

РАЗРАБОТКА СОРБЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ПЛУТОНИЯ И АМЕРИЦИЯ ИЗ СРЕДНЕАКТИВНЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ ОТХОДОВ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2022 г. Е. В. Лызлова*, А. В. Глухова, А. В. Конников, К. О. Дюг

ПО «Маяк», 456780, Озёрск Челябинской области, пр. Ленина, д. 31

*e-mail: cpl@po-mayak.ru

Поступила в редакцию 15.02.2021, после доработки 05.07.2021, принята к публикации 12.07.2021

Исследованы процессы сорбционного извлечения Ru и Am из азотнокислых имитационных растворов на твердом экстрагенте (ТВЭКСе) AXIONIT MND 40T в статическом режиме. Показано, что коэффициенты распределения Ru и Am на ТВЭКСе достигают максимальных значений в 7.5 моль/л HNO₃. Подобраны десорбирующие растворы, позволяющие избирательно извлекать целевые компоненты из фазы ТВЭКСа. Для эффективной десорбции Ru целесообразно применение восстановительного десорбирующего раствора состава: 3.5 моль/л HNO₃, 10 г/л аскорбиновой кислоты (C₆H₈O₆), 0.2 моль/л N₂H₄, для десорбции Am – раствора 10 г/л ДТПА с pH 5–6. Значения полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) ТВЭКСа по Ru и Am составили 12 и 16 г/л соответственно. Установлена принципиальная возможность сорбционного выделения Ru и Am из реальных жидких среднеактивных отходов химико-металлургического производства (САО ХМП) на ТВЭКСе. Разработана двухстадийная сорбционная технология выделения Ru и Am из жидких САО ХМП, предусматривающая корректировку концентрации HNO₃ в растворах, извлечение Ru на катионите Purolite S957, концентрирование Am из фильтрата на ТВЭКСе, десорбцию Ru и Am из фазы сорбентов, регенерацию ТВЭКСа, дополнительную очистку десорбата Am на катионите Purolite S957 при необходимости получения очищенного концентрата ²⁴¹Am.

Ключевые слова: плутоний, америций, катионит Purolite S957, ТВЭКС AXIONIT MND 40T, сорбция, десорбция, САО ХМП, азотнокислые растворы.

DOI: 10.31857/S0033831122020095, **EDN:** FOVEKK

В результате сорбционного выделения Ru из азотнокислых регенерационных растворов на ХМП образуются жидкие САО, которые в перспективе планируется перерабатывать по осадительно-фильтрационной технологии для перевода в категорию промышленных отходов. В результате реализации данной технологии будут образовываться твердые отходы с высоким содержанием ²⁴¹Am, относящиеся к категории высокоактивных отходов, которые предполагается направлять на длительное контролируемое хранение. С целью снижения затрат и рисков, связанных с хранением данных отходов, специалистами ПО «Маяк» разработан вариант

снижения их активности за счет извлечения ²⁴¹Am из жидких САО. Предложена сорбционная технология двухстадийного глубокого выделения Ru и Am из отходов с использованием бифункционального катионита Purolite S957 и ТВЭКСа AXIONIT MND 40T.

Для выделения америция из азотнокислых растворов предложено использовать ТВЭКС, синтезированный ЗАО «Аксион – редкие и драгоценные металлы» (г. Пермь). В процессе синтеза активный компонент ТВЭКСа – N,N,N',N'-тетраоктил-3-оксапентан-1,5-диамид дигликолевой кислоты – в режиме суспензионной полимеризации вводили в матрицу стирол-дивинилбензольного

Таблица 1. Физико-химические свойства сорбционных материалов

Наименование показателя	Катионит Purolite S957	ТВЭКС AXIONIT MND 40T
Внешний вид	Сферические гранулы черного цвета	Сферические гранулы светло-бежевого цвета
Матрица	Полистирол, сшитый дивинилбензолом	Полистирол, сшитый дивинилбензолом
Структура	Макропористая	Макропористая
Функциональная (активная) группа	Фосфоновая и сульфоновая кислоты	<i>N,N,N',N'-тетра-н-октиламида</i> дигликолевой кислоты
Статическая обменная емкость, не менее	24 мг-экв/г (по Fe ³⁺)	0.5 мг-экв/г (по Nd ³⁺)
Влажность, %	55–70	5–15
Средний размер зерна, мм	0.55–0.75	0.40–0.70
Насыпной вес, г/л	755–785	518–590

сополимера. Активный компонент ТВЭКСа, согласно литературным данным [1], позволяет эффективно извлекать Am из азотнокислых растворов. В то же время, согласно литературным данным [2], наряду с Am активный компонент ТВЭКСа способен извлекать Ru. С целью осуществления более эффективной сорбции Am на ТВЭКСе и получения очищенного препарата ²⁴¹Am предложена двухстадийная технология, предусматривающая предварительную очистку жидких САО ХМП от Ru на катионите Purolite S957 и последующее концентрирование Am на ТВЭКСе AXIONIT MND 40T [3–8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные физико-химические свойства сорбционных материалов, используемых в работе, приведены в табл. 1.

ИК спектроскопические исследования ТВЭКСов показали отсутствие химической связи между стиролдивинилбензольным сополимером и активной группой, что в процессе эксплуатации может приводить к частичной потере активного компонента вследствие его растворимости при контакте с водными растворами и, соответственно, к снижению эффективности сорбции [9, 10]. Поэтому перед проведением экспериментов исследовали стабильность ТВЭКСа AXIONIT MND 40T при работе в циклическом режиме. В динамических условиях оценивали степень вымывания активного компонента – *N,N,N',N'-тетра-н-октиламида* дигликолевой

кислоты – из матрицы ТВЭКСа раствором 5.5 моль/л HNO₃.

ТВЭКС загружали в стеклянную колонку, через которую пропускали раствор азотной кислоты со скоростью 2 колоночных объема в час (к.о./ч). Фильтрат отбирали по фракциям через 300, 600, 1200, 3000, 4200 и 5000 к.о. и измеряли концентрацию активного компонента в фильтратах ИК спектрометрическим методом. Затем рассчитывали отношение массы активного компонента в промывном растворе к массе активного компонента в фазе ТВЭКСа.

Для подготовки к сорбции в статическом режиме катионит промывали последовательно водой и раствором 5.5 моль/л HNO₃, ТВЭКС промывали три раза водой при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 10.

Опыты по сорбции Ru и Am, а также макропримесей Fe и Al на ТВЭКСе в статических условиях проводили путем периодического перемешивания навески сорбента в воздушно-сухом состоянии с аликвотой имитационного раствора при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 50 в течение 3 ч. Состав имитационного раствора: [Pu] = 1.0–2.0 мг/л, [Am] = 40–50 мг/л, [Fe] = 0.8–1.2 г/л, [Al] = 0.8–1.2 г/л, [HNO₃] = 0.5–7.5 моль/л. Значения массового коэффициента распределения (*K_d*) по результатам анализа вычисляли по формуле

$$K_d = \frac{C_0 - C_\infty}{C_\infty} \cdot \frac{V_p}{m}, \quad (1)$$

где *C₀* – массовая концентрация извлекаемого компонента в исходном растворе, мг/л; *C_∞* –

массовая концентрация извлекаемого компонента в растворе после окончания процесса сорбции, мг/л; V_p – объем раствора, мл; m – масса сорбента, г.

При изучении процесса десорбции в статических условиях образцы ТВЭКСа предварительно насыщали Ри до 2.5 мг или Ам до 1 мг. Опыты по десорбции проводили путем перемешивания насыщенных образцов сорбента и десорбирующего раствора при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 20 в течение 3 ч. В десорбате определяли концентрацию Ри и Ам. Использовали десорбирующие растворы следующего состава: № 1 – 0.01 моль/л HNO_3 ; № 2 – 3.5 моль/л HNO_3 , 10 г/л $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 0.2 моль/л N_2H_4 ; № 3 – 10 г/л ДТПА, pH 5–6.

Степень десорбции ϕ вычисляли по формуле:

$$\phi = \frac{m_t}{m_0} \cdot 100 \quad (2)$$

где m_t – масса десорбированного компонента, мг; m_0 – исходная масса извлекаемого компонента на сорбенте, мг.

Полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ) ТВЭКСа по извлекаемым компонентам определяли с использованием имитационных растворов состава: [Ри] = 430 мг/л, [Ам] = 50 мг/л, [HNO_3] = 7.5 моль/л. Извлечение компонентов проводили на колонке, заполненной подготовленным ТВЭКСом. Фильтрат собирали по фракциям и измеряли концентрацию извлекаемого компонента в каждой фракции. Аналогичный режим сорбции применяли при исследовании процесса совместного извлечения Ри и Ам на ТВЭКСе из реальных жидких САО ХМП. Предварительно в растворах определяли концентрации Ри, Ам, HNO_3 и при необходимости проводили корректировку концентрации HNO_3 до значения 7.5 моль/л.

По окончании процесса сорбции сорбент промывали 5 к.о. раствора 7.5 моль/л HNO_3 для вытеснения исходного раствора. Извлечение Ри и Ам из фазы ТВЭКСа проводили десорбирующими раствором, выбранным по результатам статических экспериментов. В каждой фракции десорбата измеряли концентрацию Ри и Ам.

Исследование двухстадийной технологии глубокого извлечения Ри и Ам проводили с использованием жидких САО ХМП. Перед началом испытаний в растворах измеряли концентрацию

целевых компонентов и HNO_3 . На основании результатов экспериментов, изложенных в работе [3], которые показали, что наиболее эффективное извлечение Ри на катионите Purolite S957 достигается из растворов 5.5 моль/л HNO_3 , проводили корректировку концентрации HNO_3 в реальных растворах до данного значения.

Влажный образец катионита Purolite S957 загружали в сорбционную колонку, промывали водой, затем раствором 5.5 моль/л HNO_3 . Воздушно-сухой образец ТВЭКСа AXIONIT MND 40T загружали в сорбционную колонку и промывали водой. Извлечение Ри из подготовленного к сорбции раствора на катионите Purolite S957 проводили до получения фильтратов с концентрацией Ри не более 0.1 мг/л. Ввиду низкой концентрации Ам фильтраты, полученные после катионита, укрепляли по Ам и направляли на сорбцию на ТВЭКСе AXIONIT MND 40T.

Перед десорбией сорбенты промывали раствором 5.5 моль/л HNO_3 . Десорбцию Ри с катионита Purolite S957 осуществляли путем пропускания восстановительного десорбирующего раствора № 2, десорбцию Ам и доизвлечение Ри с ТВЭКСа – десорбирующими раствором, выбранного по результатам статических экспериментов.

Скорость фильтрации растворов на стадии сорбции составляла 5 к.о./ч, на стадии десорбции – 1 к.о./ч. Скорость фильтрации растворов выбирали исходя из условий обеспечения эффективных процессов сорбции и десорбции Ам и Ри, а также оптимальной производительности промышленной сорбционной установки.

Концентрацию Ри в исходном растворе, фильтратах и десорбатах измеряли рентгеногамма-спектрометрическим методом, Ам – гамма-спектрометрическим методом с использованием спектрометра энергии гамма- и рентгеновского излучений с полупроводниковым детектором CdZnTe СЕРГ-103, HNO_3 – потенциометрическим методом с использованием анализатора жидкости «Анион-7000».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов по вымыванию активного компонента из матрицы ТВЭКСа

Таблица 2. Зависимость K_d компонентов на ТВЭКСе от концентрации HNO_3

[HNO_3], моль/л	K_d , мл/г			
	Am	Pu	Fe	Al
0.5	11	31	8	0
1.5	32	83	10	0
2.0	58	95	10	0
4.0	250	160	18	2
5.0	280	400	20	2
6.0	300	450	50	5
7.5	550	460	75	5

AXIONIT MND 40T в виде зависимости отношения массы экстрагента в фильтрате к массе в ТВЭКСе от объема пропущенного раствора представлены на рис. 1.

Из представленного рис. 1 видно, что при пропускании от 300 до 1200 к.о. раствора 5.5 моль/л HNO_3 активный компонент достаточно активно вымывается из зерна матрицы. Однако при дальнейшем пропускании раствора лишь небольшая доля экстрагента (не более 3%) переходит из фазы ТВЭКСа в промывной раствор. Поскольку ранее полученные результаты микрорентгеноспектрального анализа показали, что активный компонент распределяется в гранулах ТВЭКСа равномерно по всему объему [9], можно предположить, что в первые порции промывного раствора активный компонент вымывается с поверхности гранул сорбента, а активный компонент, находящийся в подвижном капельно-жидком состоянии в порах макропористой

матрицы, смывается гораздо медленнее. Данное предположение было проверено экспериментально. В результате экспериментов по извлечению Am на образце ТВЭКСа AXIONIT MND 40T, через который было предварительно пропущено 5000 к.о. раствора 5.5 моль/л HNO_3 , установлено, что значение ПДОЕ «отмытого» ТВЭКСа сопоставимо со значением ПДОЕ «свежего» ТВЭКСа по Am и составило около 18 г/л, что подтверждает предположение о стабильности данного материала при работе в динамическом режиме.

САО ХМП имеют сложный солевой состав и характеризуются наличием макрокомпонентов Fe и Al, концентрация которых в растворах может достигать 1.2 г/л, и других примесей (Ca, Mg, Mn, Ba, Cr, Ni, Si, Mo, Ti, Cl, F), содержание которых в растворах значительно ниже. Для определения возможности извлечения и разделения Pu, Am на ТВЭКСе AXIONIT MND 40T на фоне присутствующих в растворе макропримесей была изучена зависимость K_d данных элементов от концентрации HNO_3 в растворе в статических условиях. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Из представленных в табл. 2 данных видно, что значения K_d Pu и Am сопоставимы во всей исследованной области концентраций HNO_3 , что указывает на невозможность разделения Pu и Am на стадии сорбции в данных условиях. Показано, что K_d Pu и Am на ТВЭКСе достигают максимальных значений в 7.5 моль/л HNO_3 . Присутствие в растворе

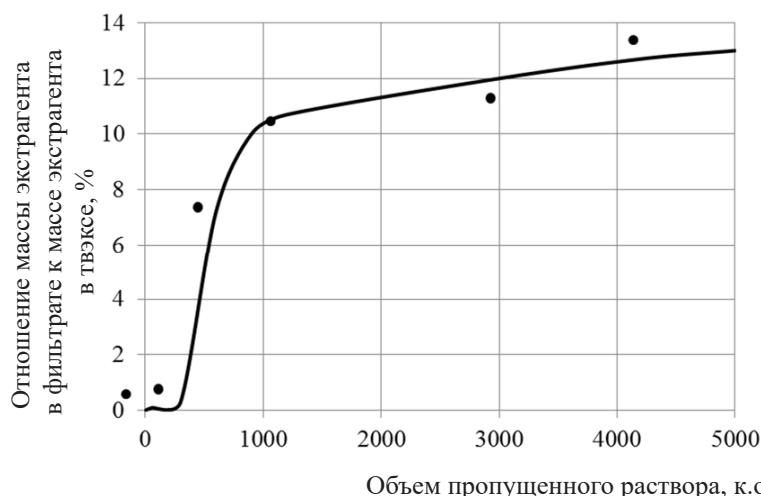


Рис. 1. Кривая вымывания активного компонента из матрицы ТВЭКСа.

Fe в виде макрокомпонента в сильнокислых растворах может оказывать конкурирующее влияние на процесс сорбции Pu и Am. Присутствие в растворах Al практически не влияет на процесс сорбции данных компонентов.

В следующей серии экспериментов подбирали десорбирующие растворы, позволяющие избирательно извлекать Pu и Am из фазы ТВЭКСа. Результаты экспериментов представлены в табл. 3.

Полученные результаты показали, что для эффективного извлечения Pu из фазы ТВЭКСа целесообразно применение восстановительного десорбирующего раствора № 2. Использование десорбирующего раствора № 3 позволяет практически полностью извлечь Am из фазы ТВЭКСа.

На основании результатов, полученных в статических условиях, выбраны оптимальные условия сорбционного извлечения Pu и Am на ТВЭКСе и их разделения на стадии десорбции.

В ходе проведения динамических экспериментов с имитационными растворами установлено, что для ТВЭКСа ПДОЕ_{Am} = 16 г/л, ПДОЕ_{Pu} = 12 г/л (при раздельном извлечении компонентов).

Результаты двух циклов сорбции Pu и Am из реальных жидких САО ХМП на ТВЭКСе представлены в табл. 4.

Таблица 3. Результаты опытов по десорбции целевых компонентов из фазы ТВЭКСа

Десорбирующий раствор	$\phi, \%$	
	Am	Pu
№ 1	85	8
№ 2	6	98
№ 3	97	10

Результаты экспериментов, представленные в табл. 4, показали, что концентрация радионуклидов в фильтрате не превышала 0.1 мг/л при концентрации Pu в фазе ТВЭКСа не менее 5.7 г/л, Am – не более 5.3 г/л. Таким образом, наблюдалась равноценная по эффективности сорбция обоих компонентов на ТВЭКСе.

Результаты десорбции компонентов после каждого цикла сорбции в динамическом режиме с использованием оптимальных десорбирующих растворов, выбранных по результатам статических экспериментов (см. табл. 3), представлены в табл. 5.

В ходе проведения экспериментов по десорбции в опыте 1 на первом этапе проводили десорбцию Am раствором ДТПА, на втором – Pu восстановительным десорбирующим раствором. Как видно из табл. 5, при реализации данной схемы десорбции, удалось практически полностью извлечь Am из фазы ТВЭКСа в 10 к.о. раствора ДТПА и основную долю Pu в 10 к.о. восстановительного раствора. Однако на первом этапе десорбции наряду

Таблица 4. Результаты опытов по извлечению Pu и Am из жидких САО ХМП на ТВЭКСе

№ цикла сорбции	Исходный раствор		$V, \text{ к.о.}$	Фильтрат		Сорбент	
	[Pu], мг/л	[Am], мг/л		[Pu], мг/л	[Am], мг/л	[Pu], г/л	[Am], г/л
1	2.2	2.1	750	0.5	<0.1	1.3	1.2
			1250	<0.1	<0.1	2.4	2.3
			2750	<0.1	<0.1	5.7	5.4
2	3.2	4.3	500	<0.1	<0.1	1.6	2.2
			1000	<0.1	<0.1	3.2	4.3
			1250	<0.1	0.1	4.0	5.3
			1500	<0.1	0.2	4.8	6.2

Таблица 5. Результаты опытов по десорбции плутония и америция из фазы ТВЭКСа

№ цикла десорбции	Раствор ДТПА			Восстановительный десорбирующий раствор			$\Sigma\phi, \%$	
	$V, \text{ к.о.}$	$\phi, \%$		$V, \text{ к.о.}$	$\phi, \%$			
		Am	Pu		Am	Pu		
1	10	94	12	10	0	80	94	
2	60	38	25	30	1	75	39	
							100	

Таблица 6. Результаты извлечения Pu на катионите при отработке двухстадийной технологии

№ цикла сорбции	Характеристика исходного раствора		Извлечение Pu на Purolite S957		
	[Pu], мг/л	[Am], мг/л	[Pu] в фильтрате, мг/л	[Am] в фильтрате, мг/л	[Pu] в фазе сорбента, г/л
1	2.7	0.7	<0.1	0.7	0.4
2	1.5	0.2	<0.1	0.2	0.5
3	1.7	0.5	<0.1	0.5	0.8

с Am в десорбат частично переходит Pu. С целью уменьшения доли Pu в десорбате Am была изучена возможность изменения последовательности проведения процесса десорбции с ТВЭКСа. В опыте 2 на первом этапе проводили десорбцию Pu, на втором – Am. Данный режим проведения десорбции оказался неприемлем ввиду того, что степень десорбции Am не превышала 40%, кроме того, значительно увеличились объемы десорбирующих растворов.

С целью эффективного извлечения Am на ТВЭКСе и получения «чистого» препарата ^{241}Am была рассмотрена возможность реализации двухстадийной технологии, предусматривающей предварительную сорбционную очистку САО ХМП от Pu на катионите Purolite S957 и последующее концентрирование Am на ТВЭКСе AXIONIT MND 40T. Возможность применения бифункционального катионита Purolite S957 для выделения Pu из данных растворов была подтверждена в работах [3, 5, 8]. Предварительная стадия очистки САО ХМП на данном катионите позволит избежать накопления на ТВЭКСе смеси радионуклидов и, как следствие, исключить снижение эффективности извлечения Am на ТВЭКСе. Результаты экспериментов по отработке двухстадийной технологии в лабораторных условиях представлены в табл. 6 и 7.

Полученный в результате извлечения Pu из САО ХМП на катионите Purolite S957 фильтрат с целью получения результатов в короткие сроки укрепляли до концентрации Am от 7.5 до 17.5 мг/л и направляли на следующую стадию – извлечение Am на ТВЭКСе.

По окончании сорбции Pu полностью десорбировали из фазы катионита Purolite S957 в 6 к.о. восстановительного десорбирующего раствора. Из фазы ТВЭКСа в 10 к.о. раствора ДТПА извлечено 95.5% Am. При проведении десорбции наряду с Am в десорбирующем растворе частично переходит

Pu. После дополнительной очистки десорбата Am на катионите Purolite S957 получили очищенный концентрат ^{241}Am , соответствующий действующим техническим требованиям по содержанию Pu и стабильных химических примесей. Массовая доля Pu в десорбате составила 0.8% от массы америция. В результате регенерации ТВЭКСа восстановительным десорбирующем раствором Pu полностью выделен из фазы ТВЭКСа.

В ходе проведения работы было установлено, что реализация предложенной сорбционной технологии при условии получения фильтратов с концентрацией Am, не превышающей 0.025 мг/л, обеспечит при последующей переработке фильтратов по осадительно-фильтрационной технологии получение твердых отходов среднего уровня активности.

Результаты исследований показали эффективность применения разработанной двухстадийной технологии глубокого извлечения Pu и Am из САО ХМП, включающей следующие стадии:

- корректировку концентрации HNO_3 в САО ХМП,
- сорбционное извлечение Pu на катионите Purolite S957,
- сорбционное концентрирование Am из фильтрата на ТВЭКСе AXIONIT MND 40T,
- десорбцию Pu из фазы катионита Purolite S957,
- десорбцию Am из фазы ТВЭКСа AXIONIT MND 40T,

Таблица 7. Результаты экспериментов по извлечению Am на ТВЭКСе при отработке двухстадийной технологии

№ цикла сорбции	[Am] в исходном растворе, мг/л	[Am] в фильтрате, мг/л	[Am] в фазе сорбента, г/л
1	14.5	0.0007	15
2	17.5	0.3	19
3	7.5	7.5	20

– десорбцию Ru из фазы ТВЭКСа AXIONIT MND 40T,

– дополнительную очистку десорбата Am на катионите Purolite S957 при необходимости получения очищенного концентрата ^{241}Am .

Разработанная сорбционная двухстадийная технология легла в основу создания участка глубокой очистки жидких САО ХМП. В настоящее время на участке проводятся производственные испытания технологии.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zhi-Xuan Zhu, Sasaki Y., Suzuki S., Kimura T.* // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 527. P. 163–168.
2. *Mowafy E.A., Aly H.F.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. Vol. 25. P. 205–224.
3. *Некрасова Н.А., Шумилова Ю.В., Милютин В.В., Гелис В.М., Логунов М.В., Лызлова Е.В., Глухова А.В.* // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 4. С. 333–335.
4. *Лызлова Е.В., Глухова А.В., Конников А.В., Логунов М.В.* // Матер. Всерос. конф. «Радиохимия-2015». 2015. С. 116.
5. *Лызлова Е.В.* Выделение и концентрирование актинидов из азотнокислых растворов с применением новых ионообменных материалов: Автoref. дис. ... к.т.н. 2015.
6. *Лызлова Е.В., Логунов М.В.* // Вопр. атом. науки и техники. Материаловедение и новые материалы. 2014. № 3 (78). С. 26–37.
7. *Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А., Фирсова Л.А., Харитонов О.В., Баулин В.Е.* // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 438–441.
8. *Милютин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А.* // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 3. С. 313–321.
9. *Барсукова К.В., Кремлякова Н.Ю., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 3. С. 1–8.
10. *Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В.* // ЖХОХ. 2017. Т. 87, № 6. С. 1001–1026.