.П., Величко Б.А., Лихачева О.В. Оценка сорбционной способности фитосорбентов нового поколения по отношению к урану./В.П. Медведев, Б.А. Величко, О.В. Лихачева // Радиохимия. – 2003. – Т. 45. – № 6. – С. 549 - 552.
111. Авт. свид-во СССР № 1271266. 1985. – Карета В.И., Зайцев Б.А., Красавина Е.П., Мизина Л.В., Гривкова А.И.
112. Железнов В.В., Высоцкий В.Л. Применение углеродных волокнистых ферроцианидных сорбентов для выделения цезия и кобальта из больших объемов морской воды./В.В. Железнов, В.Л. Высоцкий // Атомная энергия. – 2002. – Т. 92. – № 6. – С. 460 - 466.
113. Авт. свид-во СССР № 1668298. 1989. – Зайцев Б.А., Гривкова А.И., Мизина Л.В., Красавина Е.П.
114. A study of the properties of hexacyanoferrate sorbents and their use for sorption of caesium and strontium: IAEA-TECDOC-947/Kareta V.I., Grivkova A.I., Artemova T.N., Mizina L.V., Krasavina E.P. – Vienna: IAEA, 1997. – P. 193 - 203.
115. Патент РФ № 2074768. 1997. – Гривкова А.И., Мизина Л.В., Артемова Т.Н., Карета В.И.
116. Михайлов О.В., Татаринцева Т.Б. Хемосорбция ионов d-элементов желатин-иммобилизованным Zn₂[Fe(CN)₆]/О.В. Михайлов, Т.Б. Татаринцева // ЖФХ – 2004. – Т.78. – № 1. – С. 75 - 78.
117. Михайлов О.В., Татаринцева Т.Б. Хемосорбция ионов Fe(III) желатин-иммобилизованными гексацианоферратами(II) типа M₂[Fe(CN)₆]/О.В. Михайлов, Т.Б. Татаринцева // ЖФХ. – 2004. – Т. 78. – № 2. – С. 340 - 343.
118. Нагорный О.В., Колышкин А.С., Вольхин В.В. Сорбция гексацианоферрат(II, III)-ионов гидроксидом никеля(II). О.В. Нагорный, А.С. Колышкин, В.В. Вольхин. // ЖПХ. – 2003. – Т. 76, – № 8. – С. 1277 - 1280.

119. Шарыгин М.М., Муромский А.Ю. Неорганический сорбент для ионоселективной очистки жидких радиоактивных отходов/М.М. Шарыгин, А.Ю. Муромский // Радиохимия. – 2004. – Т. 46. – № 2. – С. 171 - 175.
120. Способ получения композиционного сорбента ХЖ-90. пат. 2007211 Рос. Фед. –1994. – Милютин В.В., Пензин Р.А., Гелис В.М., Калинин Н.Ф.
121. Неорганический сферогранулированный композиционный сорбент на основе гидроксида циркония и способ его получения. пат. 2113024. Рос. Фед. – 1998. – Шарыгин Л.М., Моисеев В.Е., Муромский А.Ю.
122. Савкин А.Е., Дмитриев С.А., Лифанов Ф.А., Голобоков С.М. Возможность применения сорбционного метода для очистки жидких радиоактивных отходов АЭС./ А.Е. Савкин, С.А. Дмитриев. // Радиохимия. – 1999. – Т. 41, – № 2. – С. 172 - 176.
123. Кретков В.В., Нестеров Ю.В., Абдульманов И.Г., Гаврин А.И., Карасева В.Н. Модифицированные природные цеолиты и цеолитсодержащие композиты – эффективные сорбенты радионуклидов и других вредных веществ./В.В. Кретков, Ю.В. Нестеров // Экология и промышленность России. – 1997. – №10. – С. 4 - 6.
124. Yost Terry L., Fagan Bryan C., Allain Leonardo R., Barnes Craig E., Dai Sheng, Sepaniak Michael. Crown ether-doped sol-gel materials for strontium (II) separation./ L. Yost Terry, C. Fagan Bryan // J. Anal. Chem. – 2000. – V. 72. – Is. 21. – P. 5516 - 5519.
125. Sobolev I.A., Dmitriev S.A., Stefanovsky S.V., Kopyrin A.A., Pyavtman A.K., Keskinov V.A., Pleshkov M.A. Separation of cesium – 137 and strontium – 90 in multicomponent system by use of inorganic and polymer materials. / 13-th Radiochem. Conf. Marianske Lazne-Gachmov. Buoklet Abstr. (Praha, 19th-24th Apr., 1998) P.313.
126. Шишкин М.А., Вольхин В.В., Пан Л.С. Получение композиционных сорбентов на основе MnO_2 с полимерным связующим. / Тезисы докладов. конф. молодых ученых и студентов «Проблемы химии и экологии». (Пермь, 1999) С. 19 - 20.
127. Volesky B., Holan Z.R. Biosorption of heavy-metals./ B. Volesky, Z.R. Holan. // Biotechnol. Prog. – 1995. – V. 11. – P. 235-250.
128. Volesky B., Mayphillips H.A. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*./B. Volesky, H.A. Mayphillips. // Appl. Microbiol. Biotechnol – 1995 – V. 42. – P. 797-806.
129. Trujillo E.M., Jeffers T.H., Ferguson C., Stevenson H.Q., Mathematically modeling the removal of heavy metals from a waste-water using immobilized biomass./E.M. Trujillo, T.H. Jeffers. et al. // Environ. Sci. Technol. – 1991. – V. 25. – P. 1559-1589.

130. Guibal E., Roulph C., Le Clorec P. Uranium biosorption by a filamentous fungus *Mucor miehei* pH effect on mechanisms and performances of uptake/E. Guibal, C. Roulph, P. Le Clorec. // *Water Res.* – 1992. – V. 26. – P.1139 - 1145.
131. Феофилова Е.П., Марьин А.П., Терешина В.М. Сорбция ионов свинца *Aspergillus niger*. Влияние предварительной обработки./Е.П. Феофилова, А.П. Марьин, В.М. Терешина. // *Прикладная биохимия и микробиология.* – 1994. – Т.30. – Вып. 1. – С. 149-155.
132. Маркова М.Е., Урьяш В.Ф., Степанова Е.А., Груздева А.Е., Гришатов Н.В., Демарин В.Т., Туманова А.Н. Сорбция тяжелых металлов высшими грибами и хитином различного происхождения в опытах *in vitro*./М.Е. Маркова, В.Ф. Урьяш и др. // *Вестник Нижегородского университета им. Н.И.Лобачевского.* – 2008. – №6. – С.118-133.
133. Gerent C., Lee V.K.C., Clorec P. Le, McKay G. Application of Chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption-mechanisms and models review./C. Gerent, V.K.C. Lee. et al. // *Critical reviews in environmental science and technology.* – 2007. – V. 37. – P.41-127.
134. Tobin J.M., Cooper D.G., Neufeld R.J., Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. /J.M. Tobin, D.G. Cooper, R.J. Neufeld. // *Appl. Environ. Microbiol.* – 1984. – V.47. – P. 821-824.
135. Nagendra Rao C. R., Iyengar L., Venkobachar C. Sorption of copper (II) from aqueous phase by waste biomass/ C. R. Nagendra Rao, Iyengar Leela, C. Venkobachar // *J. Environ. Eng. Div. Proc. Am. Soc Civil Eng.* – 1993. – V. 119. – Is.3. – P.369 - 377.
136. Tsezos M., Volesky B. Biosorption of uranium and thorium./M. Tsezos, B. Volesky. // *Biotechnology and bioengineering.* – 1981. – V. 23. – P. 583-604.
137. Tsezos M., Volesky B. The mechanism of uranium biosorption by *Rhizopus arrhizus*./M. Tsezos, B. Volesky. // *Biotechnology and bioengineering.* – 1982. – V. 24. – P. 385-401.
138. Tsezos M. The role of chitin in uranium adsorption by *R. arrhizus*./M. Tsezos. // *Biotechnology and bioengineering.* – 1983. – V. 25. – P. 2025-2040.
139. Galun M., Keller P., Malki D. Recovery of uranium (VI) from solution using precultured *Penicillium* biomass./M. Galun, P. Keller, D. Malki // *Water, Air and Soil Pollution.* – 1983. – V. 20. – P. 221-232.
140. Galun M., Keller P., Malki D. Removal of uranium (VI) from solution by fungal biomass: inhibition by iron./M. Galun, P. Keller, D. Malki // *Water, Air and Soil Pollution.* – 1984. – V. 21. – P. 411-414.
141. Genc O., Yalcinkaya Y., Buyuktuncel E., Denizli A., Arica M.Y., Bektas S. Uranium recovery by immobilized and dried powdered biomass: characterization and comparison./O. Genc, Y. Yalcinkaya et. al. // *Int.J. Miner. Process.* – 2003. – V. 68. – P. 93-107.

142. Pang Cui, Liu-Hai, Cao Xiao Hong, Li Min, Huang Gou Lin, Hua Rong, Wang Cai-ia, Liu Ya-Ting, An Xiao-Fu. Biosorption of uranium (VI) from aqueous solution by dead fungal biomass of *Penicillium citrium*./Pang Cui, Liu-Hai. et. al. // Chem. Eng. J. – 2011. – V. 170. – Is.1. – P. 1-6.
143. Plonski B.A., Luong G.H.V., Brown E.J. Arsenic sorption by Chitosan and Chitin deacetylase production by *Mucor rouxii*./B.A. Plonski, G.H.V. Luong, E.J. Brown // Biorecovery. – 1990. – V. 1. – Is.4. – P. 239-254.
144. Tripathi S.C., Kannan R., Dhama P.S., Naik P.W., Munshi S.K., Dey P.K., Salvi N.A., Chattopadhyay S. Modified *Rhizopus arrhizus* for sorption of ^{241}Am and other radionuclides./S.C. Tripathi, R. Kannan. // J. Radioanal. and Nucl. Chem. – 2011. – 287. – V.287. – Is.3. – P. 691-695/
145. Muzzarelli R.A.A., Tanfani F., Scarpini G. Chelating, film forming and coagulating ability of the chitosan-glucan complex from *Aspergillus niger* industrial wastes./R.A.A. Muzzarelli, F. Tanfani, G. Scarpini // Biotechnology and bioengineering. – 1980. – V. 22. – P. 885-896.
146. Skorik Y.A., Pestov A.V., Yatluk Y.G. Evaluation of various chitin-glucan derivatives from *Aspergillus niger* as transition metal adsorbents./Y.A. Skorik, A.V. Pestov, Y.G. Yatluk. // Bioresource Technology. – 2010. – V.101. – P. 1769-1775.
147. Muzzarelli R. Potential of chitin/chitosan-bearing materials for uranium recovery: an interdisciplinary review./R. Muzzarelli // Carbohydrate Polymers. – 2011. – V.84. – P. 54-63.
148. Hu K.J., Hu J.L., Ho K.P., Yeung K.W. Screening of fungi for chitosan producers, and cooper adsorption capacity of fungal chitosan and chitosanaceous materials./K.J. Hu, J.L. Hu et al. // Carbohydrate Polymers. – 2004. – V. 58. – P. 45-52.
149. Нудьга Л.А., Петрова В. А., Ганичева С.И., Баклагина Ю.Г., Петропавловский Г.А. Карбоксиметилирование хитин-глюкановых комплексов грибного происхождения и сорбционные свойства продуктов./Л.А. Нудьга, В. А. Петрова и др. // ЖПХ. – 2000. – Т. 73. – №.2. – С.297-301.
150. Hirano S. Chitin biotechnology applications./S. Hirano. // Biotechnology Annual Review. – 1996. - V. 2. – P. 237-258.
151. Yakubu N.A., Dudeney A.W.L. Immobilization of ions by bio-sorption : Biosorption of uranium with *Aspergillus niger*./ N.A. Yakubu, A.W.L. Dudeney. Editors Eccles H., Hunt S.– Chichester.(England): Ellis Horwood, – 1986. – P.201-218.
152. Feofilova E. P., Marin A. P., Tereshina V.M., Nemsev D.M., Kozlov V.R. // Role of components of cell walls in metal uptake by *Aspergillus niger*./E. P.Feofilova, A. P. Marin et al. // Resources and Environmental Biotechnology. – 2000. – V.3. – P.61-69.

153. Tereshina V.M., Marin A.P., Koseakov V.N., Kozlov V.P., Feofilova E.P. Different metal sorption capacities of cell wall polysaccharides of *Aspergillus niger*./V.M.Tereshina, A.P. Marin et al. // *Appl. Biochem. and Microbiol.* – 1999. – V.35. – P. 389-392.
154. Ильин В.А., Градова Н.Б., Мокеев А.Н. Сорбционная способность целлюлолитических грибов к радионуклидам./Ильин В.А., Градова Н.Б., Мокеев А.Н. // *Атомная энергия.* – 1997. – Т. 83. – Вып. 5. – С. 375 - 380.
155. Kosykov V.N., Yakovlev N.G., Gorovoj L.F. Utilisation of chitin-chitosan biosorbents for environmental deactivation and radioactive waste management./V.N. Kosykov, N.G. Yakovlev, L.F. Gorovoj // *Biotechnology for Waste Management and Site Restoration.* – Kluwer Academic Publishers, 1997. – P. 119-131.
156. Adsorption means for radionuclides. пат. 1062668 EU B1, Int Cl.⁷: G21F 9/12. 2002. – Gorowoj L.F., Kosyakow V.N.
157. Рыбалка В.Б., Горовой Л.Ф., Косяков В.Н., Сенюк О.Ф. Возможности хитиновых биосорбентов в решении технологических проблем очистки жидких радиоактивных отходов./В.Б. Рыбалка, Л.Ф. Горовой и др. // *Наукові праці.* – 2009. – Т. 116. – Вып. 103. – С. 101-107.
158. Рыбалка В.Б., Сенюк О.Ф., Горовой Л.Ф. Хитинсодержащие материалы в качестве сорбентов радиоактивного йода из воздушно-газовых смесей./ В.Б. Рыбалка, О.Ф. Сенюк, Л.Ф. Горовой : *Мат. конф. «Проблеми безпеки атомних електростанцій і Чорнобиля.»* – (2009 г.) – Вып 12. – 163-172 с.
159. Vrotoch L., Pipiska M., Hornik M., Augustin J., Lesny J. Sorption of cesium from wather solutions of potassium nicel hexacyanoferratemodified *Agaricus bisporus* mushroom biomass./L. Vrotoch, M. Pipiska et al. // *J. Radioanal. and Nucl. Chem.* – 2011. –V. 287. – Is.3. – P. 853-862.
160. Domand A. pH and CD measurements on fully deacetylatated chitosan: application to copper (II)-polimer interactions./A. Domand // *Int. J. Biol. Macromol.* – 1987. – V. 9. – Is.2. – P. 98-104.
161. Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S. Comparative adsorption of metal and dye on flake- and bead-types of chitosans prepared from fishery wasters./F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang. // *J. Hazard. Mater.* – 2000. – V.73. – P. 63-75.
162. Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes and metal ions on chitosan. / F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang. // *Water Res.* – 2001. – V.35. – P. 613-618.
163. McKay G., Blair Y.S., Findon F. Equilibrium studies for the sorption of metal-ions onto chitosan. / G. McKay, Y.S. Blair, F. Findon // *Indian J. Chem. A.* – 1989. – V. 28. – P.-356-360.

164. Juang R.S., Wu F.C., Tseng R.L. Solution adsorption and enzyme immobilization on chitosan beads prepared from shrimp shell wastes./ R.S. Juang, F.C. Wu, R.L. Tseng // *Bioresource Technol.* – 2001. – V.187. – P.187-193.
165. Juang R.S., Shao H.J. A simplified equilibrium model for sorption of heavy metal ions from aqueous solutions on chitosan. / Juang R.S., Shao H.J.// *Water Res.* – 2002. – V. 36. – Is.12. – P. 2999-3008.
166. Steenkamp G.C., Keizer K., Neomagus H., Krieg H.M. Copper (II) removal from polluted water with alumina/chitosan composite membranes. / Steenkamp G.C., Keizer K. et al. // *J Membr. Sci.* – 2002. – V.197. – Is.1-2. – P. 147-156.
167. Ng. J.C.Y., Cheung W.H., McKay G. Equilibrium studies of the sorption of Cu (II) ions onto chitosan. / Ng. J.C.Y., Cheung W.H., McKay G. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2002. – V.255. – P.64-74.
168. Chu K.H. Removal of copper from aqueous solution by chitosan in prawn shell: adsorption equilibrium and kinetics. / Chu K.H. // *J. Hazard. Mater.* – 2002. – V. 90. – P. 77-95.
169. Wan Ngah W.S., Endud C.S., Mayanab R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads./ Wan Ngah W.S., Endud C.S., Mayanab R. // *Reactive and Functional Polym.* – 2002. – V.50. – P. 181-190.
170. Shengling S., Wang Q., Wang A. Adsorption properties of Cu (II) ions N-succinyl-chitosan and crosslinked N succinyl-chitosan template resin. / Shengling S., Wang Q., Wang A. // *Biochem. Eng. J.* – 2007. – V.36. – P. 131-138.
171. Liu X., Cheng Z., Ma W. Removal of copper by modified chitosan adsorptive membrane. / Liu X., Cheng Z., Ma W. // *Front. Chem. Eng. China.* – 2009. – V.3. – Is.1. – P.102-106.
172. Fan Z., Binyn Y., Zhengrong Y., Ting W., Xian W., Zangbin L., Changsheng Z. Preparation of porous chitosan gel beads for copper (II) ions adsorption. / Fan Z., Binyn Y., Zhengrong Y., et al. // *J. Hazard. Mater.* – 2007. – V. 147. – Is.1-2. – P. 67-73.
173. Wan Nghan W.S., Isa I.M. Comparison study of copper ion adsorption on chitosan, Dowex A-1 and Zerolit 225. / Wan Nghan W.S., Isa I.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1998. – V. 67. – Is.6. – P. 1067-1070.
174. Ö Genç, L Soysal, G Bayramoğlu, M.Y Arica, S Bektaş. Procion green H-4G immobilized poly(hydroxyethylmethacrylate/chitosan) composite membranes for heavy metal removal. Ö Genç, L Soysal, G Bayramoğlu et al. // *J. Hazard. Mater.* – 2003. – V. 97. – Is.1-3. – P. 111-125.
175. Arrascue M.L., Garcia H.M., Horna O., Guibal E. Gold sorption on chitosan derivatives // *Hydrometallurgy.* – 2003. – V.71. – Is.1-2. – P. 191-200.

176. Wang H., Bao C., Li F., Kong X., Xu J. Preparation and application of 4-amino-4'-nitroazobenzene modified chitosan as a selective adsorbent for the determination of Au(III) and Pd(II). / Wang H., Bao C., Li F. // *Microchim Acta.* – 2010. – V.168. – P. 99-105.
177. Niu H., Volesky B. Characteristics of anionic metal species biosorption with waste crab shells. / Niu H., Volesky B. // *Hydrometallurgy.* – 2003. – V. 71. – P. 209-215.
178. Guibal E., Ruiz M., Vincent T., Sastre A., Navarro-Mendoza R. Platinum and palladium sorption on chitosan derivatives. / Guibal E., Ruiz M., Vincent T. // *Sep. Sci Technol.* – 2001. – V.36. – Is.5-6. – P. 1017-1040.
179. Guibal E., Von Offenber Sweeney N., Vincent T., Tobin J.M. Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption. / Guibal E., Von Offenber Sweeney N., Vincent T. et al. // *Reactive and Functional Polim.* – 2002. – V. 50. – Is.2. – P.149-163.
180. Guibal E., Milot C., Roussy J. Molybdate sorption by cross-linked chitosan beads: Dynamic studies./ Guibal E., Milot C., Roussy J. // *Water Environ. Res.* – 1999. – V.71. – Is.1. – P. 10-17.
181. Guibal E., Milot C., Tobin J.M. Metal-anion sorption by chitisan beads: equilibrium and kinetic studies. / Guibal E., Milot C., Tobin J.M. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1998. – V. 37. – P. 1454-1463.
182. Chassary P., Vincent T., Guibal E. Metal anion sorption on chitosan and derivative materials a strategy for polimer modification and optimum use. / Chassary P., Vincent T., Guibal E. // *Reactive and Functional Polim.* – 2004. – V. 60. – P.137-149.
183. Muzzarelli R.A.A., Roccehetti R., Marangio G. Separation of zirconium, niobium, cerium and ruthenium on chitin and chitosan columns for the determination cesium in nuclear fuel solutions. / Muzzarelli R.A.A., Roccehetti R., Marangio G. // *J. Radioanal. Chem.* – 1972. – V.10. – P. 17-25.
184. Piron E., Domard A. Interaction between chitosan and uranyl ions. Part 2. Mechanism of interaction. / Piron E., Domard A. // *Int. J. Biol. Macromol.* – 1998. – V. 22. – P.33 - 40.
185. Piron E, Accominotti M, Domard A. Interaction between chitosan and uranyl ions. Role of physical and physicochemical parameters on the kinetics of sorption. / Piron E, Accominotti M, Domard A. // *Langmuir.* – 1997. – V.13. – P.1653 - 1658.
186. Park J.Y., Batchelor B. Prediction of chemical speciation in stabilized solidified wastes using chemical equilibrium model Part I. Chemical representation of cementitious binders. / Park J.Y., Batchelor B. // *Cem. Concr. Res.* – 1999. – V.29. – Is.3. – P.361-368.
187. Gerente C., Andres Y., Le Cloirec P. Uranium removal onto chitosan: competition with organic substances // *Environ. Technol.* – 1999. – V.20. – Is.5. – P.515-521.

188. Muzzarelli R.A.A., Rochetti R. Enhanced capacity of chitosan for transition-metal ions in sulphate-sulphuric acid solutions. / Muzzarelli R.A.A., Rochetti R. // *Talanta*. – 1974. – V.21. – Is.11. – P. 1137-1143.
189. Matani T., Nakajima C., Sungkono I.E., Ishi H.J. Effects of ionic strength on the adsorption of heavy metals by swollen chitosan beads. / Matani T., Nakajima C., Sungkono I.E., et al. // *J. Env. Sci. Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology*. – 1995. – V.30. – Is.3. – P. 669-674.
190. Ершов Б.Г., Быков Г.Л., Селивёрстов А.Ф. Биосорбент на основе хитинсодержащего сырья и перспективы его использования для переработки технологических растворов содержащих уран, и очистки водных стоков. / Ершов Б.Г., Быков Г.Л., Селивёрстов А.Ф. // *Технический прогресс в атомной промышленности. Серия: Горно-металлургическое производство*. – 1990. – Вып.6. – С.7-10.
191. Селиверстов А.Ф. Сорбция хитином, хитозаном и хитинсодержащими материалами радиоактивных элементов из водных растворов : дис. ...к. х. н.: 02.00.14 / Селиверстов Александр Федорович – М., 2004. – 111 с.
192. Wang J.-S., Bao Z.-l., Chen Si.-g, Yang J.-h. Removal of uranium from aqueous solution by chitosan and ferrous ions. / Wang J.-S., Bao Z.-l., Chen Si.-g. // *J. Eng. Gas Turbines and Power*. – 2011. – V. 133. – Is.8. – P.084502.
193. Ершов Б.Г., Селивёрстов А.Ф., Тананаев И.Г. Сорбция трансурановых элементов из щелочных растворов хитинсодержащими материалами./ Ершов Б.Г., Селивёрстов А.Ф., Тананаев И.Г. // *Вторая Российская конф. по радиохимии. тез. докл., (Дмитровград, 1997)*. С. 231.
194. Ершов Б.Г., Селивёрстов А.Ф., Тананаев И.Г. Сорбция плутония и нептуния хитинсодержащими материалами из растворов с высоким содержанием щелочи. / Ершов Б.Г., Селивёрстов А.Ф., Тананаев И.Г. // *Мат. пятой конф. «Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана».* (М., ВНИРО, 1999 г.) - 252-253 с.
195. Ершов Б.Г., Быков Г.Л., Селивёрстов А.Ф. Сорбция трансурановых элементов хитином и хитинсодержащим материалом из водных растворов. / Ершов Б.Г., Быков Г.Л., Селивёрстов А.Ф. // *Радиохимия*. – 1992. – Т.34. – №6. – С.64-69.
196. Piron E., Domard A. Interactions between chitosan and α emitters: ^{238}Pu and ^{241}Am . / Piron E., Domard A. // *Int. J. Biolog. Macromol.* – 1998. – V. 23. – P. 121-125.
197. Ozaki T., Kimura T., Yoshida Z., Francis A. J. Characterization of Eu (III) adsorbed onto chitin and chitosan by time resolved laser-induced fluorescence spectroscopy. / Ozaki T., Kimura T., Yoshida Z. et al. // *Chem. Lett.* – 2003. – V. 32. – Is.7. – P. 560-561.

198. Piron E., Domard A. Formation of ternary complex between chitosan and ion pairs of strontium carbonate. / Piron E., Domard A. // *Int. J. Biol. Macromol.* – 1998. – V. 23. – P.113-120.
199. Земскова Л.А., Войт А.В., Шевелева И.В., Миронова Л.Н. Сорбционные свойства хитозан-углеродных волокнистых материалов. / Земскова Л.А., Войт А.В., Шевелева И.В. и др. // *Журнал физической химии.* – 2007. – Т. 81. – № 10. – С. 1856-1859.
200. Устинов М.Ю., Вихорева Г.А., Артеменко С.Е., Алиев А.Д., Кечежян А.С. Получение и исследование свойств угольно-хитозановых пленок. / Устинов М.Ю., Вихорева Г.А., Артеменко С.Е. // *Высокомолек. соед. А.* – 2004. – Т. 45. – № 11. – С. 1619-1621.
201. Шапкин Н.П., Завьялов Б.Б., Скобун А.С., Шапкина В.Я., Рязов В.И., Тонких И.В. Химическая модификация природного цеолита хитозаном. / Шапкин Н.П., Завьялов Б.Б., Скобун А.С. и др. // *Химия и химическая технология.* – 2003. – Т. 46. – Вып. 2. – С. 101-104.
202. Boddu V.M., Abburi K., Talbott J.L., Smith E.D. Removal of hexavalent chromium from wastewater using a new composite chitosan biosorbent. / Boddu V.M., Abburi K., Talbott J.L. et al. // *Env. Sci. Tech.* – 2003. – V. 37. – Is.19. – P. 4449-4456.
203. Земскова Л.А., Шевелева И.В. Модифицированные сорбционно-активные углеродные волокнистые материалы. / Земскова Л.А., Шевелева И.В. // *Российский химический журнал.* – 2004. Т. XLVIII. – № 5. – С. 53-57.
204. Сараева Е.Ю., Успенский С.А., Вихорева Г.А., Гальбрайт Л.С. Получение и сорбционные свойства волокнистого сорбента на основе хитозана. / Сараева Е.Ю., Успенский С.А., Вихорева Г.А. и др. // *Мат. девятой межд. конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана».* (М., ВНИРО, 2008 г.) - 94-95 с.
205. Dinu M.V., Dragan E.S. Evaluation of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: kinetic and isotherms. / Dinu M.V., Dragan E.S. // *Chem. Eng. J.* – 2010. – V.160. – Is.1. – P.157-163.
206. Humelnicu D., Dinu M.V., Dragan E.S. Adsorption characteristics of UO_2^{2+} и Th^{4+} ions from simulated radioactive solutions onto chitosan/clinoptilolite sorbents. / Humelnicu D., Dinu M.V., Dragan E.S. // *J. Hazardous Mater.* – 2011. – V.185. – Is.1. – P.447-455.
207. Mizera J., Mizerova G., Machovic V., Borecka L. Sorption of cesium, cobalt and europium on low-rank coal and chitosan. / Mizera J., Mizerova G., Machovic V. // *Water Research.* – 2007. – V. 41. – P. 620-626.

208. Ramachandran Nair.K., Madhavan P. Metal binding property of chitosan from different sources. *Chitin and chitosan proceedings.* / Ramachandran Nair.K., Madhavan P. // *The second Int. conf. Of Chitin and Chitosan.* – 1982. – 187 – 190 p.
209. Romain Valentin, Barbara Bonelli, Edoardo Garrone, Francesco Di Renzo, Francuaise Quignard. Accessibility of the Functional Groups of Chitosan Aerogel Probed by FT-IR-Monitored Deuteration. / Romain Valentin, Barbara Bonelli, Edoardo Garrone et al. // *Biomacromolecules.* – 2007. – V.8. – P.3646 - 3650.
210. Xinhong Chang, Dairong Chen, Xiuling Jiao. Chitosan-Based Aerogels with High Adsorption Performance. / Xinhong Chang, Dairong Chen, Xiuling Jiao. // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V. 112. – P.7721-7725.
211. Tzu-Yang Hsien, Gregory L. Rorrer. Heterogeneous Cross-Linking of Chitosan Gel Beads: Kinetics, Modeling, and Influence on Cadmium Ion Adsorption Capacity. / Tzu-Yang Hsien, Gregory L. Rorrer. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1997. – V. 36. – P.3631-3638.
212. Nan Li, Renbi Bai. A Novel Amine-Shielded Surface Cross-Linking of Chitosan Hydrogel Beads for Enhanced Metal Adsorption Performance. / Nan Li, Renbi Bai. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 44. – P.6692 - 6700.
213. Xinhong Chang, Dairong Chen, Xiuling Jiao. Chitosan-Based Aerogels with High Adsorption Performance. / Xinhong Chang, Dairong Chen, Xiuling Jiao. // *J. Phys. Chem. B.* – 2008. – V.112. – P.7721-7725.
214. Fatima M. Plieva, Bo Mattiasson. Macroporous Gel Particles As Novel Sorbent Materials: Rational Design. / Fatima M. Plieva, Bo Mattiasson // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – V.47. – P.4131-4141.
215. Michael J. Cooney, Carolin Lau, Mona Windmeisser, Bor Yann Liaw, Tamara Klotzbachb, Shelley D. Minter. Design of chitosan gel pore structure: towards enzyme catalyzed flow-through electrodes. / Michael J. Cooney, Carolin Lau, Mona Windmeisser et al. // *J. Mater. Chem.* – 2008. – V.18. – P.667-674.
216. Yoshihide Kawamura, Masaki Mitsuhashi, Hiroaki Tanibe, Hiroyuki Yoshida. Adsorption of Metal Ions on Polyaminated Highly Porous Chitosan Chelating Resin. / Yoshihide Kawamura, Masaki Mitsuhashi, Hiroaki Tanibe et al. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1993. – V. 32. – P.386-391.
217. Hiroyuki Yoshida, Noboru Kishimoto, Takeshi Kataoka. Adsorption of Strong Acid on Polyaminated Highly Porous Chitosan: Equilibria. / Hiroyuki Yoshida, Noboru Kishimoto, Takeshi Kataoka. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1994. – V.33. – P. 854-859.
218. Mingxian Li, Shaoling Cheng, Husheng Yan. Preparation of crosslinked chitosan/poly(vinyl alcohol) blend beads with high mechanical strength. / Mingxian Li, Shaoling Cheng, Husheng Yan // *Green Chem.* – 2007. – V.9. – P.894-898.

219. Yuki Kanai, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba. Synthesis of Highly Porous Chitosan Microspheres Anchored with 1,2-Ethylenedisulfide Moiety for the Recovery of Precious Metal Ions. / Yuki Kanai, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2008. – V.47. – P.3114-3120.
220. Xianfang Zeng, Eli Ruckenstein. Control of Pore Sizes in Macroporous Chitosan and Chitin Membranes. / Xianfang Zeng, Eli Ruckenstein. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1996. – V.35. – P.4169-4175.
221. Zofia Modrzejewska, Wladyslaw Kaminski. Separation of Cr(VI) on Chitosan Membranes. / Zofia Modrzejewska, Wladyslaw Kaminski. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – V. 38. – P.4946-4950.
222. Sachiva H., Saimoto H., Shigmasa Y., Ogava R., Tokura S. Distribution of the acetamide in partially daecetilated chitins. / Sachiva H., Saimoto H., Shigmasa Y. et al. // *Carbohydr. Polym.* – 1991. – V. 16. – Is.3. – P.291-293.
223. Kurita K., Sannan T., Iwakura Y. Studies on chitin. VI. Binding of metal cations. / Kurita K., Sannan T., Iwakura Y. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1979. – V. 23. – Is.2. – P.511-515.
224. Jansson Charrier M., Guibal E., Roussy J., LeClorec P. Dynamic removal of uranium by chitosan influence of operating parameters. / Jansson Charrier M., Guibal E., Roussy J. et al. // *Water Sci. Technol.* – 1996. – V. 34. – Is.10 – P. 169-177.
225. Evans J.R., Davids W.G., MacRae J.D., Amirbahman A. Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab chells // *Water Res.* – 2002. – V.36. – P.3219-3226.
226. Guibal E., Jansson-Charrier M., Saucedo I., Le Cloirec P. Enhancement of metal ion sorption performances of chitosan: effect of the structure on diffusion properties // *Langmuir.* – 1995. – V.11. – Is.2. – P.591-598.
227. Milot C., McBrien J., Allen S., Guibal E E. Influence of physicochemical and structural characteristics of chitosan flakes on molybdate sorption. / Milot C., McBrien J., Allen S. et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 1998. – V. 68. – P. 571-580.
228. Wan Ngah W.S., Endud C.S., Mayanar R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. / Wan Ngah W.S., Endud C.S., Mayanar R. // *React. Funct. Polym.* – 2002. – V. 50. – Is.2. – P.181-190.
229. Нудьга Л.А. Структурно-химическая модификация хитина, хитозана и хитин-глюкановых комплексов : дисс. ... д. х. н.: 02.00.06 / Нудьга Людмила Александровна – СПб., 2006. – 361 с.
230. Rorrer G.A., Hsien T.Y., Way J.D. Synthesis of porous-magnetic chitosan beads for removal of cadmium ions from waste water. / Rorrer G.A., Hsien T.Y., Way J.D. // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1993. – V. 32. – Is.9. – P.2170-2178.

231. Sachiva H., Saimoto H., Shigmasa Y., Ogava R., Tokura S. Distribution of the acetamide in partially daecetilated chitins. / Sachiva H., Saimoto H., Shigmasa Y. // *Carbohydrate Polymer*. – 1991. – V. 16. – Is.3. – P.291-293.
232. Галиаскарова Г.Г., Муллагалиев Ю.Б., Монаков Ю.Б. Применение в медицине хитина и его модифицированных производных. / Галиаскарова Г.Г., Муллагалиев Ю.Б., Монаков Ю.Б. // *Башкирский химический журнал*. – 1996. – Т.3. – Вып.5. – С.2-12.
233. Qu X., Weinberger J. Novel beta-emitting poly(ethylene terephthlate) surface modification. / Qu X., Weinberger J. // *J Biomed. Mater. Res. A* – 2000. – V. 52. – Is.3. – P.492-497.
234. Koyano T., Koshizaki N., Umehara H., Nugura M., Minoura N. Surfase states of PVA/chitosan blended hydrogel. / Koyano T., Koshizaki N., Umehara H. et al. // *Polimer*. – 2000. – V. 41. – Is.12. – P.4461-4465.
235. Simizu Y., Izumi S., Saito Y., Yamaoka H. Etylenediamine tetraacetic acid modification of crosslinked chitosan designed for a novel metal-ion adsorbent. / Simizu Y., Izumi S., Saito Y., Yamaoka H. // *J. Appl. Polim. Sci.* – 2004. – V. 92. – P. 2758-2764.
236. Katsutoshi I., Kazuharu Y., Keisuke O. Adsorptive separation of some metal ions by complexing agent types of chemically modified chitosan. / Katsutoshi I., Kazuharu Y., Keisuke O. // *Anal. Chim. Act.* – 1999. – V. 388. – P.209-218.
237. Huacai G., Shiyong H. Microwave preparation and adsorption properties of EDTA-modified cross-linked chitosan. / Huacai G., Shiyong H. // *J. Appl. Polim. Sci.* – 2010. – V.115. – Is.1. – P.514-519.
238. Osifo P.O., Webster A., Vander A., Grant D. M. The influence of the degree of cross-linking on the adsorption properties of chitosan. / Osifo P.O., Webster A., Vander A. et al. // *Bioresour Technol.* – 2008. – V. 99. – Is.5. – P.7377-7382.
239. Kawamura Y., Mitsuhashi M., Tanila H. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin. / Kawamura Y., Mitsuhashi M., Tanila H. // *Ind. Eng. Chen. Res.* – 1993. – V. 32. – Is.2. – P.386-390.
240. Martel B., Devassine M., Crini G., Weltrowski M., Bourdonneau M., Morcellet M. Preparation and sorption properties of a β -cyclodextrin-linked chitosan derivative. / Martel B., Devassine M., Crini G. // *J. Polym. Sci.: part A: polymer chemistry*. – 2001. – V. 39. – Is.1. – P.169-176.
241. Chmielewski A.G. Chitosan and radiation chemistry. / Chmielewski A.G. // *Radiat. Phys. Chem.* – 2010. – V.79. – P.272-275.
242. Gad Y.H. Preparation and characterization of poly(2-acrylamido-2methylpropanesulfonic acid)/chitosan hydrogel using gamma irradiation and its application in wastewater treatment. / Gad Y.H. // *Radiat. Phys. Chem.* – 2008. – V.77. – Is.9. – P.1101-1107.

243. Long Zhao, Wasikiewicz J.M., Hiroshi Mitomo, Nagasawa Naotsuga, Fumio Yoshii // Preparation and adsorption behavior for vital ions and humic acid of chitosan derivatives crosslinked by irradiation. / Long Zhao, Wasikiewicz J.M., Hiroshi Mitomo et al. // Nucl. Sci. and Techn. – 2007. – V. 18. – Is.1. – P.42-49.
244. Ramnani S. P., Sabharwal S. Adsorption behavior of Cr (VI) onto radiation crosslinked chitosan and its possible application for the treatment of wastewater containing Cr (VI). / Ramnani S. P., Sabharwal S. // React. Funct. Polym. – 2006. – V. 66. – Is.9. – P.902-909.
245. Long Zhao, Hiroshi Mitomo, Fumio Yoshii, Tamikazu Kume. Preparation of crosslinked carboxymethylated chitin derivatives by irradiation and their sorption behavior for copper (II) ions. / Long Zhao, Hiroshi Mitomo, Fumio Yoshii et al. // J. Appl. Polym. Sci. – 2004. – V. 91. – Is.1. – P. 556-562.
246. Wang Jian-Ping, Chen Yong-Zhen, Zhang Shu-Juan, Yu Han-Qing A chitosan-based flocculant prepared with gamma-irradiation induced grafting. Wang Jian-Ping, Chen Yong-Zhen, Zhang Shu-Juan et al. // Bioresour Technol. – 2008. – V. 99. – Is.9. – P.3397-3402.
247. Dutta R.V., Mohapatra P.K., Sabharwal S., Das A.K., Manhendra V.K. Use of chitosan derivatives as solid phase extractors for metal ions. / Dutta R.V., Mohapatra P.K., Sabharwal S. et al. // Desalination. - 2008. – V.232. –Is.1-3.– P.234-242.
248. Пестов А.В., Ятлук Ю.Г. Карбоксилалкилированные производные хитина и хитозана. Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 2007. 102 с.
249. Пестов А.В., Пузырев И.С., Ятлук Ю.Г. Новый хелатный сорбент на основе карбоксиэтилхитозана. / Пестов А.В., Пузырев И.С., Ятлук Ю.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т.6. – Вып.6. – С.1012-1016.
250. Скорик Ю.А., Пестов А.В., Ятлук Ю.Г. Карбоксиэтилированный хитозан – селективный сорбент ионов переходных металлов. / Скорик Ю.А., Пестов А.В., Ятлук Ю.Г. // Вестник УГТУ-УПИ. Серия химическая. – 2004. – Т.37. – Вып.7. – С.53-55.
251. Sadananda Das, Ashok K. Pandey, T. Vasudevan, Anjali A. Athawale Vijay K. Manchanda Adsorptive preconcentration of uranium in hidrogels from seawater and aqueous solution. / Sadananda Das, Ashok K. Pandey, T. Vasudevan et al. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2009. – V.48. – P.6789-6796.
252. Wang G., Liu J., Wang X., Xie Z., Deng N. Adsorption of uranium (VI) from aqueous solution onto cross-linked chitosan. / Wang G., Liu J., Wang X. et al. // J. Hazard. Mater. – 2009. – V.168. – P.1053-1058.
253. Liu Yunhai, Cao X., Hua R., Wang Youqun, Liu Yating, Pang C., Wang Yong Selective adsorption of uranyl ion-imprinted chitosan/pva cross-linked hydrogel. / Liu Yunhai, Cao X., Hua R. et al. // Hydrometallurgy. – 2010. – V.104. – P.150-155.

254. Oshita K., Sabarudin A., Takayanagi T., Oshima M., Motomizu S. Adsorption behavior of uranium (VI) and other ionic species on cross-linked chitosan resins modified with chelating moieties. / Oshita K., Sabarudin A., Takayanagi T. et al. // *Talanta*. – 2009. – V.79. – P.1031-1035.
255. Oshita K., Oshima M., Gao Y., Kyue-Hyung Lee, Motomizu S. Synthesis of novel chitosan resin derivatized with serine moiety for the column collection/concentration of uranium and the determination of uranium by ICP-MS. / Oshita K., Oshima M., Gao Y. et al. // *Analytica Chimica Acta*. – 2003. – V.480. – Is.1. – P.239–249.
256. Sabarudin A., Oshima M., Takayanagi T., Hakima L., Oshita K., Yun Hua Gao, Motomizu S. Functionalization of chitosan with 3,4-dihydroxybenzoic acid for the adsorption/collection of uranium in water samples and its determination by inductively coupled plasma-mass spectrometer. / Sabarudin A., Oshima M., Takayanagi T. et al. // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – V.581. – P.214–220.
257. Sabarudin A., Oshita K., Oshima M., Motomizu S. Synthesis of chitosan resin possessing 3,4 – diamino benzoic acid moiety for the collection/concentration of arsenic and selenium in water samples and their measurement by inductively coupled plasma-mass spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. – 2007. – V. 542. – Is.1. – P.207–215.
258. Oshita K., Takayanagi T., Oshima M., Motomizu S. Adsorption behavior of cationic and anionic species on chitosan resins possessing amino acid moieties. / Oshita K., Takayanagi T., Oshima M. // *Analit. Sci.* – 2007. – V. 23. – P.1431-1434.
- 259 Akkaya R., Ulusoy U. Adsorptive features of chitosan entrapped in polyarylamide hydrogel for Pb^{2+} , UO_2^{2+} and Th^{4+} . / Akkaya R., Ulusoy U // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 151. – P.380-388.
260. Asem A. Atia Studies on the interaction of mercury (II) and Uranyl (II) with modified chitosan resins. // *Hydrometallurgy*. – 2005. – V.80. - P 13-22.
261. Shimizu Y., Izumi S., Saito Y., Yamaoka H.. Ethylenediamine tetraacetic acid modification of crosslinked chitosan designed for a novel metal-ion adsorbent. Shimizu Y., Izumi S., Saito Y. et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – V. 92. – Is.5. – P. 2758-2764.
262. Amit Bhatnagar, Mika Sillanpaa Application of chitin- and chitosan-derivatives for the detoxification of water and wastewater – A short review. / Amit Bhatnagar, Mika Sillanpaa // *Advances in Colloid and Interface Science* – 2009. – V.152. – P.26-38.
263. Metwally E., Elkholy S.S., Salem H.A.M., Elsabee M.Z. Sorption behavior of ^{60}Co and $^{152+154}Eu$ radionuclides onto chitosan derivatives. / Metwally E., Elkholy S.S., Salem H.A.M. et al. // *Carbohydrate Polimers*. – 2009. – V.76. – P.622-631.

264. Sicupira D., Campos K., Vincent T., Leao V., Guibal E. Palladium and platinum sorption using chitosan-based hydrogels. / Sicupira D., Campos K., Vincent T. // *Adsorption*. – 2010. – V.16. – P.127-139.
265. Sung-Lee, Fwu-Long Mi, Yu-Ju Shen, Shin-Shing Shyu Equilibrium and kinetic studies of copper (II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. / Sung-Lee, Fwu-Long Mi, Yu-Ju Shen et al. // *Polimer*. – 2001. – V.42. – P.1879-1892.
266. Sakaguchi T., Nakajima A. Recovery of uranium by chitin phosphate and chitosan phosphate. / Sakaguchi T., Nakajima A. // *The second Int. conf. Of Chitin and Chitosan*. – 1982. – 177-180p.
267. Varma A.J., Deshapande S.V., Kennedy J.F. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review. / Varma A.J., Deshapande S.V., Kennedy J.F. // *Carbohydrate Polimers*. – 2004. – V. 55. – P.77-93.
268. Sureshkumar M.K., Das D., Mallia M. B., Gupta P.C. Adsorption of uranium from aqueous solution using chitosan-tripolyphosphate (CTPP) beads. / Sureshkumar M.K., Das D., Mallia M. B. // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – V.184. – P.65-72.
269. Narasinga R.B.N., Ramakrishnan C., Balaram P. Metal binding to pyridoxal derivatives. An NMR study of the interaction of Eu(III) with pyridoxal phosphate and pyridoxamine phosphate. / Narasinga R.B.N., Ramakrishnan C., Balaram P. // *J. Biosci.* – 1979. – V.1. – Is.1. – P.35-47.
270. Sicupira D., Campos K., Vincent T., Leao V., Guibal E. Palladium and platinum sorption using chitosan-based hydrogels. / Sicupira D., Campos K., Vincent T. et al. // *Adsorption*. – 2010. – V.16. – P.127-139.
271. Roberts G.A.A. *Natural Chelatin Polymers*. Hong Kong: The MacMilan Press Ltd, 1992. 350 p.
272. Inoue K., Baba Y., Yoshizuka K. Adsorption of metal ions on chitosan and crosslinked copper (II)-complexed chitosan. / Inoue K., Baba Y., Yoshizuka K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1993. – V.66. – Is.10. – P.2915-2921.
273. Горовой Л.Ф., Петюшенко А.П. Механизмы сорбции ионов металлов грибными хитинсодержащими комплексами. / Горовой Л.Ф., Петюшенко А.П. // *Мат. пятой межд. конф. «Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана»*. (М., ВНИРО, 1999 г.) - 134-136 с.
274. Stohr C., Horst J., Holl W.H. Application of the surface complex formation model to ion exchange equilibria – Part V. Adsorption of heavy metal salts onto weakly basic anion exchangers. / Stohr C., Horst J., Holl W.H. // *React. Funct. Polim.* – 2001. – V. 49. – Is.2 – P.117-132

275. Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A., Rinaudo M., Votter P., Alagui A Contribution to the study of complexation of copper by chitisan and oligomers. / Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A. et al. // *Polymer*. – 2002. – V. 43. – Is.2. – P.1267-1276.
276. Bassi R., Prasher S.O., Simpson B.K. Removal of selected metal ions from aqueous solutions using chitosan flakes./ Bassi R., Prasher S.O., Simpson B.K. // *Sep. Sci. Tehnol.* – 2000. – V. 35. – Is.4. – P. 547-560.
277. Domand A. pH and c.d. Measurements on a fully deacetylated chitosan: Application to Cu(II)-polymer interactions // *Int. J. Biol. Macromol.* – 1987. – V. 9. – Is.2. – P.98-104.
278. Chui V.W.D., Mok K.W., Ng C.Y., Luong B.P., Ma K.K. Removal and recovery of copper(II), chromium(III), and nikel(II) from solutions using crude shrimp chitin packed in small columns. / Chui V.W.D., Mok K.W., Ng C.Y. et al. // *Environ. Int.* – 1996. – V. 22 – Is.2. – P.463-468.
279. Deans J.R., Dixon B.G. Uptake of Pb^{2+} and Cu^{2+} by novel biopolymers. / Deans J.R., Dixon B.G. // *Water Res.* – 1992. – V.26. – Is.4. – P.469-472.
280. Lerivrey J., Decock P., Dubois B., Kozlowski H., Micera G., Urbanska J. Formation of D-glucosamine complexes with Cu(II), Ni(II) and Co(II) ions. Lerivrey J., Decock P., Dubois B. et al. // *Inorg. Chim. Acta. Bioinorg. Chem.* – 1986. – V. 125. – Is.4. – P.-187-190.
281. Monteiro O.A., Airoidi C. Some thermodynamic data on copper-chitin and copper-chitosan biopolymer interactions. / Monteiro O.A., Airoidi C. // *J. Colloid Interface Sci.* – 1999. – V. 212. – Is.2. – P.212-219.
282. Vold I.M.N., Varum K.M., Guibal E., Smidsrod O. Binding of ions to chitosan- selectivity studies. / Vold I.M.N., Varum K.M., Guibal E. // *Carbohydr. Polym.* – 2003. – V. 54. – Is.4. – P.471-477.
283. Schilick S. Binding sites of copper (2+) in chitin and chitosan. An electron spin resonance study // *Macromol.* – 1986. – V.5. – Is.3. – P.108-112.
284. Shahgholi M., Callahan J. H., Rappoli D.J., Rowley D.A. Investigation of copper-saccharide comlexation reactions using potentiometry and electrospray mass spectrometry. / Shahgholi M., Callahan J. H., Rappoli D.J. // *J. Mass Spectrom.* – 1997. – V. 32. – Is.10. – P.1080-1093.
285. Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Сухов Н.Л., Быков Г.Л. Сорбция ионов Cu^{2+} хитином и хитозаном из водных растворов. Молекулярная структура образующихся комплексов. / Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Сухов Н.Л. и др. // *Известия РАН. Серия химическая.* – 1992. – Вып.10. – С.2305-2310.

286. Guibal E., Saucedo I., Roussy J., Cloirec P. Le Uptake of uranyl ions by new sorbting polymers: discussion of adsorption isotherms and pH effect. / Guibal E., Saucedo I., Roussy J. et al. // *Reactive Polym.* – 1994. – V.23. – P.147-156.
287. Jansson-Charrer M., Saucedo I., Guibal E. Clorec P. Le Approach of uranium sorption mechanisms on chitosan and glutamate glucan by IR and ¹³C-NMR analysis. Jansson-Charrer M., Saucedo I., Guibal E. et al. // *Reactive Fuctional Polym.* – 1995. – V.27. – P.209-221.
288. Qiang Yu, Shubo Deng, Gang Yu. Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents. / Qiang Yu, Shubo Deng, Gang Yu. // *Water Research.* – 2008. – V.42. – Is.12. – P.3089-3097.
289. Li Wang, Aiqin Wang. Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto *N,O*-carboxymethyl-chitosan. / Li Wang, Aiqin Wang. // *Bioresource Technology.* – 2008. – V.99. – Is.5. – P.1403-1408.
290. Ali Akbar Sk, Singh Ram Prakash An investigation of the flocculation characteristics of polyacrylamide-grafted chitosan. / Ali Akbar Sk, Singh Ram // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2009. – V.114. – Is.4. – P.2410-2414.
291. Bo Y., Yabo S., Zugun Q., Yuxiang J., Aimin C., Xiaozhi Q., Guangzhi W., Hu Y., Rongshi C. The flocculating properties of chitosan-graft-polyacrylamide flocculants (I)—effect of the grafting ratio. / Bo Y., Yabo S., Zugun Q. et al. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2010. – V.117. – Is.4. – P.1876-1882.
292. Zhao-Sheng Cai, Chun-Sheng Yang, Xue-Mei Zhu. Preparation of quaternized carboxymethyl chitosan and its capacity to flocculate COD from printing wastewater. / Zhao-Sheng Cai, Chun-Sheng Yang, Xue-Mei Zhu. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2010. – V. 118 – Is.1. – P.299-305.
293. Zhao-Sheng Cai, Zhan-Qian Song, Shi-Bin Shang, Chun-Sheng Yang. Study on the flocculation properties of quaternized carboxymethyl chitosan. / Zhao-Sheng Cai, Zhan-Qian Song, Shi-Bin Shang et al. // *Polym. Bull.* – 2007. – V. 59. – P.655-665.
294. Rosângela Bergamasco, Christian Bouchard, Flávia Vieira da Silva, Miria Hespanhol M. Reis, Márcia Regina Fagundes-Klen. An application of chitosan as a coagulant/flocculant in a microfiltration process of natural water. / Rosângela Bergamasco, Christian Bouchard, Flávia Vieira da Silva et al. // *Desalination.* – 2009. – V.245. – Is.1. – P.205-213.
295. Zhong-Biao Wu, Wei-Min Ni, Bao-Hong Guan. Application chitosan as flocculant for coprecipitation of Mn(II) and suspended solids from dual-alkali FGD regeneration process. / Zhong-Biao Wu, Wei-Min Ni, Bao-Hong Guan. // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V.152. – P.757-764.

296. Кокотов Ю.А. Равновесие и кинетика ионного обмена: монография / Ю.А. Кокотов, В.А.Пасечник. Л.: Химия, 1970. 336 с.
297. Касаткин А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. – 9-е изд., исправ. – М.: Химия, 1973. 752 с.
298. Лыков А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. М.: Высшая школа, 1967. 599 с.
299. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. – 2-е изд. перераб. – М.: Химия, 1989. 464 с.
300. Румянцева Е.В., Чернышенко А.О., Неборако А.А., Сараева Е.Ю. Вихорева Г.А., Кильдеева Н.Р. Сорбционные свойства хитозана с аморфизованной структурой. / Румянцева Е.В., Чернышенко А.О., Неборако А.А. и др. // Мат. восьмой межд. конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». (Казань, ВНИРО, 2006 г.) - 126-130 с.
301. Wan Ngah W.S., Endud C.S., Mayanar R. Removal of copper (II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. / Wan Ngah W.S., Endud C.S., Mayanar R. // React. Funct. Polym. – 2002. – V.50. – Is.2. – P.181-190.
302. JCPDS-Inter. Centre for Diffraction Data. PDF 75-0024, $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ [Электронный ресурс]. – 1 электрон.опт.диск(CD-ROM).
303. JCPDS-Inter. Centre for Diffraction Data. PDF 02-0383, $K_2Cu_3[Fe(CN)_6]_2$ [Электронный ресурс]. – 1 электрон.опт.диск(CD-ROM).
304. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // Успехи химии – 2002. – Т.71. – Вып.6. – С.559-585.
305. Кильдеева Н.Р., Смотрина Т.В., Никоноров В.В., Лозинский В.И., Иванов Р.В., Перминов П.А. Гидрогели на основе ковалентно-сшитого хитозана. / Кильдеева Н.Р., Смотрина Т.В., Никоноров В.В. и др. // Мат. девятой межд. конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». (Ставрополь, ВНИРО, 2008 г.) - 23-27с.
306. Wei Wang, Shuqin Bo, Shuqing Li, Wen Qin. Determination of the Mark-Houwink equation for chitosans with different degrees of deacetylation. / Wei Wang, Shuqin Bo, Shuqing Li, Wen Qin. // Int. J. Biol. Macromol. – 1991. – V.13. – P.281- 285.
307. Yamaguchi R., Arai Y., Itoh T. Preparation of partially *N*-succinylated chitosans and their cross-linked gels. / Yamaguchi R., Arai Y., Itoh T.// Carbohydrate Research. – 1981. – V.88. – Is.1. – P.172-175.
308. Taylor I., Howard A.G. Measurement of primary amine groups on surface-modified silica and their role in metal binding. / Taylor I., Howard A.G. // Anal. Chim. Acta. – 1993. – V.271. – Is.1. – P.77-82.

309. Youwen Lin, Qing Chen, Hongbing Luo. Preparation and characterization of N-(2-carboxybenzyl)chitosan as a potential pH-sensitive hydrogel for drug delivery. / Youwen Lin, Qing Chen, Hongbing Luo. // Carbohydrate Research. – 2007. – V. 342. – Is.1. - P.87-95.
310. Hirano S., Takeuji M. Structural analysis of the reaction products of chitosan with *o*-, *m*- and *p*-phthalaldehydes. / Hirano S., Takeuji M. // Int. J. Biol. Macromol. – 1983. – V.5. – Is.6. – P.373-376.
311. Авт. свид-во СССР № 1395640. 1986. – Лопатин С.А., Варламов В.П., Рогожин С.В., Арукаэву Х.Э., Хага М.Э. – Способ получения сорбента для лигандообменной хроматографии белков.
312. Budanova N., Shapovalova E., Lopatin S., Varlamov V., Shpigun O. N-(3-Sulfo, 3-carboxy)-propionylchitosan as New Chiral Selector for Enantioresolution of Basic Drugs by Capillary Electrophoresis. / Budanova N., Shapovalova E., Lopatin S. // Chromatographia. – 2004. – V.59. – Is.11-12. – P.709-713.
313. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии/[Под ред. Бриггса Д., Сиха М.П.] – М.: Мир, 1987. – 598 с.
314. Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F., Arguelles-Monal W. An infrared investigation in relation with chitin and chitosan characterization. / Brugnerotto J., Lizardi J., Goycoolea F. et al. // Polymer. – 2001. – V.42. – P.3569-3580.
315. Shigemasa Y., Matsuura H., Sashiwa H., Saimoto H. Evolution of different absorbance ratio from infrared spectra for analysis the degree of deacetylation in chitin. / Shigemasa Y., Matsuura H., Sashiwa H. et al. // Int. J. Biol. Macromol. – 1996. – V.18. – P.237-242.
316. Modrzejewska Z., Dorabialska M., Zarzycki R., Wojtasz-Pajak A. The mechanism of sorption of Ag⁺ ions on chitosan microgranules: IR and NMR studies. / Modrzejewska Z., Dorabialska M., Zarzycki R. et al. // Progress on Chemistry and Application of Chitin and its Derivatives. – 2009. – V.14. – P.49-64.
317. Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A., Rinando M. Influence of the nature of the metal ions on the complexation with chitosan. / Rhazi M., Desbrieres J., Tolaimate A. et al. // Eur. Polym. J. 2002. - V. 38. - P. 1523-1530.
318. Чарушникова И.А., Баулин В.Е., Федосеев А.М., Цивадзе А.Ю., Старикова З.А. Кристаллическая структура комплексов пятивалентного нептуния с 1,8-бис[2-(дифенилфосфинил)]фенокси-3,6-диоксиоктаном и шестивалентных актинидов (U, Np, Pu) с 1,8-бис[2-(дифенилфосфинилметил)]фенокси-3,6-диоксиоктаном. / Чарушникова И.А., Баулин В.Е., Федосеев А.М. и др. // Коорд. Химия. – 2010. – Т.36. – Вып.2. – С.148-156.

319. Huang Ch.-Hui, Morrow J. Cerium(III), Europium(III), and Yttrium(III) Complexes with Alcohol Donor Groups as Chemical Exchange Saturation Transfer Agents for MRI. / Huang Ch.-Hui, Morrow J. // *Inorg. Chem.* – 2009. – V.48. – P.7237-7243.
320. Сушинская Н.В., Кукуляндская Т.А., Гавриленко Н.В. Сорбция тяжелых металлов меланинами из некоторых базидиомицетов. / Сушинская Н.В., Кукуляндская Т.А., Гавриленко Н.В. // *Успехи медицинской микологии. Т.3: Мат. второго всеросс. конгр. по мед. микологии. (Москва, Национальная академия микологии, 2004 г.)* - 192-194 с.
321. Даймонд Р.М., Уитней Д.К. Селективность ионитов в разбавленных и концентрированных водных растворах. Ионный обмен/[Под ред. Маринского Я.] – М.: Мир, 1968. – С.174 - 281.
322. Сушинская Н.В., Курченко В.П. Меланины трутовых грибов. / Сушинская Н.В., Курченко В.П. // *Труды Белорусского государственного университета. Сер. «Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем»* – Минск. – 2006. – Т.1. Вып.1. – С.147-158.
323. Барабой В.А. Структура, биосинтез меланинов, их биологическая роль и перспективы применения. // *Успехи современной биологии.* – 2001. – Т.121. – Вып.1. – С.36-46.
324. Senesi N., Miano T., Martin J. Elemental, functional infrared and free radical characterization of humic acid-type fungal polymers (melanins). / Senesi N., Miano T., Martin J. // *Biol. Fertil Soil.* – 1987. – V.5. – Is.2 – P.120-125.
325. Russel J., Vanghan D., Fraser A. An IR spectroscopic study of soil humin and its relationship to other soil humic substances and fungal pigments. / Russel J., Vanghan D., Fraser A. // *Geoderma.* – 1983. – V.29. – P.1-12.
326. Aparna K., Krishnamurthy S., Nethaji M., Balaram P. Amino acid-lanthanide interactions— 2. The X-ray crystal structures of lanthanide and calcium complexes of 1-amino cyclohexane-1-carboxylic acid (Acc^6), $[\text{Nd}_2(\text{Acc}^6)_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ (1), $[\text{Er}_2(\text{Acc}^6)_4(\text{H}_2\text{O})_8](\text{ClO}_4)_6 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{11}$ (2) and $[\text{Ca}_5(\text{Acc}^6)_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_{10} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ (3) / Aparna K., Krishnamurthy S., Nethaji M. // *Polyhedron.* – 1997. – V.16. – Is.3. – P.507-514.
327. Zhang H., Yu H., Xu H., Ren J., Qu X. Structural diversity of lanthanide–amino acid complexes under near physiological pH conditions and their recognition of single-stranded DNA. Zhang H., Yu H., Xu H. // *Polyhedron.* – 2007. – V.26. – Is.18. – P.5250-5256.
328. Barja B., Baggio R., Calvo R., Garland M., Percec M., Rizzi A. Gadolinium(III) and europium(III) l-glutamates: Synthesis and characterization. / Barja B., Baggio R., Calvo R. et al. // *Inorg. Chem. acta.* – 2006. – V.359. – Is.12. – P.3921-3926.

329. Chirgandze Y.N., Fedorov O.V., Trushina N.P. Estimation of amino acid residue side-chain absorption in the infrared spectra of protein solutions in heavy water. Chirgandze Y.N., Fedorov O.V., Trushina N.P. // *Biopolymers*. – 1975. – V.14. – P.679-694.
330. Schmidbaur H., Mikulik P., Müller G. Metal ion binding by amino acids: Strontium and barium l-aspartate trihydrate Sr/Ba(l-Asp) $3 \cdot H_2O$. / Schmidbaur H., Mikulik P., Müller G. // *Chem. Berichte*. – 1996. – V.123. – Is.8. – P.1599-1602.
331. Изотопы: свойства, получение, применение/[Под ред. Баранова В.Ю.] – М.: ИздАТ, 2000. – 704 с.
332. Юдахин Ф.Н., Киселев Г.П., Киселева И.М. Техногенные радиоактивные изотопы в морях западной Арктики в период 1972-1996 гг. / Юдахин Ф.Н., Киселев Г.П., Киселева И.М. // *Изв. РГО*. – 1998. – Т.130. – Вып.5. – С.13-21.
333. Сивинцев Ю.В., Вакуловский С.М., Васильев А.П., Высоцкий В.Л. Техногенные радионуклиды в морях, омывающих Россию. М.: ИздАТ, 2005. – 602 с.
334. Галимов Э.М., Лаверов Н.П., Степанец О.В., Владимиров М.В. Радиохимические исследования мелководных заливов архипелага Новая Земля в 2002 году. / Галимов Э.М., Лаверов Н.П., Степанец О.В. // *Геохимия*. – 2004. – Вып.1. – С.3-14.
335. Абдульманов И.Г., Фазлуллин М.И., Мосев А.Ф., Пименов М.К., Савинова Н.К. Комплексы подземного выщелачивания. – М.: Недра, 1992. – 265 с.
336. Химия урана/[Под ред. Ласкорина Б.Н.] – М.: Наука, 1981. – 504 с.
337. Закутевский О.И., Псарева Т.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. Сорбция U(VI) из водных растворов углеродными сорбентами. / Закутевский О.И., Псарева Т.С., Стрелко В.В. и др. // *Радиохимия*. – 2007. – Т.49. – Вып.1. – С.61-64.
338. Румянцева Е.В., Вихорева Г.А., Кильдеева Н.Р., Неборако А.А., Сараева Е.Ю., Гальбрайт Л.С. Сорбция ионов меди на гранулированом хитозане. / Румянцева Е.В., Вихорева Г.А., Кильдеева Н.Р. и др. // *Химические волокна*. – 2006. – Вып.2. – С.126-130.
339. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. – М.: Химия, 1984. – 256 с.
340. Fuggle J.C., Martensson N. Core-level binding energies in metals. / Fuggle J.C., Martensson N. // *J. Electr. Spectr. Relat. Phenom.* – 1980. – V.21. – Is.3. – P. 275-281.
341. Сосульников М.И., Тетерин Ю.А. Рентгеноэлектронное исследование кальция, стронция, бария и их оксидов. / Сосульников М.И., Тетерин Ю.А. // *Доклады АН СССР*. – 1991. – Т.317. – Вып.2. – С.418-421.
342. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Том 2. – М.: Мир, 1987. – 695 с.

343. Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. Структура рентгеноэлектронных спектров соединений легких актинидов. / Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю. // Успехи химии. – 2004. – Т.73. – Вып.6. – С.25-27.
344. Meade S., Miller A., Gerrard J. The role of decarbonyl compounds in non-enzymatic crosslinking. / Meade S., Miller A., Gerrard J. // *Bioorg. Med. Chem.* – 2003. – Is.11. – P.853-862.
345. Никоноров В.В., Перминов П.Ф., Кильдеева Н.Р. Закономерности структурообразования в растворах хитозана в присутствии сшивающего реагента для получения волокнистых биокатализаторов. / Никоноров В.В., Перминов П.Ф., Кильдеева Н.Р. // *Химические волокна.* – 2006. – Вып.2. – С. 9-11.
346. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // *Успехи химии.* – 2002. – Т.71. – Вып.6. – С.559-585.
347. Лозинский В.И. Новое семейство макропористых и сверхмакропористых материалов биотехнологического назначения – полимерные криогели. // *Известия РАН. Сер. Хим.* – 2008. – Вып.5. – С.996-1013.
348. Никоноров В.В. Получение гидрогелей хитозана, модифицированного диальдегидами, с использованием технологии криотропного гелеобразования : дисс. ... к. х. н.: 05.17.06, 02.00.06 / Никоноров Василий Владимирович – М., 2010. – 171 с.
349. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds.* – New York: John Wiley, 1978. – 464 p.
350. Distler, L. Lohse, S. Sevov Chains, planes, and tunnels of metal diphosphonates: synthesis, structure, and characterization of $\text{Na}_3\text{Co}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)(\text{OH})$, $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)\text{F}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{Co}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaCo}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PO}_3)(\text{OH})$, and $\text{Co}_2(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{PO}_3)(\text{H}_2\text{O})$. / Distler, L. Lohse, S. Sevov // *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1999. – P.1805-1812.
351. M.Rani, A. Agarwal, Yu. S. Nigi Characterization and Biodegradation Studies for Interpenetrating Polymeric Network (IPN) of Chitosan-Amino Acid Beads. / M.Rani, A. Agarwal, Yu. S. Nigi // *J. Biomater. Nanobiotechnol.* – 2011. – V.2. – P.71-84.
352. A. Locock, P. Burns Crystal Structures of Three Framework Alkali Metal Uranyl Phosphate Hydrates // *J. Solid State Chem.* – 2002. – V.167. – P.226-236.
353. J. Ling, J. Qin, J. Szimanowski, P. Burns. Low-Symmetry Uranyl Pyrophosphate Cage Clusters. / J. Ling, J. Qin, J. Szimanowski et al. // *Chem. Eur. J.* – 2011. – V.17. – P.2571-2574.
354. Małgorzata Barańska, Katarzyna Chruszcz, Małgorzata Podkulska, Mateusz Fościak, Leonard M. Proniewicz. Vibrational and structural analysis of (hydroxypyridin-3-yl-

methyl)phosphonic acid. / Małgorzata Barańska, Katarzyna Chruszcz, Małgorzata Podkulska et al. // *J. Mol. Struct.* – 2003. – V.658. – Is.3. – P.229-239.

355. Ровный С.И., Сохина Л.П., Гончарук Л.В. Закономерности соосаждения нептуния и плутония с осадками гидролизованного железа(III) в карбонатных растворах. / Ровный С.И., Сохина Л.П., Гончарук Л.В. // *Радиохимия.* – 2006. – Т.48. – Вып.5. – С.431-434.

356. Бреан А., Глюсина К., Геген Ф., Лангле К. Комплексный подход к проблеме обрастания ультрафильтрационных мембран и контролю качества воды. / Бреан А., Глюсина К., Геген Ф. и др. // *Водоснабжение и санитарная техника.* – 2007. – Вып.4. – С.17-21.

357. Петров Е.Г., Заикин А.Е. Глубокая очистка хромосодержащего стока алюмосиликатным адсорбентом. Петров Е.Г., Заикин А.Е. // *Водоснабжение и санитарная техника.* – 2006. – Вып.10. – С.33-35.

358. Гелис В.В., Маслова Г.Б., Хатилова А.Е. Соосаждение радионуклидов стронция и америция на гидроокиси железа. // Четвёртая Российская конф. по радиохимии. «Радиохимия 2009». тез. докл. (Озёрск, 2003) С.207.

359. Qiang Yu, Shubo Deng, Gang Yu. Selective removal of perfluorooctane sulfonate from aqueous solution using chitosan-based molecularly imprinted polymer adsorbents. / Qiang Yu, Shubo Deng, Gang Yu. // *Water Research.* – 2008. – V.42. – Is.12. – P.3089-3097.

360. Li Wang, Ai Qin Wang. Adsorption properties of congo red from aqueous solution onto N,O-carboxymethyl-chitosan. / Li Wang, Ai Qin Wang. // *Bioresource Technology.* – 2008. – V.99. – Is.5. – P.1403-1408.

361. Павлоцкая Ф.И. Основные принципы радиохимического анализа объектов природной среды и методы определения радионуклидов стронция и трансурановых элементов. // *Ж. аналит. химии.* – 1997. – Т.52. – Вып.2. – С.126-143.

362. Горяченкова Т.А., Емельянов В.В., Казинская И.Е., Барсукова К.В., Степанец О.В., Мясоедов Б.Ф., Содержание плутония в морской воде и донных отложениях Карского моря. / Горяченкова Т.А., Емельянов В.В., Казинская И.Е. и др. // *Радиохимия.* – 2000. – Т.42. – Вып.3. – С.264-267.

363. Muzzarelli R.A. Carboxymethylated chitins and chitosans. // *Carbohydrate Polymers.* – 1988. – Is.8. – P.1-21.

364. Функциональные производные углеводов/[Под ред. В.Ф. Травеня] – М.: РХТУ, 2001. – С.101-102, 126-133.

365. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. – М.: Химия, 2007. – С.80-126.

366. Teterin. Yu.A. NATO ASI-Series. Biotechnology for Waste Management and Site Restoration/[Под ред. С. Ronneau, О. Bitchaeva.] – Kluwer Academic Publishers, 1997. – Series 2. Environment. – V.34. – P.135-139.
367. Bordenave N., Greller S., Coma V. Advances on selective C-6 oxidation of chitosan by TEMPO. / Bordenave N., Greller S., Coma V. // *Biomacromol.* – 2008. – V.9. – P.2377-2382.
368. Муринов К.Ю., Кабальнова Н.Н., Курамшина А.Р., Муринов Ю.И., Хисамутдинов Р.А. Изучение окисления хитозана хлоритом натрия методом ИК – спектроскопии. / Муринов К.Ю., Кабальнова Н.Н., Курамшина А.Р. и др. // *ЖОХ.* – 2010. – Т.80. – Вып.1. – С.27-30.
369. Shanmugaperumal Kannan, Anthony E. Vaughn, Eric M. Weis, Charles L. Barnes, Paul B. Duval Anhydrous photochemical uranyl (VI) reduction: unprecedented retention of equatorial coordination accompanying reversible axial oxo/alkoxide exchange. / Shanmugaperumal Kannan, Anthony E. Vaughn, Eric M. Weis. et al.// *J. Am. Chem. Soc.* – 2006. – V.128. – P.14024-14025.

Приложение А.

Таблицы (обязательное)

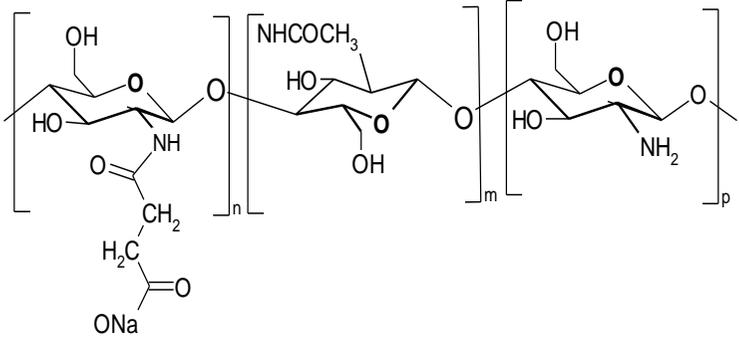
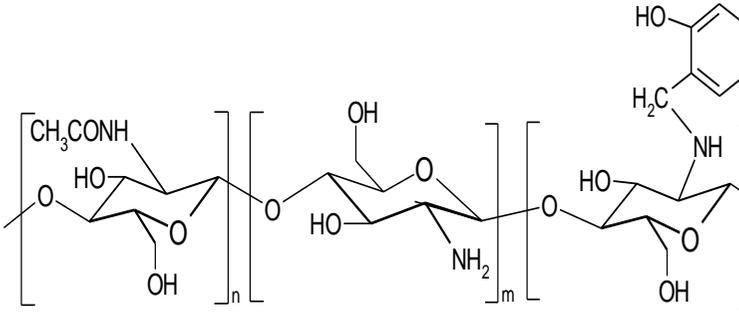
Таблица А.1 – Характеристика радионуклидов, встречающихся в составе жидких НАО [29-31]

| Группа периодической системы | Нуклид | Атомная масса нуклида | Период полураспада |
|------------------------------|----------|-----------------------|-----------------------|
| <i>1</i> | <i>2</i> | <i>3</i> | <i>4</i> |
| I | T | 3 | 12.3 года |
| | Cs | 134 | 2.06 года |
| | | 135 | 3·10 ⁶ лет |
| | | 137 | 30 лет |
| II | Sr | 89 | 53 сут |
| | | 90 | 29.1 года |
| | | 91 | 9.7 часа |
| | Ba | 140 | 12.7 сут |
| | Zn | 65 | 244 сут |
| III | Y | 90 | 2.67 сут |
| | | 91 | 58 сут |
| РЗЭ | La | 140 | 40 ч |
| | Ce | 141 | 32 сут |
| | | 144 | 279 сут |
| | Pr | 143 | 13.7 сут |
| | | 144 | 17.5 мин |
| | Nd | 147 | 11.3 сут |
| | Pm | 147 | 2.6 года |
| | Sm | 151 | 73 сут |
| | Eu | 152 | 13.3 лет |
| | | 154 | 8.8 лет |
| | Gd | 154 | 16 лет |
| 155 | | 1.8 года | |
| IV | Zr | 95 | 65 сут |
| V | Sb | 125 | 2.77 года |
| | Nb | 95 | 35.1 сут |
| VI | Mo | 99 | 67 ч |

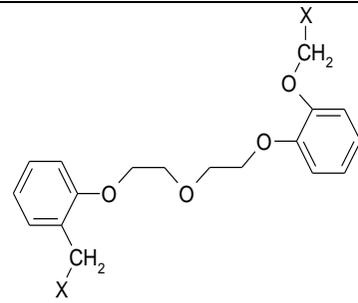
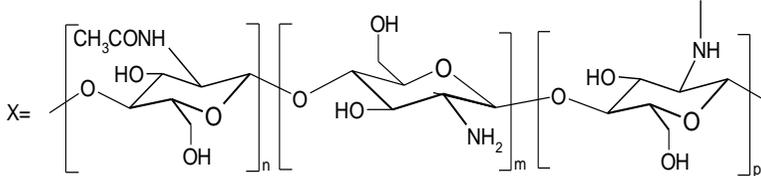
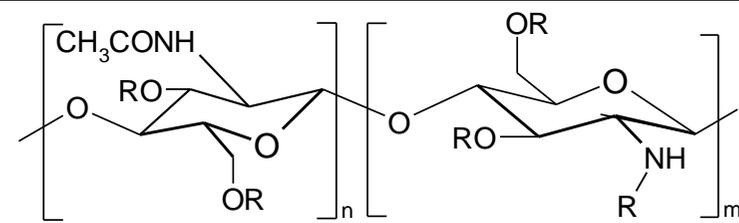
Продолжение Таблицы А.1

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|----------|----|-----|-----------------------|
| | Cr | 51 | 27.7 сут |
| VII | Mn | 54 | 312 сут |
| | Tc | 99 | $2.1 \cdot 10^5$ лет |
| VIII | Co | 60 | 5.27 лет |
| | Fe | 59 | 44.5 сут |
| | Ru | 103 | 40 сут |
| | Rh | 106 | 1 год |
| Актиниды | U | 238 | $4.47 \cdot 10^9$ лет |
| | | 235 | $7.04 \cdot 10^8$ лет |
| | | 233 | $1.58 \cdot 10^5$ лет |
| | Pu | 239 | $2.41 \cdot 10^4$ лет |
| | Am | 241 | 432 года |
| | | 243 | $7.38 \cdot 10^3$ лет |

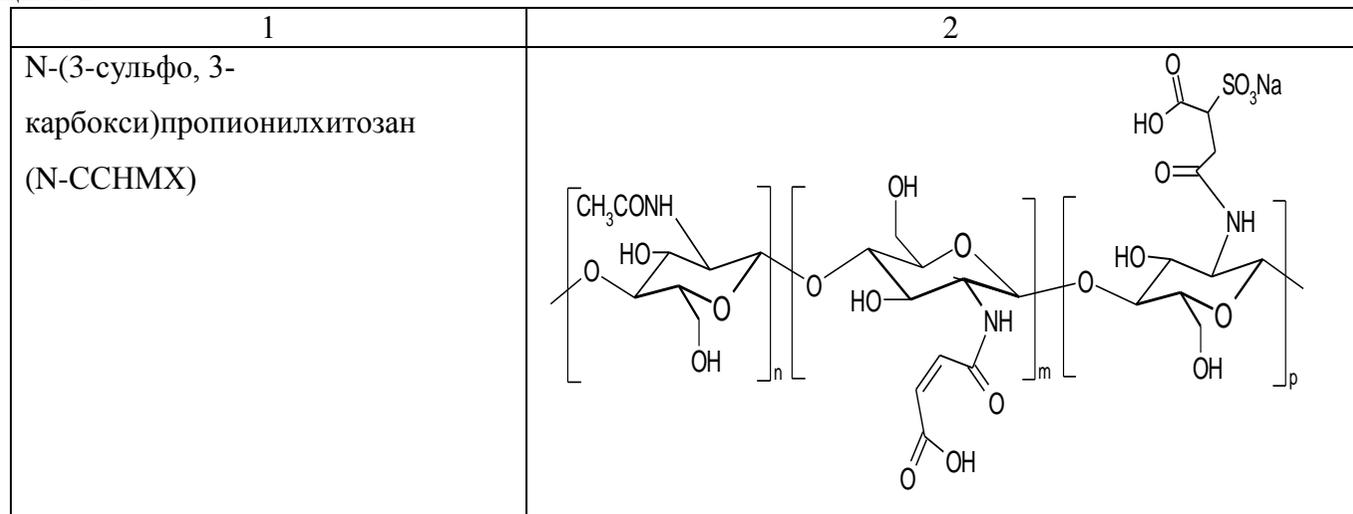
Таблица А.2 – Структурные формулы функциональных производных ВМХ и НМХ.

| Название образцов (сокращённое название), методика получения | Структурная формула |
|--|---|
| 1 | 2 |
| Na-соль N-сукцинилхитозан (СВМХ) Na-соль N-сукцинилхитозан (СНМХ) |  |
| N-(2-гидроксибензил) хитозан (ГВВМХ) |  |

Продолжение Таблицы А.2

| 1 | 2 |
|---|---|
| <p>Хитозан сшитый 2-2-[2-(2-формилфенокси)этокси]этоксibenзальдегидом (НМХДА)</p> |   |
| <p>N,O-(2-гидрокси-2-N,N-дикарбоксиметил)этилхитозан (ИДК-ВМХ)</p> |  <p>R= -CH₂-CHOH-N(CH₂COOH)₂</p> |

Продолжение Таблицы А.2

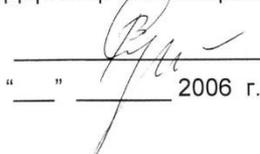


Приложение Б.**Рекомендации по использованию сорбентов, итоговый отчет,
лабораторная методика
(обязательное)**

Методика Б.1

**Федеральное государственное учреждение
РОССИЙСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР
"КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ"**Инв. № 06КАЭ-35-14/16
от 27.12.2006 г.**УТВЕРЖДАЮ**

Директор НТА «Нераспространение»


_____ В.К. Сухоручкин
"___" _____ 2006 г.**Итоговый отчет № 2 выполнения работ по контракту № 4600113504****Задача 10****Обследование акватории и прилегающие к ней территории****Том 2****Ответственный исполнитель**Руководитель проекта «Гремиха»
Заместитель директора отделения
_____ Б.С. Степеннов
"___" _____ 2006 г.

Начальник отдела


_____ А.Ю. Казеннов
"___" _____ 2006 г.Москва
2006

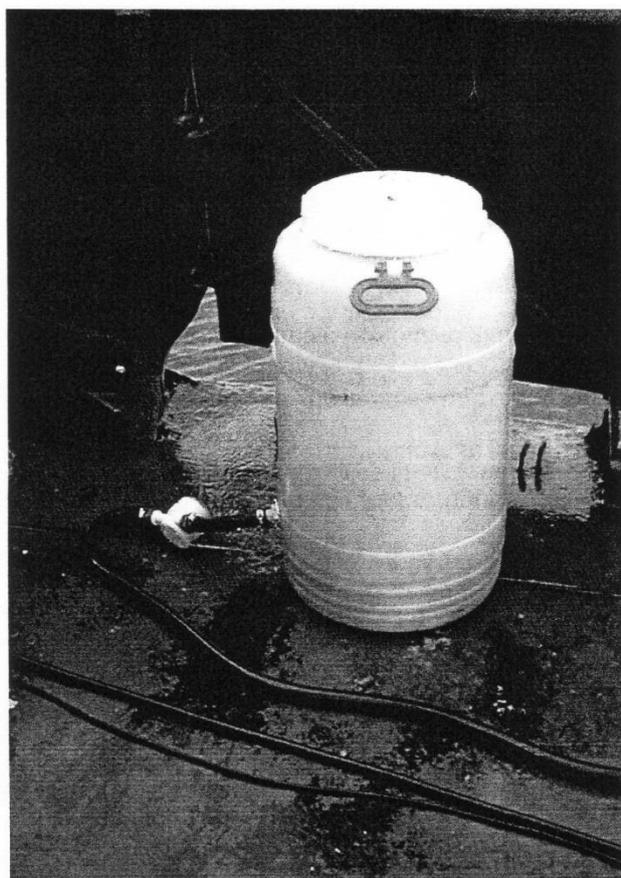
Содержание

| | |
|--|-----------|
| СОДЕРЖАНИЕ | 2 |
| ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ | 4 |
| ВВЕДЕНИЕ | 5 |
| 1 КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА АКВАТОРИИ И АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЕЕ РАДИАЦИОННОГО ОБСЛЕДОВАНИЯ ДО 2005 Г | 6 |
| 2 ПОДГОТОВКА НЕОБХОДИМОГО ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ КОМПЛЕКСА АППАРАТУРНЫХ СРЕДСТВ И МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЙ ... | 10 |
| 2.1 Используемая аппаратура..... | 10 |
| 2.1.1 Подводный гамма-спектрометр РЭМ-25..... | 10 |
| 2.1.2 Грунтозаборное устройство типа КРАБ-1..... | 13 |
| 2.1.3 Малогабаритное пробоотборное устройство ППМ | 14 |
| 2.1.4 Установка для селективного сорбирования ^{137}Cs | 15 |
| 2.2 Методики проведения работ | 16 |
| 2.2.1 Обследование прибрежной акватории с помощью подводного спектрометра..... | 16 |
| РЭМ-25 с борта маломерного плавсредства | 16 |
| 2.2.2 Проведение обследования акватории пролива Йоканьгский рейд и прилегающего района Баренцева моря с борта водолазного судна | 18 |
| 2.2.3 Отбор проб донного грунта и морских биологических объектов..... | 20 |
| 2.2.4 Методика определения содержания ^{137}Cs в морской воде концентрированием с помощью селективного сорбента Микотон-Cs | 22 |
| 3 ПРОВЕДЕНИЕ ОБСЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ АКВАТОРИИ | 23 |
| 3.1 Вода прибрежной полосы и акватории бухты Червяная (подзадача 10.3.2)..... | 23 |
| 3.2 Воды, поступающие в акваторию с территории предприятия (подзадача 10.3.3) | 24 |
| 3.3 Донные отложения прибрежной полосы и акватории, прилегающей к предприятию (б. Червяная) (подзадача 10.3.4) | 25 |
| 4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ РАДИАЦИОННОЙ ЗАГРЯЗНЕННОСТИ АКВАТОРИИ НА ТЕРРИТОРИИ ПРЕДПРИЯТИЯ, УЧАСТКОВ БЕРЕГОВОЙ | |

| | |
|--|-----------|
| ЧЕРТЫ И ПУТЕЙ ПОСТУПЛЕНИЯ РАДИОАКТИВНОСТИ В АКВАТОРИЮ (ПОДЗАДАЧА 10.2) | 41 |
| 5 АКВАТОРИЯ ПР. ЙОКАНЬГСКИЙ РЕЙД, ПРИЛЕГАЮЩАЯ К ТЕРРИТОРИИ Г. ОСТРОВНОЙ (ПОДЗАДАЧА 10.3.5) | 43 |
| 5.1 Обследование акватории пролива Йоканьгский рейд и прилегающей части Баренцева моря..... | 43 |
| 5.2 Результаты обследования трехотсечного блока | 51 |
| 5.3 Пробы водорослей и биоты (подзадача 10.3.6) | 53 |
| 5.4 Оценка вклада ПВХ в общее радиационное загрязнение акватории, прилегающей к г. Островной (подзадача 10.3.7)..... | 57 |
| 5.5 Оценка поступления техногенных радионуклидов из акватории г. Островной..... | 60 |
| в прилегающий район Баренцева моря (подзадача 10.3.8)..... | 60 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 62 |
| СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ..... | 65 |

2.1.4 Установка для селективного сорбирования ^{137}Cs

Для определения содержания радионуклида ^{137}Cs в воде была использована разработанная в РНЦ «КИ» установка для селективного сорбирования. Установка предназначена для концентрирования ^{137}Cs и определения его содержания в морской воде с помощью сорбента «Микотон-Cs». Данная установка позволяет успешно определять ^{137}Cs в воде на уровне фоновых значений (3-6 Бк/м³) (рисунок 1.3). Сорбент «Микотон-Cs» ранее использовали для очистки от Cs ЖРО с высокой концентрацией солей.



1. Насос
2. Рукав для подачи воды в контактную ёмкость
3. Счётчик воды
4. Электрический шнур насоса
5. Контактная ёмкость
6. Сетка для удержания сорбента в ёмкости
7. Термометр

Рисунок 2.4 Внешний вид (слева) и схема установки в сборе (справа)

Установка была разработана в РНЦ «КИ» в 2003 г., ее неоднократно использовали для определения содержания Cs в морской воде. Перед началом работ по КИРО установка была модернизирована – для улучшения перемешивания сорбента в контактную емкость добавлена прокачка воздуха с помощью компрессора.

2.2.4 Методика определения содержания ^{137}Cs в морской воде концентрированием с помощью селективного сорбента Микотон-Cs

Для определения содержания ^{137}Cs в морской воде на уровне фоновых значений концентраций (1-5 Бк/м³) в РНЦ «КИ» была разработана методика концентрирования этого радионуклида из морской воды с помощью сорбента «Микотон-Cs».

Сорбент «Микотон-Cs» является специально синтезированной модификацией на основе природного волокнистого материала «Микотон», который получается из высших базидиальных грибов. В качестве модификатора использовали ферроцианид (II) калия и меди, обладающий высокой сорбционной способностью по отношению к Cs. Микотон отличается высокоразвитой поверхностью, на которой равномерно распределён тонкоизмельченный неорганический сорбент, что обеспечивает полученной модификацией Микотон-Cs высокие коэффициенты распределения и быстрое время установления сорбционного равновесия.

Методика проведения анализа состоит в следующем: в ёмкость объёмом 60 л помещают сорбент Микотон-Cs в количестве 100 г, затем ёмкость либо заполняется водой (статический метод), либо через ёмкость пропускают необходимый объём морской воды (прокачной метод). По окончании процесса прокачки морской воды, сорбенту дают отстояться в течение 5 минут, после чего избыток воды сливают через планктонную сетку. Далее влажный сорбент отжимают, высушивают на воздухе и помещают в кювету для измерения.

Концентрацию (удельную активность) ^{137}Cs в пробе рассчитывали по формуле

$$A = \frac{A_{\text{сорб.}}}{V_{\text{исх. пробы}} \varphi_{\tau} \varphi_t}, \quad (1)$$

где

A – удельная активность ^{137}Cs в морской воде, Бк/м³;

$A_{\text{сорб.}}$ – активность ^{137}Cs в сорбенте или его части, Бк;

φ_{τ} – степень извлечения ^{137}Cs (при 25°C), соответствующая температуре морской воды в ёмкости;

φ_t – степень извлечения ^{137}Cs , соответствующая текущей температуре морской воды;

$V_{\text{исх. пробы}}$ – объём морской воды, пропущенный через контактную ёмкость, м³.

3 Проведение обследования радиационного состояния акватории

3.1 Вода прибрежной полосы и акватории бухты Червяная (подзадача 10.3.2)

Прямое измерение радиоактивности воды с помощью подводных спектрометров на акватории прибрежной полосы и в акватории бухты Червяная не выявило в воде наличия техногенных радионуклидов выше предела обнаружения ^{137}Cs спектрометром – 0,1 Бк/л за 10^3 с. Радиоактивность морской воды обусловлена в основном естественным радионуклидом ^{40}K , фоновое содержание которого для морской воды составляет ~ 11 Бк/л.

Для определения содержания ^{137}Cs в морской воде на уровне фоновых концентраций в нескольких точках было проведено его концентрирование на селективном сорбенте. При этом в каждой точке через сорбционную установку прокачивали не менее 1 м^3 воды из поверхностных слоев (3-5 м). Зарегистрированные в морской воде с помощью сорбционной установки концентрации ^{137}Cs приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Концентрации ^{137}Cs в воде прибрежной полосы

| Место измерения | Концентрация ^{137}Cs в морской воде (Бк/м ³) |
|-----------------------------------|--|
| Вход в док западная сторона | $3,8 \pm 1,6$ |
| восточная сторона | $2,2 \pm 0,9$ |
| Вход в док (у ПЕК 175) | $3,0 \pm 1,3$ |
| Губа Червяная | $3,3 \pm 1,4$ |
| Середина пролива Йоканьгский рейд | $2,9 \pm 1,2$ |
| 12-й пирс | $2,6 \pm 1,1$ |
| 21-й пирс (пролив Западный) | $2,2 \pm 0,9$ |

Полученные в 2006 г. значения содержания ^{137}Cs в воде у ворот дока совпадают в пределах погрешности с результатами 2003 г. - $3,7 \pm 1,6$ Бк/м³, что свидетельствует об отсутствии существенного поступления техногенных радионуклидов с водами, откачиваемыми из дока.

Результаты измерений концентраций ^{137}Cs в воде прибрежной полосы и губы Червяная хорошо согласуются с данными по фоновому содержанию ^{137}Cs в воде Баренцева моря ($3-6$ Бк/м³), обусловленному глобальными выпадениями от испытаний ядерного оружия (60-е годы) и сбросами западноевропейских радиохимических заводов (70-е годы). Эти данные позволяют сделать вывод об отсутствии значимого загрязнения поверхностных слоев морской воды техногенными радионуклидами.

3.2 Воды, поступающие в акваторию с территории предприятия (подзадача 10.3.3)

Морская вода и дождевые стоки поступают в сухой док вследствие разгерметизации швов в стенках дока. Эта вода по двум сливным желобам на дне дока попадает в специальный коллектор, где разбавляется морской водой, поступающей из-под ворот дока. Сток западного желоба определяется в основном дождевыми стоками, а также грунтовыми водами и практически не зависит от прилива и отлива. Сток восточного желоба сильно зависит от прилива – увеличивается во время прилива и уменьшается в отлив. Далее из коллектора воду несколько раз в сутки откачивают в море (примерно 1000 м³/сут, из них на долю воды, поступающей по желобам, приходится 400-600 м³/сут).

Для определения путей поступления радионуклидов в акваторию из дока с помощью сорбционной установки было отобрано 8 проб. Пробы морской воды у ворот дока отбирали у западной стороны ворот (проба №1) и у восточной (проба №2). Для оценки суммарной активности ¹³⁷Cs, поступающего в сливной коллектор, были отобраны пробы №3 и №4 из западного и восточного сточных желобов соответственно. При этом проба воды из восточного желоба была отобрана равными частями, как во время прилива, так и в отлив.

Для выявления локальных источников были отобраны пробы № 5, 5', 6, 7, 8 из источников стекающей воды, находящихся на западной стенке дока (места отбора проб приведены на рисунке 3.1).

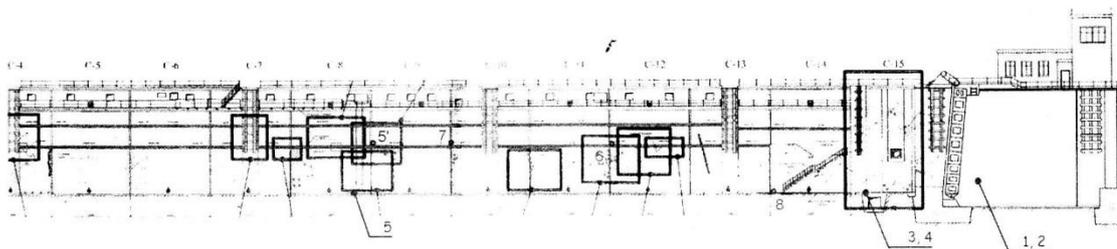


Рисунок 3.1 Вид на западную стенку сухого дока с расположением точек отбора воды для сорбционной установки

Результаты анализа проб морской воды около сухого дока и дождевого стока, поступающего в док, приведены в таблице 3.2.

Содержание ^{137}Cs в пробах воды, отобранных в доке и прилегающей к нему акватории.

| Номер пробы | Место отбора | Объем пробы, м ³ | Концентрация ^{137}Cs в водных средах, Бк/м ³ | Способ проведения анализа |
|-------------|---------------------------------------|-----------------------------|---|---------------------------|
| 1 | Западная сторона перед воротами дока | 2,0 | $3,8 \pm 1,6$ | Проточный |
| 2 | Восточная сторона перед воротами дока | 4,8 | $2,2 \pm 0,9$ | Проточный |
| 3 | Западный желоб | 0,18 | $(9,9 \pm 2,3) \cdot 10^2$ | Статический |
| 4 | Восточный желоб | 0,36 | 90 ± 30 | Статический |
| 5 | западная стенка, зд. 1А | 0,24 | 60 ± 20 | Статический |
| 5' | западная стенка, зд. 1А | 0,72 | $(1,2 \pm 0,4) \cdot 10^2$ | Статический |
| 6 | западная стенка, зд. 1 | 1,1 | 57 ± 15 | Проточный |
| 7 | западная стенка, зд. 1А | 0,72 | $(6,3 \pm 2,2) \cdot 10^3$ | Статический |
| 8 | западная стенка, трап | 0,72 | $(1,44 \pm 0,5) \cdot 10^3$ | Статический |

Как видно из таблицы, концентрация ^{137}Cs в западном желобе более чем в 10 раз превосходит содержание этого радионуклида в восточном желобе. В основном, повышенная концентрация ^{137}Cs в западном желобе (~ 1 Бк/л) определяется водами, просачивающимися через стенку дока в районе зданий 1 и 1А. Содержание ^{137}Cs в этой воде достигает 6 Бк/л. Следует отметить, что в 2003 г. концентрация ^{137}Cs в этом желобе составляла ~ 2 Бк/л, т.е. с учетом погрешности оценки, можно утверждать, что скорость поступления радионуклидов в док по сравнению с 2003 г. практически не изменилась.

Оценив поступление по западному и восточному желобам в $300 \text{ м}^3/\text{сут}$, получим, что из дока в окружающую акваторию поступает примерно $320 \text{ кБк } ^{137}\text{Cs}$ за сутки или $\sim 120 \text{ МБк}$ в год (3 мКи/год).

Видимо, поступление именно ^{137}Cs и определяет загрязнение донных осадков у входа в док. При этом сильное разбавление приводит к тому, что концентрация ^{137}Cs в воде у ворот дока незначительна и не превышает фоновых значений ($3\text{-}5 \text{ Бк/м}^3$).

3.3 Донные отложения прибрежной полосы и акватории, прилегающей к предприятию (б. Червяная) (подзадача 10.3.4)

В рамках плана КИРО проведены прямые измерения радионуклидного загрязнения донных отложений в прибрежной полосе ПВХ с помощью подводного спектрометра. Измерения

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕКСТИЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени А.Н. КОСЫГИНА»**

«УТВЕРЖДАЮ»



**ЛАБОРАТОРНАЯ МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ СОРБЦИОННОЙ
АКТИВНОСТИ ШИРОКОПОРИСТОГО СОРБЕНТА**

Составили:

к.х.н. Велешко А.Н.

А.В. Велешко

к.х.н. Румянцева Е.В.

Е.В. Румянцева

Проверили:

Нач. Радиохимической лаборатории
Федерального бюджетного учреждения
«Национальный исследовательский центр
«Курчатовский институт»

к.х.н. Велешко И.Е.

И.Е. Велешко

Руководитель работ по контракту

№ 16.740.11.0059

д.х.н. проф. Кильдеева Н.Р.

Н.Р. Кильдеева

Москва 2011

Назначение

Методика изучения сорбционной активности широкопористых сорбентов на основе хитозана по отношению к ионам радионуклидов предназначена для использования в лабораторных условиях.

Реактивы

Криогель хитозана; криогель хитозана, модифицированный пиридоксаль 5'- фосфатом – предоставлены ГОУВПО «МГТУ им. А.Н. Косыгина».

$UO_2SO_4 \cdot 5H_2O$ – ч.д.а, CAS № 13520-83-7.

$Sr(NO_3)_2$ – ч.д.а, ГОСТ 5429-50.

$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ – х.ч, ТУ 6-09-4676-83.

Препараты ^{233}U , ^{152}Eu , ^{90}Sr – ГОСТ Р 50629-93

$Ca(NO_3)_2$ – ч.д.а, ГОСТ 4142-77.

$NaNO_3$ – х.ч, ГОСТ 4168-79.

$Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ – ч.д.а, ГОСТ 9337-79.

$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – х.ч, ГОСТ 4171-76.

HNO_3 – ч.д.а, ТУ 2612-046-05761643-95.

NH_4OH – ч.д.а, ГОСТ 3760-79, 25 % водный раствор.

Жидкий сцинтиллятор «HiSafe 3» - производства «Perkin Elmer»

Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода, соответствующая ГОСТу – 6709

Оборудование

α -, β -Спектрометр – радиометр Quantulus 1220 «Perkin Elmer» (США).

γ -Спектрометр «АМА-03Ф+» с γ -детектором «IGC-12» «IGT» (США).

Портативный рН/мВ/ $^{\circ}C$ -метр «HI 8314» «HANNA Instruments» (Испания).

Магнитная мешалка ПЭ-6100 АОЗТ «Экрос» (Санкт-Петербург).

Весы аналитические Sartorius CP225D «Sartorius Scientific Instruments» (Германия)

ИК-спектрометр SPECORD-M-80 (с набором кювет и пакетом программ Win-IR (Bio-Rad, Digilab Division) (Германия).

1. Проведение экспериментов по сорбции $^{233,238}U$, $^{152,154}Eu$, ^{90}Sr

в статических условиях

При проведении сорбции в статических условиях в модельный раствор заданной концентрации вносят исследуемый радионуклид и корректируют значение рН добавлением HNO_3 или NH_4OH . Затем вводят криогель хитозана в количестве,

обеспечивающем постоянное соотношение объема жидкой фазы V и массы сорбента m равное 125 и 1000. Смесь перемешивают в стеклянном стакане с помощью магнитной мешалки в течение необходимого времени при постоянном значении рН раствора. Контроль рН во время эксперимента осуществляют с помощью рН-метра HANNA 8314. Для получения кинетических кривых отбор проб проводят через определенные промежутки времени.

Распределение радионуклидов между фазами определяют по изменению активности водной фазы. Все пробы центрифугируют и отбирают аликвоты для радиометрических измерений. Содержание радионуклидов контролируют с использованием α - и β -радиометрии и γ -спектрометрии. γ -Спектрометрические измерения выполняют на приборе «АМА-03Ф+» с γ -детектором «IGC-12» (IGT, США), α - и β -радиометрические измерения на спектрометре-радиометре «Quantulus 1220» с использованием стандартных безкалиевых кювет и жидкого сцинтиллятора «HiSafe 3».

Радионуклиды $^{233,238}\text{U}$, $^{152,154}\text{Eu}$, ^{90}Sr применяют как радиоактивные метки для весовых количеств различных форм неактивных стронция, европия и ^{238}U . Удельная активность растворов радионуклидов составляет $10^4 - 10^6$ Бк/л. Концентрации растворов солей $[\text{UO}_2^{2+}] - 8 \cdot 10^{-6} - 8.2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{Sr}^{2+}] - 5.6 \cdot 10^{-4} - 0.28$ моль/л, $[\text{Eu}^{3+}] - 10^{-5} - 10^{-2}$ моль/л.

2. Проведение экспериментов по сорбции ^{90}Sr в динамических условиях

Динамические эксперименты проводят путем пропускания исследуемого раствора через неподвижный слой сорбента с постоянной скоростью. Используют стеклянные колонки с внутренним диаметром 5 мм. Сорбент загружают в колонку. Его объем составляет 5 см^3 . Раствор сорбата с известной концентрацией подают с постоянной скоростью ($1-2 \text{ мл/мин} \cdot \text{см}^2$) сверху вниз.

Для получения выходных кривых в ходе процесса проводят отбор проб из определенных объемов пропущенного раствора. Распределение радионуклидов между фазами определяют по изменению активности водной фазы. Все пробы центрифугируют и отбирают аликвоты для радиометрических измерений. Содержание радионуклида контролируют с использованием β -радиометрии.

3. Определение сорбционных характеристик криогелей хитозана

3.1. Коэффициент распределения

На основании распределения радионуклидов между твердой и жидкой фазами, зная отношение V/m , рассчитывают коэффициент распределения K_d (мл/г) по формуле:

$$K_d = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{C \cdot m} = \frac{(A_0 - A) \cdot V}{A \cdot m},$$

где C_0 и A_0 - исходные концентрация и активность урана соответственно; C и A - равновесные концентрация и активность урана соответственно; V - объем раствора, мл; m - масса сухого сорбента, г.

3.2. Равновесная статическая обменная емкость

Величину равновесной статической обменной емкости криогелей хитозана по отношению к радионуклидам определяют по формуле:

$$A = \frac{(C_{исх} - C_i) \cdot V}{m},$$

где A - равновесная статическая обменная емкость, моль/г; $C_{исх}$ - концентрация исходного раствора, моль/л; C_i - концентрация анализируемого раствора, моль/л; V - объем анализируемого раствора, мл; m - масса навески абсолютно-сухого сорбента, г;

4. Расчет концентраций радионуклидов по их активности

Концентрация раствора радионуклида пропорциональна его активности, поэтому в процессе сорбции снижение концентрации сорбата приводит к снижению активности раствора. Исходя из соотношения весового радионуклида и изотопной метки, рассчитывают активность каждой пробы, далее - количество исследуемого радионуклида в моль или мг.

Активность всего раствора:

$$A_i^{общ(исх)} = \frac{V_i^{общ} \cdot A_i}{V_{ал}},$$

где $A_i^{общ(исх)}$ - активность всего раствора в i -м опыте, СРМ; A_i - активность аликвоты, СРМ; $V_i^{общ}$ - объем всего раствора в i -м опыте, мл; $V_{ал}$ - объем аликвоты, мл.

Общее число молей радионуклида в растворе:

$$n_{общ}^{исх} = \frac{n_{урана}^{исх} \cdot V_i^{общ}}{1000},$$

где $n_{общ}^{исх}$ - общее число молей радионуклида в растворе до изменения рН, моль;

Удельная активность раствора, моль/СРМ:

$$A_{уд} = \frac{n_{исх}^{общ}}{A_{исх}}$$

Число молей радионуклида в растворе после изменения рН, проведения **сорбции**:

$$n_i = A_i^{общ} \cdot A_{уд} \cdot \frac{V_i^{общ}}{V_{ал}}$$

Концентрация раствора сорбата, моль/л:

$$C_i = \frac{n_i}{V_i^{общ} \cdot 1000}$$

5. Оценка механизма взаимодействия криогелей хитозана с радионуклидами методом ИК-спектроскопии

ИК-спектроскопия является одним из самых распространенных методов структурного анализа и идентификации органических соединений. Метод используют для решения различных задач: определение природы вещества; на основании ИК-спектра можно установить, отвечает ли строение вещества предлагаемой формуле, а также выбрать среди нескольких структур наиболее вероятную или предложить структуру вещества неизвестного ранее. Метод весьма эффективен для определения структуры координационного центра.

Запись ИК-спектров проводят на ИК-спектрометре Specord-M-80 с запresseванных в вакууме таблеток, содержащих навеску исследуемого образца в количестве 0.0020 – 0.0030 г, растертую с 1.5 – 2 г KBr. Режим записи ИКС: область сканирования 4000 – 200 см⁻¹, время интеграции 1 с, шаг сканирования 8 см⁻¹, ширина щели 8 см⁻¹. Обработку спектров проводят с помощью пакета программ Win-IR v.4 (Bio-Rad, Digilab Division). Исследование образцов сорбентов проводят до и после сорбции.

Образцы для ИК-спектроскопии готовят следующим образом. Исходный криогель хитозана высушивают на воздухе, а затем в сушильном шкафу при t=80°C. Криогели хитозана, содержащие UO₂²⁺ и Eu³⁺, промывают водным раствором, подкисленным HNO₃ до pH=5. Криогель хитозана, содержащий Sr²⁺, промывают водным раствором, подщелаченным NH₄OH до pH=9. Образцы высушивают на воздухе, а затем в сушильном шкафу при t=80°C. Для приготовления таблетки 20-30 мг высушенного образца перемешивают с 1.5-2 г KBr, растирают и прессуют таблетку под давлением в вакууме.

Методика Б.3

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕКСТИЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени
А.Н. КОСЫГИНА»

«УТВЕРЖДАЮ»

Ректор

проф. Николаев С.Д.



**РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ ГИДРОГЕЛЕЙ ИЗ
ХИТОЗАНА ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ РАСТВОРОВ
РАЗЛИЧНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА**

Составили:

Нач. радиохимической лаборатории
федерального бюджетного учреждения
«Национальный исследовательский
центр «Курчатовский институт»

к.х.н. Велешко И.Е. *И.Е. Велешко*

к.х.н. Велешко А.Н. *А.Н. Велешко*

к.х.н. Румянцева Е.В. *Е.В. Румянцева*

Руководитель работ по контракту №
16.740.11.0059

д.х.н., проф. Кильдеева Н.Р. *Н.Р. Кильдеева*

Москва 2011

Практическое использование сорбентов на основе криогелей хитозана, представляющих собой цилиндрические частицы размером 5x5x5мм, возможно как в аппаратах периодического действия - фильтрах, так и в аппаратах с непрерывным движением реагирующих фаз - колоннах различной конструкции, например, фильтрационные колонны. Однако при расчете процесса сорбции с использованием сорбента таких геометрических размеров необходимо учитывать гидродинамические особенности поведения слоя такого материала в конкретном аппарате.

Большая поверхность сорбента, имеющего форму цилиндра, по сравнению со сферическим, несомненно, улучшит кинетические характеристики процесса сорбции с его использованием. Это особенно важно при очистке НАО, где концентрация извлекаемого компонента $x < 0.001$ М. Расчет показывает, что по удельной поверхности слоя цилиндрический сорбент аналогичен сферообразному сорбенту с диаметром гранул 3 мм, размеру, характерному для многих промышленно используемых гранулированных ионитов с полимерной матрицей.

Показано, что использовании цилиндрического сорбента в аппаратах периодического действия стандартной конструкции в условиях свободной засыпки будут улучшены кинетические характеристики процесса сорбции, но сопровождаться это улучшение будет уменьшением продолжительности работы фильтра. Этот недостаток может быть устранен при использовании фильтров с подвижным верхним дренажем. Учитывая тот факт, что криогели хитозана подобны пористой губке, обладающей сжимаемостью, слой сорбента может быть уплотнен до величин большей порозности, характерной для сферических гранул. При таком уплотнении объем загруженного в фильтр сорбента обеспечит требуемую продолжительность его работы, но произойдет ухудшение кинетических характеристик процесса сорбции за счет частичного экранирования реакционной поверхности соприкасающихся частиц. Кроме того, применение в фильтре подвижного верхнего дренажа усложнит конструкцию аппарата и снизит его надежность в целом, что при условии его дистанционного обслуживания нежелательно. Следовательно, выгода от применения цилиндрического сорбента в аппаратах периодического действия при общем рассмотрении процесса сорбции неочевидна, поэтому оптимизация необходима для каждого конкретного случая использования.

Для использования в аппаратах с непрерывным движением реагирующих фаз могут быть рекомендованы колонны, обеспечивающие интенсивное перемешивание в поперечном сечении, не позволяющее цилиндрическому сорбенту структурироваться в объеме аппарата. Интенсивное перемешивание реагирующих фаз в поперечном сечении колонны достигается за счет секционирования реакционной зоны по высоте пакетом распределительных тарелок КРИМЗ, которые при наложении на столб жидкости в колонне низкочастотных колебаний - пульсации - создают в межтарельчатом пространстве тангенциально закрученные потоки.

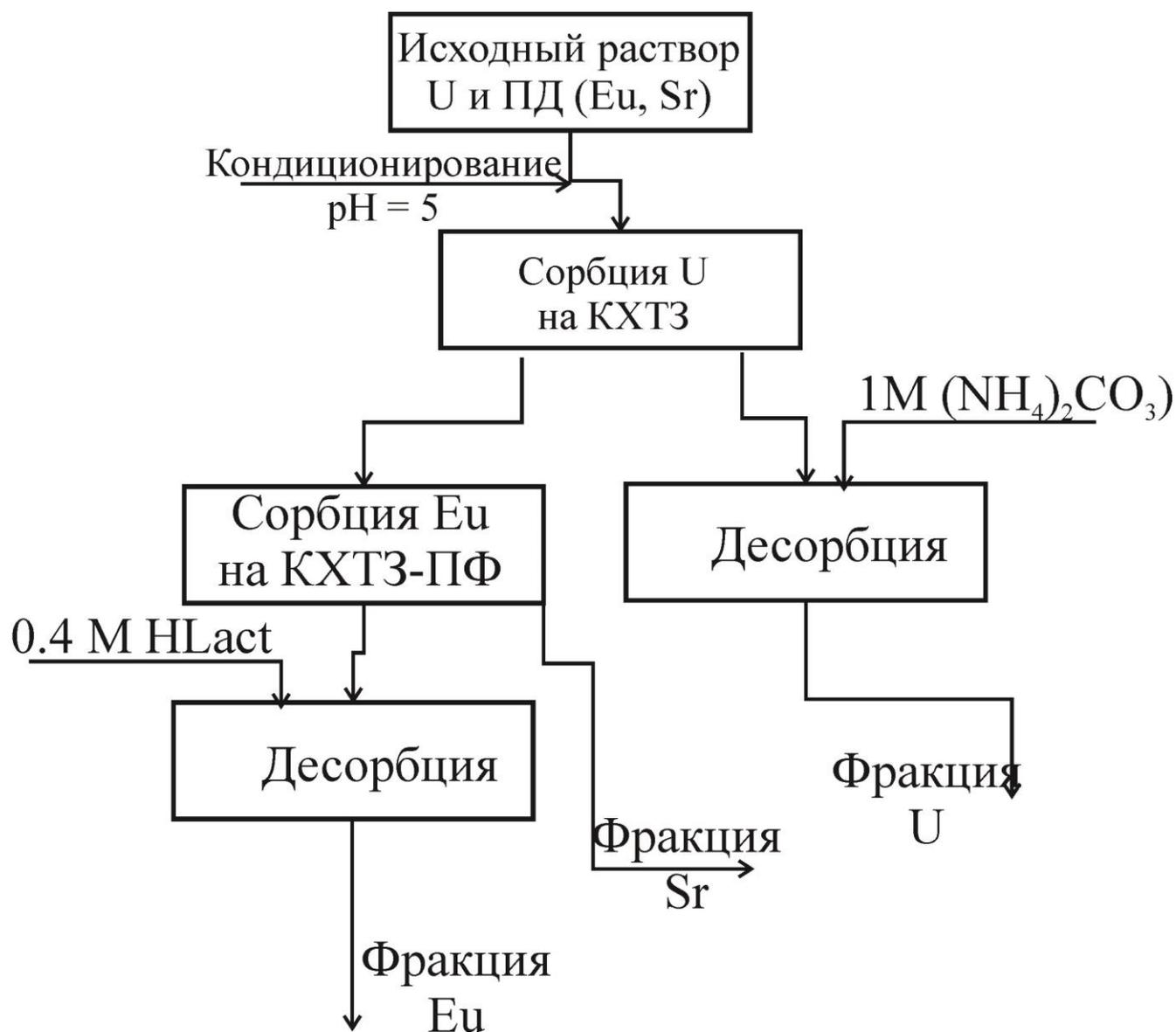
Таким образом, при использовании цилиндрического сорбента в противоточных сорбционных пульсационных колоннах с насадкой КРИМЗ будет достигнута высокая эффективность процесса сорбции при значительном сокращении объема аппарата.

Экспериментальное исследование закономерностей сорбции радионуклидов U, Eu, Sr из растворов их солей на широкопористом криогеле, сшитым ГА (КХТЗ) и криогеле хитозана, модифицированном ПФ (КХТЗ-ПФ) показало, что Sr и Eu практически не сорбируются на КХТЗ, но эффективно взаимодействуют с КХТЗ-ПФ. Максимальные коэффициенты распределения при сорбции на КХТЗ-ПФ обнаружены для Sr в растворах при pH 9-9.5, а для Eu при pH=4.

В отличие от этих элементов сорбция урана протекает в значительной степени не только на КХТЗ-ПФ, но и на КХТЗ. Найденные различия в значениях емкости незначительные, 4.8 и 5.3 ммоль/г соответственно. Максимальное значение K_d достигались при pH 5. Расчет кинетических характеристик показал, что время установления равновесия составляет на КХТЗ-ПФ 15-20 мин для U и Sr и 60 мин для Eu. Процессы взаимодействия всех радионуклидов протекает во внешнедиффузионной области.

Проведенные эксперименты позволили установить, что состав растворов и концентрация солей оказывает существенное влияние на эффективность выделения элементов. Показано, что КХТЗ и КХТЗ-ПФ могут извлекать элементы из растворов с низким содержанием солей.

Анализ полученных закономерностей позволил рекомендовать технологическую схему разделения и фракционного выделения U, Sr, Eu из низкосолевых растворов с использованием КХТЗ и КХТЗ-ПФ.



Принципиальная технологическая схема разделения U, Eu от Sr из низкосолевых НАО с использованием сорбентов – КХТЗ и КХТЗ-ПФ.

Расход сорбента при проведении процесса по предложенной схеме составляет менее 1 г/л, что соответствует технологическим требованиям.

Рассмотренные варианты аппаратного оформления процесса позволили рекомендовать для процесса разделения U, Eu от Sr путем сорбции на модифицированных и немодифицированных криогелях хитозана фильтрационные полунепрерывные колонны и противоточные непрерывно действующие пульсационные колонны с насадкой КРИМЗ.