

## STRESZCZENIE

Przedmiotem rozprawy doktorskiej jest opracowanie metody syntezy nowego nanokompozytowego sorbentu SiEA-KNiFe dedykowanego do sorpcji radioizotopów  $^{134}\text{Cs}$  i  $^{60}\text{Co}$  z roztworów wodnych oraz zbadanie jego użyteczności do sorpcji powyższych radionuklidów z roztworów wody destylowanej i wody morskiej w różnych warunkach prowadzenia procesu.

Promieniowanie emitowane przez radioizotopy cezu obecne w wodzie chłodzącej obiegu pierwotnego elektrowni jądrowych i w wodzie chłodzącej cyrkulującej w basenach do wstępnego przechowywania wypalonego paliwa jądrowego stanowią zagrożenie głównie dla personelu elektrowni jądrowych. W przypadku wystąpienia awarii, jak to miało miejsce podczas wypadku w elektrowni w Fukushima, mogą być też uwolnione do środowiska naturalnego powodując jego skażenie. Inne radionuklidy, takie jak  $^{60}\text{Co}$ , powstający w wyniku aktywacji produktów korozji obecnych w wodzie obiegu pierwotnego, są zawarte w wodzie chłodzącej w mniejszych stężeniach. Ze względu na długi okres połowicznego zaniku i emitowane przenikliwe promieniowanie jonizujące radioizotopy cezu stanowią potencjalne zagrożenie środowiskowe, dlatego wciąż poszukuje się efektywnych i szybkich metod ich usuwania z roztworów wodnych.

Powszechnie stosowaną metodą usuwania radionuklidów z roztworów wodnych jest zastosowanie procesów sorpcji realizowanych przy użyciu odpowiednich sorbentów. Niestety większość wykorzystywanych obecnie do tego celu sorbentów jest bardzo selektywna jedynie względem cezu, co utrudnia jednoczesne usuwanie kilku radioizotopów obecnych w wodach obiegów chłodzących i ich upustach technologicznych. Dodatkowo obserwuje się małą efektywność działania sorbentów w przypadku oczyszczania roztworów wodnych zawierających jony konkurencyjne te występujące w wodzie morskiej. W takim przypadku selektywność sorbentu względem rozważanych radioizotopów znacznie maleje. Ten problem obserwowano w przypadku oczyszczania z radioizotopów cezu wody morskiej, którą używano w dużej ilości w procesach schładzania uszkodzonych reaktorów w elektrowni jądrowej Fukushima Dai-Ichi. Konieczne jest zatem opracowywanie nowych sorbentów charakteryzującymi się odpornością mechaniczną, stabilnością termiczną i chemiczną, odpornością na działanie promieniowania jonizującego, szybkim przebiegiem procesu sorpcji i wysokimi współczynnikami podziału dla wydzielanych radionuklidów.

W literaturowej części pracy przedstawiono i przeanalizowano istotną w kontekście pracy literaturę opisującą genezę powstawania, charakterystykę i określającą obserwowaną aktywność promieniotwórczą radionuklidów obecnych w wodzie chłodzącej obiegu pierwotnego reaktora jądrowego oraz w wodzie w basenach do przechowywania wypalonego paliwa. Analiza dostępnych źródeł wiedzy w szczególności dotyczyła zagadnień ilościowych i jakościowych dotyczących występowania radioizotopów cezu i kobaltu, których usuwanie ze strumieni wodnych stanowi przedmiot tej pracy, w chłodzących obiegach wodnych oraz ciekłych odpadach promieniotwórczych. W dalszej części przeglądu literaturowego omówiono metody stosowane do usuwania radionuklidów ze ścieków promieniotwórczych. W końcowych rozdziałach literaturowej części pracy przedstawiono teorię procesu adsorpcji. Omówiono w nich stosowany w pracy opis kinetyki i termodynamiki procesu oraz przeanalizowano wpływ różnych parametrów fizykochemicznych na jego przebieg. W ostatnim rozdziale części literaturowej przedstawiono charakterystykę różnych rodzajów sorbentów stosowanych obecnie do usuwania radioizotopów cezu i kobaltu ze ścieków promieniotwórczych.

W dalszej części pracy, będącej opisem przeprowadzonych eksperymentów i stosowanych w nich technik pomiarowych, przedstawiono opracowaną własną, chronioną patentem, metodę syntezy sorbentu SiEA-KNiFe selektywnego względem radioizotopów cezu i kobaltu. Następnie przedstawiono wyniki, przeprowadzonej z wykorzystaniem wielu metod pomiarowych, ważnej ze względów procesowych, fizykochemicznej charakterystyki sorbentu. Zbadano morfologię jego powierzchni, określono wielkość powierzchni właściwej, rozmiary ziaren sorbentu oraz określono odporność termiczną i radiacyjną.

W ramach kolejnych eksperymentów zbadano wpływ ważnych parametrów procesowych tj. pH, stężenia początkowego roztworu, temperatury oraz czasu kontaktu faz na efektywność sorpcji radionuklidów  $^{134}\text{Cs}$  i  $^{60}\text{Co}$  w procesie prowadzonym dla zawiesiny. Zbadano również selektywność sorpcji izotopów  $^{134}\text{Cs}$  i  $^{60}\text{Co}$  z roztworów mieszanin tych radionuklidów. W trakcie prowadzenia badań określono również wpływ obecności jonów konkurencyjnych na efektywność sorpcji  $^{134}\text{Cs}$  i  $^{60}\text{Co}$ . Następnie na podstawie uzyskanych danych doświadczalnych dokonano identyfikacji mechanizmów przebiegu procesu oraz wyznaczono izotermy adsorpcji rozważanych izotopów. Ostatnim etapem prac części doświadczalnych było wyznaczenie parametrów termodynamicznych procesu sorpcji dla wytworzonego sorbentu.

Wyniki badań potwierdziły wysoką selektywność otrzymanego sorbentu SiEA-KNiFe względem  $^{134}\text{Cs}$  i  $^{60}\text{Co}$ , zarówno w układach jednoskładnikowych, jak i zawierających mieszaninę tych radionuklidów. Uzyskane wysokie współczynniki podziału dla wszystkich badanych układów świadczą o wysokiej efektywności sorbetu w usuwaniu radionuklidów cezu i kobaltu, również w roztworach zawierających jony konkurencyjne. Wykazano, że otrzymany sorbent posiada pożądane z uwagi na efektywność procesu właściwości fizykochemiczne, charakteryzuje się rozwiniętą powierzchnią, stabilnością chemiczną w szerokim zakresie pH i wysoką odpornością termiczną do temperatury 200 °C. Badanie odporności sorbentu na promieniowanie jonizujące potwierdziło jego trwałość nawet po pochłonięciu wysokiej dawki promieniowania jonizującego. Wykazano niezmienną wysoką efektywność sorpcji badanych radionuklidów po napromieniowaniu materiału dawką wynoszącą 100 kGy. Kinetyka sorpcji obu badanych radionuklidów charakteryzuje się dużą szybkością i odpowiada modelowi reakcji pseudo-drugorzędowej, co wskazuje na dominujący udział chemisorpcji w ich wiązaniu. Do opisu sorpcji  $^{134}\text{Cs}$ , zarówno z roztworów wodnych, jak i roztworów wody morskiej, można wykorzystać izotermę Langmuira. Można zatem wnioskować, że adsorbat tworzy na powierzchni adsorbentu monowarstwę cząsteczek oddziaływających z miejscami adsorpcyjnymi, bez ich oddziaływania wzajemnego. Natomiast w przypadku wiązania jonów  $^{60}\text{Co}$  z obu roztworów wodnych do opisu procesu można wykorzystać izotermę Freundlicha opisującą adsorpcję jonów na powierzchniach heterogenicznych (energetycznie niejednorodnych) oraz na adsorbentach mikroporowatych. Ujemne wartości energii swobodnej Gibbsa dla wszystkich badanych układów wskazuje, że procesy sorpcji radionuklidów są samorzutne natomiast dodatnie wartości entropii wskazują na wzrost nieuporządkowania układu.

Wyniki otrzymane podczas realizacji rozprawy doktorskiej wnoszą istotny wkład w rozwój wiedzy dotyczącej separacji głównych radioizotopów z chłodzących obiegów wodnych i ciekłych odpadów promieniotwórczych powstających w energetyce jądrowej. W ramach badań opracowano nową, prostą i szybką metodę syntezy nowego nanokompozytowego sorbentu SiEA-KNiFe. Otrzymany sorbent umożliwia selektywną sorpcję izotopów  $^{134}\text{Cs}$  i  $^{60}\text{Co}$  z roztworów zawierających mieszaninę radionuklidów, również w przypadku obecności jonów konkurencyjnych i jednocześnie charakteryzuje się pożądaną charakterystyką fizykochemiczną. Badania wpływu parametrów operacyjnych realizacji procesu na efektywność i selektywność sorpcji radionuklidów są użyteczne do przygotowania założeń procesowych dla instalacji oczyszczania wody ze skażeń radioaktywnych.

Słowa kluczowe:  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , sorpcja, heksacyjanożelazian potasowo-niklowy, etanoloamina, krzemionka, sorbent nanokompozytowy, odpady radioaktywne