

ВОЗМОЖНОСТИ ХИТИНОВЫХ БИОСОРБЕНТОВ В РЕШЕНИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ОЧИСТКИ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

Ряд проблем, связанных с Чернобыльской катастрофой, наиболее успешно можно решить с использованием биосорбентов на основе грибного хитина, которые получили общее название «Микотон». Их получают с клеточных стенок высших грибов. Показаны уникально высокие сорбционные особенности этих материалов относительно урана, плутония, америция, цезия и других тяжелых металлов. Испытания на реальных радиоактивных отходах Чернобыльской и Хмельницкой АЭС показали, что хитиновые сорбенты с грибов способны в 1000 раз сократить их радиационную активность. Биосорбенты с ферромагнитными особенностями могут быть использованы для дезактивации почвы и донных отложений водоемов.

Ключевые слова: хитиносодержащие сорбенты, жидкие радиоактивные отходы, атомные электростанции, объект «Укрытие», дезактивация ЖРО.

Низку проблем, пов'язаних з Чорнобильською катастрофою, найбільш успішно можна вирішити з використанням біосорбентів на основі грибного хітину, що отримали загальну назву «Мікотон». Їх отримують із клітинних стінок вищих грибів. Показано унікально високі сорбційні властивості цих матеріалів стосовно урану, плутонію, америцію, цезію та інших токсичних важких металів. Випробування на реальних радіоактивних відходах Чорнобильської та Хмельницької АЕС виявили, що хітинові сорбенти з грибів здатні в 1000 разів знизити їх радіаційну активність. Біосорбенти з ферромагнітними властивостями можуть бути використані для дезактивації ґрунтів та донних відкладень водою.

Ключові слова: хітинові сорбенти, рідкі радіоактивні відходи, атомні електростанції, об'єкт «Укриття», дезактивація РРВ.

Number of problems of Chernobyl catastrophe can be most successfully solved with chitin biosorbents «Mycoton» made from cell walls of the higher fungi. «Mycoton» have showed unically high sorbtion qualities for uranium, plutonium, americium, cesium and toxic heavy metals. Tests on real radioactive wastes departed of Chernobyl and Khmelnitky NPP shows that chitin sorbents are capable to reduce in 1000 times activity of liquid radioactive wastes. Biosorbents with ferromagnetic properties can be used for decontamination of soil and bottom sediments of water bodies.

Key words: chitin biosorbents, radioactive wastes, liquid radioactive wastes, atom electric power station, decontamination.

Тяжелые металлы и долгоживущие радионуклиды особенно опасны для природы и человека потому, что, в отличие от многих других веществ, они не разлагаются и имеют тенденцию к накоплению. Они включаются в биологический круговорот

веществ на длительные периоды времени и могут переноситься водотоками на большие расстояния. Поэтому одни только природоохранные мероприятия не способны в ближайшей перспективе радикально решить проблему защиты от губительного загряз-

нения тяжелыми металлами. Для этого необходимы активные действия по удалению тяжелых металлов, как на путях их попадания в организм человека, так и из основных источников их поступления в природную среду – промышленных стоков и выбросов. Особую опасность представляют такие металлы, как ртуть и кадмий, поскольку из биологических объектов они практически не выводятся. Однако и такие широко распространенные металлы, как медь, никель, хром и цинк, тоже представляют большую опасность, так как попадая в обычные канализационные стоки, они нарушают работу систем очистки сточных вод и отравляют поля орошения и водоемы.

На атомных предприятиях России в настоящее время ежегодно образуется не менее 7 млн кубометров ЖРО низкого и среднего уровня активности (суммарной активностью более 2 млн кюри). За все время их эксплуатации накоплено более 400 млн м³, или около 200 млн кюри. Проблема усугубляется еще и тем, что большая часть таких ЖРО находится в совершенно неконтролируемом состоянии (в открытых водоемах или в глубинных скважинах). Огромные регионы России, Украины и Белоруссии оказались загрязненными в результате Чернобыльской катастрофы. Основу долговременных радиоактивных загрязнений составляют долгоживущие радионуклиды. В основном это продукты деления, такие как Cs-137, Sr-90, Zr-93, 95, Ru-106, Ce-144, Sm-151, Eu-154, изотопы трансурановых элементов (Np-237, Pu-238, 239, 240, Am-241, 243, Cm-244) и радиоактивные изотопы, образующиеся в конструкционных материалах в результате взаимодействия с нейтронами (Co-60, Mn-54). Большинство этих элементов относится к числу тяжелых металлов.

Переработка отходов с таким широким спектром химических элементов с целью их выделения, концентрирования и дальнейшего безопасного захоронения представляет собой сложнейшую технологическую задачу. Ее сложность усугубляется еще и тем, что большинство тяжелых металлов, и особенно радионуклидов, проявляют свою токсичность в весьма низких концентрациях, составляющих доли миллиграмма на килограмм воды или почвы. Извлечение таких малых количеств обычными химическими методами дорого и неэффективно. Наиболее перспективны в этом отношении сорбционные методы и селективные сорбенты. Известно большое количество минеральных, синтетических и органических сорбентов, специфичных по отношению к тяжелым металлам и радионуклидам. Единственным преимуществом минеральных сорбентов является их низкая стоимость, тогда как их недостатки (низкая эффективность; параллельный захват биологически важных микроэлементов; необходимость иметь дело с большим набором различных сорбентов и низкий коэффициент компактирования) заставляют искать другие виды сорбентов.

Сегодня в Украине на четырех действующих АЭС и в объекте «Укрытие» накоплены колос-

сальные количества жидких радиоактивных отходов ЖРО. По данным на 2000 г. [1], годовой прирост объемов ЖРО на АЭС Украины в среднем составляет 11-13 % от проектных объемов хранилищ, при этом свободный объем хранилищ составляет на Хмельницкой, Ровенской, Южно-Украинской и Запорожской АЭС около 20 %, 22 %, 35-40 % и 40 % соответственно. Как известно, технологические растворы перерабатываются исключительно термическим методом и сохраняются на АЭС в виде кубовых остатков. Насыщенность радиоактивных растворов солями и другими примесями значительно препятствуют эффективной очистке ЖРО на традиционных ионообменных материалах. Сохранение этой ситуации в ближайшие годы приведет к серьезным проблемам в эксплуатации АЭС. Таким образом, сегодня особую актуальность приобретает создание новых сорбционных технологий, способных эффективнее связывать радионуклиды в растворах с высокими концентрациями солей.

Следует подчеркнуть, что переработка ЖРО объекта «Укрытие» имеет свои особенности, обусловленные большим разнообразием воды по химическому и изотопному составу в различных помещениях, затрудненным доступом к местам ее скопления, а главное – с наличием в воде ряда помещений значительных количеств ядерно-опасных элементов. Поэтому наиболее рациональным можно считать создание для «Укрытия» специальных технологий обращения только с ЖРО, загрязненных долгоживущими ядерно-опасными материалами, которые должны обеспечивать селективное извлечение делящихся элементов и полный комплекс безопасного обращения с ними.

Целью нашей работы является оценка новых материалов и технологий селективного выделения ядерно-опасных материалов и тесно связанных с этим вопросов, использование которых может обеспечить прорыв в проблеме дезактивации радиоактивных отходов АЭС и объекта «Укрытие». Большой комплекс НИОКР в этом направлении был выполнен в ИКБГИ НАН и ИПБ АЭС НАН Украины в сотрудничестве с РНЦ «Курчатовский институт» и НИКИМТ (Россия) при финансовой поддержке немецкой фирмы NUKEM Nuklear в период с 1991 по 2006 годы.

Особое место среди сорбентов занимают связывающие материалы биологического происхождения. Они обладают хорошими сорбционными свойствами и имеют возможности химической модификации. В последние годы много внимания уделяется применению хитиновых сорбентов. Хитин – единственный полисахарид, в молекуле которого имеется азот, входящий в ациламинную группу. Благодаря этому, хитин и ряд его производных обладают мощными сорбционными свойствами. Основным механизмом сорбции у хитина является образование хелатов, поэтому он связывает практически все тяжелые металлы, в том числе и актиниды, и индифферентен к

легким металлам, например, к таким биогенным элементам, как калий, натрий, кальций и др.

Из научной и патентной литературы известна широкая сфера применения хитиновых сорбентов. Они эффективны для извлечения урана из растворов и морской воды, удаления примесей плутония, очистки воды из системы охлаждения ядерного реактора от различных радионуклидов, а также для извлечения подавляющего большинства тяжелых металлов – свинца, ртути, кадмия, мышьяка, висмута и др. [2-12].

В последние годы на основе грибного хитина разработан волокнистый хитинсодержащий материал с толщиной волокон 3-5 мкм и длиной до нескольких миллиметров. Волокна имеют полое строение с толщиной стенки от 0,2 до 1 мкм. Основу волокон составляют хитиновые микрофибриллы толщиной 15-25 нм. Грибные хитиновые микрофибриллы содержат до 250 линейных полисахаридных цепочек толщиной 12-25 нм и длиной несколько микрон, образуя единую жесткую структуру, площадь которой может превышать 1 000 м² на 1 г сорбента [7, 8]. Благодаря такой архитектонике в процессе сорбции эффективно участвует внешняя и внутренняя поверхность микрофибрилл, пространство между которыми заполнено глюкановым матриксом с растворенными в нем меланинами. В зависимости от поставленных требований, химическим составом волокон можно варьировать в широких пределах: содержание хитина может задаваться от 60 до 95 %, глюканов – от 5 до 35 % и меланинов – от 0 до 10 %. Такие материалы на основе хитина получили название «Микотон» [13-16].

Базовый материал поддается модификациям за счет введения в него различных химических радикалов или соединений. В частности, для усиления сорбционных свойств по отношению к цезию был разработан устойчивый комплекс хитинсодержащих волокон с ферроцианидом меди [17-19]. Сорбент с ферроцианидом меди получил название «Микотон-Сс».

Использование полого строения волокон позволяет придавать материалу магнитные свойства [13] путем введения кристаллов ферромагнитных

материалов внутрь волокон. Материалы с такой модификацией приобретают способность притягиваться к магниту и получили название «Микотон-М» [15].

Микотон может использоваться в качестве фильтрующего материала в действующих линиях очистки и кондиционирования ЖРО для осветлительных (механических) фильтров, а также в качестве ионообменного материала в колоннах ионных фильтров для специфической сорбции загрязнения.

Наличие в хитине нескольких функциональных групп (гидроксильных, карбонильных, аминных, ацетиламидных и кислородных мостиков) обуславливает достаточно сложный механизм сорбции металлов и радионуклидов. В зависимости от условий, он может включать комплексообразование, ионный обмен и поверхностную адсорбцию, но преобладает хелатное комплексообразование, связанное с высокой электронудорной способностью атомов азота и кислорода [20-25]. Благодаря этому, хитиновые сорбенты характеризуются широким спектром поглощаемых элементов – ионы всех металлов, за исключением щелочных и щелочно-земельных. При этом такие сорбенты не связывают легкие элементы (Na, K, Ca, Mg и др.).

Сорбционные свойства изучали как на модельных системах, так и на реальных технологических отходах АЭС, жидких РАО (очистка от радионуклидов цезия, трансурановых элементов) и загрязненных природных объектах (очистка от тяжелых металлов).

Изучено влияние различных значений pH, минеральных и органических кислот на сорбционные показатели. Оптимум pH находится в пределах от 5 до 6 как для сорбента на основе хитина – «Микотон-Сн», так и для сорбента на основе хитозана – «Микотон-Снс». При этом первый показал более высокие качества (рис. 1). Наиболее высокие сорбционные свойства показаны в растворах органических кислот.

При наличии в растворах различных кислот сохраняются высокие коэффициенты распределения для трансурановых элементов (рис. 2, 3).

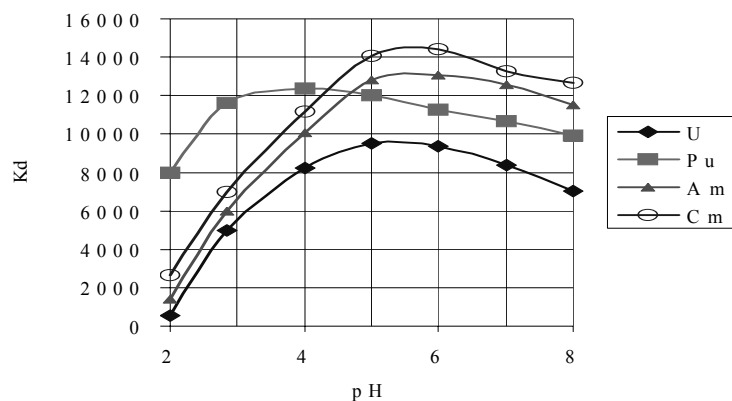


Рис. 1. Влияние pH на сорбцию «Микотон-Сн» урана, плутония, америция, цезия

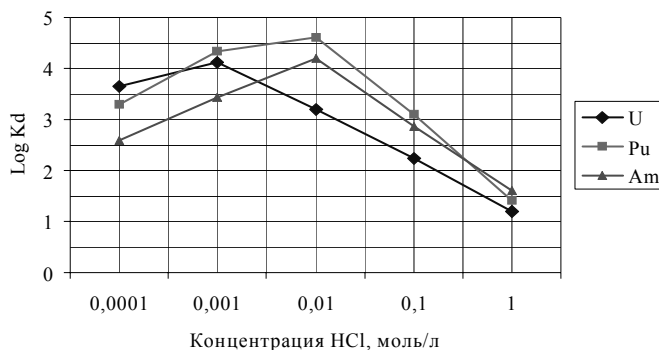


Рис. 2. Влияние концентрации соляной кислоты на сорбцию урана, плутония, америция сорбентом «Микотон-Сн».

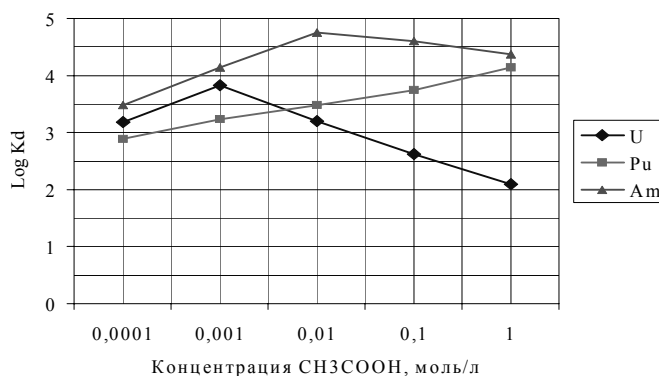


Рис. 3. Влияние концентрации уксусной кислоты на сорбцию урана, плутония, америция сорбентом «Микотон-Сн»

Как уже упоминалось, важной особенностью сорбентов «Микотон» является их индифферентность к легким металлам – К, Na, Са и другим элементам, концентрация солей которых до 400 г/л не оказывает существенного влияния на сорбционные показатели. Кроме того, такие сорбенты устойчиво работают в растворах с высоким содержанием поверхностно-активных веществ (до 5 г/л) и нефтепродуктов (до 0,1 г/л).

Равновесие для трансурановых элементов и большинства тяжелых металлов, сорбция которых

идет с образованием хелатов, достигается за 120-150 минут. Для тяжелых металлов высокие коэффициенты распределения сохраняются в диапазоне рН от 2 до 6 (рис. 4).

Как показано на рис. 5, анионный состав раствора существенно не влияет на связывание тяжелых металлов хитинсодержащим сорбентом – коэффициент распределения не опускается ниже 2 300.

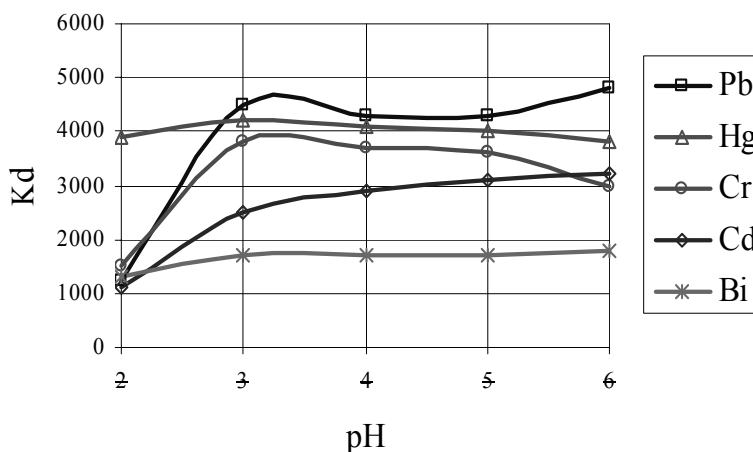


Рис. 4. Влияние рН раствора на сорбцию тяжелых металлов сорбентом «Микотон-Сн»

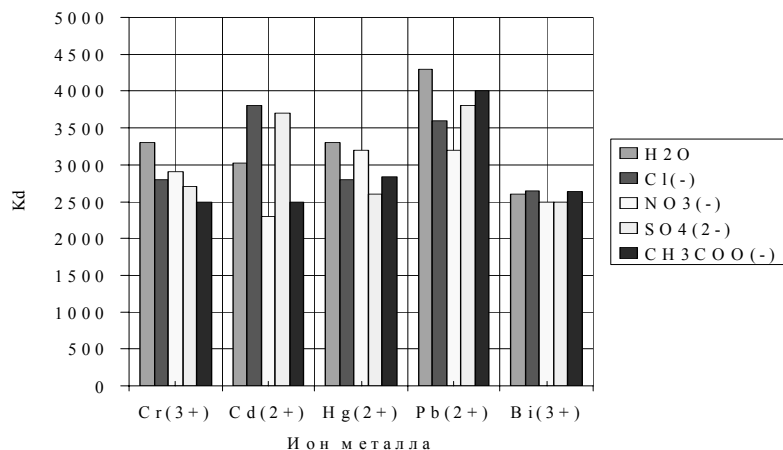


Рис. 5. Влияние анионного состава растворов на сорбцию тяжелых металлов

В реальных образцах загрязненной воды для большинства тяжелых металлов сорбент «Микотон-

Сн» также показал высокие значения коэффициентов распределения – от ~60 до 100 (табл. 1).

Таблица 1

Очистка донных отложений реки Днепр от загрязнений тяжелыми металлами (ферромагнитный сорбент «Микотон-М»)

№ пробы	Металлы	Содержание до очистки, мг/кг	Содержание после очистки, мг/кг	Коэффициент очистки
1	Mn	218,00	2,7	~ 80
	Cd	0,52	< 0,005	> 100
	Pb	253,00	4,2	~ 60
	Hg	44,00	< 0,4	> 100
2	Mn	922,00	13,0	~ 70
	Cd	0,49	< 0,004	> 100
	Pb	19,00	< 0,17	> 100
	Hg	9,00	< 0,08	> 100

Высокие сорбционные и технологические показатели сорбентов «Микотон-Сс» позволили предложить его для очистки кубовых остатков жидких радиоактивных отходов Чернобыльской АЭС (27, 28) и Хмельницкой АЭС. Испытания на

различных радиоактивных отходах с высоким солесодержанием показали, что этот сорбент обеспечивает снижение уровня активности не менее, чем в 1 000 раз (табл. 2-4).

Таблица 2

Очистка ЖРО объекта «Укрытие» ЧАЭС

Изотоп (элемент)	Исходный раствор, Бк/л	После сорбции «Микотон», Бк/л	После сорбции «Микотон-Сс», Бк/л	К _{очистки}
Cs-137	673400	636 400	1003	~640 000
Sr-90	510	22	2	~250
Pu	510	5	5	~100
U (мкг/л)	1150	21	10	~120

Таблица 3

**Очистка кубовых остатков ЖРО, Чернобыльская АЭС
Содержание солей – 300-400 г/л**

Источник кубовых остатков	Изотоп	Исходный раствор, Бк/л	После сорбции «Микотон», Бк/л	К _{очистки}
201/2	¹³⁷ Cs	210 900	37	~5 700
	⁶⁰ Co	6 700	305	~20
	S(b)	229 400	300	~760
201/3	¹³⁷ Cs	18 500 000	590	~31 000
	⁶⁰ Co	40 700	1 820	~20
	S(b)	19 610 000	3 550	~5 500

Такие же высокие коэффициенты очистки сорбент обеспечивает при дезактивации различных

вод – жидких радиоактивных отходов, загрязненных в результате аварии на ЧАЭС (табл. 4).

Таблица 4

Очистка ЖРО объекта «Укрытие»

Источник ЖРО	Изотоп	Исходный раствор, Бк/л	После сорбции «Микотон», Бк/л	К.очистки
Помещение 002	¹³⁷ Cs	2 900 000	730	~4 000
	⁶⁰ Co	150	5	~30
	S(b)	3 000 000	1000	~3 000
Помещение 0054	¹³⁷ Cs	1		3 000
	⁶⁰ Co	510	22	~20
	S(b)	510	5	~2 000

Большая емкость сорбентов позволяет очищать до 1 000 объемов жидких радиоактивных отходов на одном объеме сорбента. В тоже время материал характеризуется малой зольностью и позволяет после отжига получать компактные высокоактивные твердые РАО. Благодаря этому, технология дезактивации с использованием хитинового сорбента дает возможность уменьшить объемы РАО, отправляемого на отверждение и далее на захоронение до 250 раз.

Высокая радиационная стойкость хитина и хитозана позволила рассмотреть возможности этих материалов для концентрирования отходов ядерного топлива – радиоактивных изотопов цезия, циркония, гафния и других элементов из воды, циркулирующей в системе охлаждения реактора [28].

Заключение

Материалы на основе грибного хитина перспективны для создания технических сорбентов для очистки ЖРО сложного состава. Они легко

вписываются в существующие технологические схемы переработки ЖРО атомных станций, пригодны для очистки кубовых остатков с высокими содержаниями солей и удаления тяжелых металлов из природных вод. По сорбции тяжелых металлов существует масса данных, свидетельствующих о перспективности применения хитиновых сорбентов как в аналитической практике, так и для переработки промышленных отходов, с целью удаления опасных примесей и регенерации ценных металлов. Некоторые из полученных сорбентов, обладающих хорошими технологическими характеристиками, в частности волокнистый сорбент Микотон, в самое ближайшее время может найти применение для дезактивации ЖРО и реабилитации загрязненных территорий.

Выражаем искреннюю благодарность сотрудникам химцеха Чернобыльской АЭС В.П. Сулимову, В.Л. Заболотных и В.Н. Куцу за проведение радиохимических испытаний сорбентов «Микотон» на реальных ЖРО.

ЛИТЕРАТУРА

1. Отчет «Требования и рекомендации по выбору первоочередных типов контейнеров для сбора, хранения и переработки РАО АЭС Украины», ИПЭ АЭС, НАЭК «Энергоатом». – Киев, 2000.
2. Андреев П.Ф., Плиско Е.А., Рогозина Э.М. Взаимодействие разбавленных растворов солей уранила с хитином и некоторыми эфирами целлюлозы // Геохимия. – 1962. – № 6. – С. 536-539.
3. Sakaguchi T., Horikoshi T. Narajima A. Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems. Part. VII. Adsorption of heavy metal ions by chitin phosphate and chitosan phosphate // Nippon Nogei Kagaku Kaishi. – 1979 a. – 53. – P. 149-156.
4. Sakaguchi T., Nakajima A. Recovery of uranium by chitin phosphate and chitosan phosphate // 2nd Proc. Int. Conf. «Chitin and Chitosan», July, 12-14, 1982, Sapporo, Japan. – Japan, 1982. – P. 177-182.
5. Muzzarelli R.A.A., Tanfani F., Emanuelli M. Chelating derivatives of chitosan obtained by reaction with ascorbic acid // Carbohydr. Polym. – 1984. – 4, N 2. – P. 137-151.
6. Silver G.L. Decontamination of plutonium-containing water with chitin // Pat. US N 4120933, 1978.
7. Muzarelli R.A.A., Siois L. Chitosan for the collection from seawater of naturally occurring zinc, cadmium, lead and copper // Talanta. – 1971. – 18. – P. 853-858.
8. Muzzarelli R.A.A. Natural Chelating Polymers. – 1973. – P. 55-83.
9. Onsoyen E., Skaugrud O. Metal recovery using chitosan // J. Chem. Technol. and Biotechnol. – 1990. – 49, N 4. – P. 395-404.
10. Roberts G.A.F. Chitin chemistry. - Basingstoke: Macmillan Press, 1992. – 352 p. – ISBN O-333-52417-9.
11. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. Сорбционные свойства хитина и его производных. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение / Ред. К.Г. Скрябин, Г.А. Вихорева, В.П. Варламов. – Москва: Наука, 2002. – С. 217-246.
12. Muzzarelli R.A.A. Chitosan-glucan complex // Pat. Ger. 2923802. – 1979. Ital. Appl. 1978.
13. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. Способ получения хитинсодержащего материала. Пат. Российской Федерации № 2073015, МКИ С 08 В 37/08 // Приор. 11.10.1991, опубл. 10.02.1997. – 10 с.
14. Gorovoj L.F., Kosyakov V.N. Mucoton – new chitin materials produced from fungi. Chitin World. Proc. 6-th Int. Conf. on Chitin and Chitisan. Gdynia, Poland, 16-19 Aug 1994. Eds.: Z.S.Karnicki et al. Wirtschaftsverlag NW, Bremerhaven, 1995. – P. 632-647.
15. Kosyakov V.N., Yakovlev N.G., Gorovoj L.F. 1. Utilisation of chitin-chitosan biosorbents for environmental and radioactive waste management. Waste management and site restoration. C.Rennou and O.Bitchaeva eds. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1997. – P. 119-131.
16. Горовой Л.Ф., Косяков В.Н. Клеточная стенка грибов – оптимальная структура для биосорбции. Биополимеры и клетка. – 1996. – Т. 12. – № 4. – С. 49-60.

17. Косяков В.Н., Яковлев Н.Г., Велешко И.Е., Горовой Л.Ф. Сорбция актиноидов на хитиновых сорбентах волокнистой структуры. Радиохимия. – 1997. – Т. 39. – № 6. – С. 540-543.
18. Gorovoj L., Kosyakov V. Adsorption means for radionuclides. EP 1062668. Int. Cl⁷ G21F 9/12. 2002.
19. Косяков В.Н., Велешко И.Е., Яковлев Н.Г., Горовой Л.Ф. Получение, свойства и применение модификаций сорбента Микотон // Радиохимия. – 2004. – Т. 46. – № 4. – С. 356-361.
20. Gorovoj L., Kosyakov V., Veleshko I. Chitin biosorbents for radioactive waste decontamination. Chitosan in pharmacy and chemistry. R.A.A.Muzzarelli and C.Muzzarelli, eds. Atec, Italy. 2002. – P. 353-358.
21. Klan J., Randa Z., Benada J., Horyna J. Investigashion of non-radioactive rubidium, cesium and radiocesium in higher fungi. Ceska Mykol. – 1988. – 42, N 3. – P. 158-169.
22. Gonzalez-Davila M., Santana-Casiano J. M., Millero F.J. The adsorption of cadmium and lead (II) to chitin in seawater // J. Colloid. Interface Sci. – 1990. – 137, N 1. – P. 102-110.
23. Li Chunfang, Li Bangliang. Adsorption of metallic cations by chitin. Huaxue Shigie. – 1990. – 3, N 2. – P. 69-70; Ashworth I.J., Amin J.V. A mechanism for mercury tolerance in fungi // Phytopathology – 1964. – 54. – P. 1459-1463;
24. Venkateswerlu G., Sivarama Sastry K. The mechanism of uptake of cobalt ions by Neurospora crassa // Biochem. J. – 1970. – 118. – P. 497-503.
25. Paton W.N., Budd K. Zinc uptake in Neocosmospora vasinfecta // General Microbiol. – 1972. – 72. – P. 173-184;
26. Rudall K.M. Conformation of chitin-protein complexes // Conformation Biopomers...Ramachandran, G. N. (eds). Academic. Press. London. – 1967. – Vol.1;
27. Gooday G.W. Chitin and chitosan in fungi. 1st Summerschool of the European Chitin Society «EUCHIS». Chitin in life sciences. Marie-Madeleine Giraud-Guille (eds), Banauls-sur-Mer, France., 1996. – P.20-29;
28. Muzzarelli R.A.A., Rocchetti R., Marangio G. Separation of zirconium, niobium, cerium and ruthenium for the determination of cesium in nuclear fuel solution //J. Radioanal. Chem. – 1972. – 10. – P. 17-26.

Рецензенти: Кутлахмедов Ю.О., д.б.н., професор;
Томілін Ю.А, д.б.н., професор

© Рибалка В.Б., Горовой Л.Ф., Косяков В.М., Сенюк О.Ф., 2009

Стаття надійшла: 15.03.2009 р.