

# Извлечение плутония из азотнокислых регенерационных растворов с использованием винилпиридиниевых анионитов марки AXIONIT VPA

© Е. В. Лызлова\*<sup>а</sup>, А. В. Глухова<sup>а</sup>, Д. А. Кондруцкий\*\*<sup>б</sup>

<sup>а</sup> ПО «Маяк», 456780, Озерск Челябинской области, пр. Ленина, д. 31; \* e-mail: cpl@po-mayak.ru

<sup>б</sup> АО «Аксион – редкие и драгоценные металлы», 614034, Пермь, ул. Воронежская, д. 56;

\*\* e-mail: axion.rnm@gmail.com

Получено 21.03.2018, после доработки 02.05.2018, принята к публикации 07.05.2018 УДК 66.081.312 + 661.183.123

Исследована возможность применения винилпиридиниевых анионитов AXIONIT VPA-1 и AXIONIT VPA-2, синтезированных АО «Аксион – редкие и драгоценные металлы», для извлечения плутония из азотнокислых регенерационных растворов, образующихся в процессе обработки отходов и дезактивации оборудования на производстве. Определены физико-химические характеристики образцов анионитов, подобраны оптимальные условия сорбции Pu из азотнокислых растворов. Определены значения статической и полной обменной емкости анионитов по Pu и максимальной скорости фильтрации раствора, при которой обеспечивается эффективное извлечение Pu на анионитах. Многоцикличные испытания в лабораторных условиях в динамическом режиме показали, что анионит AXIONIT VPA-2 обеспечивает эффективное извлечение Pu из азотнокислых регенерационных растворов. Получены предварительные положительные результаты использования анионита AXIONIT VPA-2 на промышленной сорбционной установке.

**Ключевые слова:** анионит, AXIONIT VPA-1, AXIONIT VPA-2, ВП-1Ап, азотнокислые регенерационные растворы, плутоний, сорбция, десорбция, коэффициент распределения, обменная емкость.

**DOI:** 10.1134/S0033831119020059

В процессе обработки отходов и дезактивации оборудования на радиохимическом и химико-металлургическом производствах образуются значительные объемы азотнокислых регенерационных растворов с низкой концентрацией Pu и высоким содержанием примесей.

До недавнего времени для извлечения Pu из регенерационных растворов использовали анионит ВП-1Ап, содержащий метилпиридиниевые и пиридиновые функциональные группы [1], который в настоящее время снят с производства из-за высокой токсичности компонентов синтеза, а также импортный анионит Purolite A500U/2788 с функциональными группами четвертичного аммониевого основания. В связи с появлением на рынке новых отечественных сорбционных материалов становится актуальным вопрос замены применяемых в настоящее время импортных ионитов на более доступные современные иониты российского производства.

В 2015 г. специалисты АО «Аксион – редкие и драгоценные металлы» синтезировали винилпиридиниевые аниониты марки AXIONIT VPA без использования токсичных компонентов. Были исследованы сорбционные свойства данных материалов по отношению к Th в азотнокислых и солянокислых растворах [2].

Целью настоящей работы являлось исследова-

ние возможности применения винилпиридиниевых анионитов AXIONIT VPA-1 и AXIONIT VPA-2 для извлечения Pu из азотнокислых производственных растворов.

## Экспериментальная часть

В работе использовали образцы анионитов AXIONIT VPA-1 [3] и AXIONIT VPA-2 [4], синтезированные АО «Аксион – редкие и драгоценные металлы», представляющие собой N-метилированные макропористые сополимеры 4-винилпиридина, дивинилбензола и этилстирола. Аниониты AXIONIT VPA-1 и AXIONIT VPA-2 получены методом суспензионной полимеризации мономеров по свободнорадикальному механизму. Для сравнения физико-химических и сорбционных характеристик в работе наряду с новыми ионитами использовали сильноосновный винилпиридиновый анионит ВП-1Ап. Основные физико-химические свойства анионитов, указанные производителем, приведены в табл. 1.

Перед началом испытаний образцы анионитов в статических условиях выдерживали в  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> в течение 24 ч при объемном соотношении анионита и раствора (Т : Ж), равном 1 : 3, затем промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата и высушивали до постоянной массы на воздухе.

**Таблица 1.** Основные физико-химические свойства анионитов, указанные производителем

Показатель	AXIONIT VPA-1	AXIONIT VPA-2	ВП-1Ап
Степень сшивки, %	25	10	10
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	50	15	14
Обменная емкость по сильноосновным группам, мг-экв/г	3.9	4.5	4.3
Полная обменная емкость по хлорид-иону, мг-экв/г	5.1	5.4	4.7

Гранулометрический состав анионитов определяли «ситовым» методом. Объемную долю каждой фракции ( $X$ , %) вычисляли по формуле

$$X = (V_{\text{пр}}/V_{\text{общ}}) \cdot 100, \quad (1)$$

где  $V_{\text{пр}}$  – объем анионита, оставшегося на сите после просеивания, см<sup>3</sup>;  $V_{\text{общ}}$  – объем анионита до просеивания, см<sup>3</sup>.

Насыпную плотность анионитов ( $d$ , г/см<sup>3</sup>) определяли путем взвешивания воздушно-сухого образца анионита и измерения его объема, вычисляя ее по формуле

$$d = m/V, \quad (2)$$

где  $m$  – масса воздушно-сухого образца анионита, г;  $V$  – объем воздушно-сухого образца анионита, см<sup>3</sup>.

Удельный объем набухшего анионита ( $V_{\text{уд}}$ , см<sup>3</sup>/г) и коэффициент набухания ( $K_{\text{наб}}$ ) анионита определяли после выдержки воздушно-сухого образца анионита в дистиллированной воде в течение 24 ч при  $T : Ж = 1 : 3$  и после выдержки набухшего в воде анионита в  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> в аналогичных условиях.  $V_{\text{уд}}$  и  $K_{\text{наб}}$  вычисляли по формулам

$$V_{\text{уд}} = V_{\text{наб}}/m, \quad (3)$$

$$K_{\text{наб}} = V_{\text{наб}}/V, \quad (4)$$

где  $V_{\text{наб}}$  – объем набухшего анионита, см<sup>3</sup>.

Перед работой аниониты переводили во влажное состояние путем контактирования образцов с дистиллированной водой при  $T : Ж = 1 : 10$  в течение 24 ч. Для эффективного извлечения Pu, находящегося в виде гексанитратного комплекса в  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>, сорбент должен находиться в нитратной форме, поэтому перед работой набухшие аниониты выдерживали в течение 3 ч в  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> при  $T : Ж = 1 : 3$ .

Для определения возможности извлечения Pu из азотнокислых растворов была изучена зависимость коэффициентов распределения Pu от концентрации HNO<sub>3</sub> в растворе в статических условиях. Сорбцию Pu проводили путем периодического перемешивания образцов анионитов с аликвотой раствора с концентрацией Pu  $0.5 \pm 0.2$  г/дм<sup>3</sup> при  $T : Ж = 1 : 20$  в течение

3 ч. Концентрацию HNO<sub>3</sub> в исходном растворе изменяли от 0.5 до 7.0 моль/дм<sup>3</sup>. После окончания процесса сорбции твердую и жидкую фазы разделяли и измеряли массовую концентрацию Pu в исходном растворе и фильтратах. Коэффициент распределения ( $K_d$ , см<sup>3</sup>/г) вычисляли по формуле

$$K_d = [(C_0 - C_\infty)/C_\infty](V_p/m), \quad (5)$$

где  $C_0$  – массовая концентрация Pu в исходном растворе, мг/дм<sup>3</sup>;  $C_\infty$  – массовая концентрация Pu в растворе по окончании сорбции, мг/дм<sup>3</sup>;  $V_p$  – объем раствора, см<sup>3</sup>.

Эксперименты по определению статической обменной емкости (СОЕ) исследуемых анионитов по Pu проводили с использованием растворов с концентрацией Pu от 80 до 4500 мг/дм<sup>3</sup> и HNO<sub>3</sub>  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup>. Сорбцию Pu проводили путем периодического перемешивания навески образца анионита с аликвотой раствора при  $T : Ж = 1 : 50$  в течение 3 ч. По окончании сорбции твердую и жидкую фазы разделяли и измеряли концентрацию Pu в исходном растворе и в фильтратах. Для растворов с различной концентрацией Pu в исходном растворе вычисляли значения СОЕ (мг/г) анионита по Pu по формуле

$$\text{СОЕ} = (C_0 - C_\infty)(V/m). \quad (6)$$

Затем строили изотерму сорбции в виде зависимости СОЕ от концентрации Pu в равновесном растворе и определяли значение полной обменной емкости ионита (ПОЕ, мг/г), которому соответствует значение СОЕ, не изменяющееся с ростом концентрации Pu в жидкой фазе.

При определении кинетических параметров концентрацию Pu в имитационном растворе подбирали таким образом, чтобы в условиях эксперимента в процессе сорбции обеспечивать полное насыщение ионита данным радионуклидом. Опыты проводили в статических условиях путем контактирования серии образцов воздушно-сухого сорбента массой 1.0 г с аликвотой исходного раствора объемом 20 см<sup>3</sup>. Жидкую фазу отбирали через 30, 60, 120, 180 мин и проводили измерение массовой концентрации Pu.

По полученным данным вычисляли степень

Таблица 2. Основные физико-химические свойства анионитов

Показатель	AXIONIT VPA-1	AXIONIT VPA-2	ВП-1Ап
Гранулометрический состав, мм	85% 0.5–0.6, 5% 0.4–0.5, 10% 0.2–0.4	100% 1.5–1.7	90% 1.3–1.5, 10% 1.0–1.3
Насыпная плотность воздушно-сухого сорбента, г/см <sup>3</sup>	0.506	0.620	0.485
Удельный объем набухшего сорбента, см <sup>3</sup> /г	2.4	1.5	2.4
Коэффициент набухания: в воде	1.22	0.93	1.55
	в HNO <sub>3</sub>	1.16	0.82

обмена  $F$  по формуле

$$F = (C_0 - C_t)/(C_0 - C_\infty), \quad (7)$$

где  $C_t$  – массовая концентрация Рu в растворе через определенный промежуток времени, мг/дм<sup>3</sup>.

По полученным значениям строили графики зависимости степени обмена от времени контакта фаз. Для значения  $F$ , равного 0.5, находили соответствующее время контакта сорбента с раствором – время полуобмена ( $\tau_{1/2}$ ). При расчете возможной максимальной скорости пропускания раствора через сорбционную колонку в динамическом режиме ( $Q$ , к.о./ч), обеспечивающей эффективную сорбцию Рu, приняли допущение, что полное извлечение Рu осуществляется за 10 периодов полуобмена.  $Q$  вычисляли по формуле

$$Q = Vd/(m \cdot 10\tau_{1/2}), \quad (8)$$

где  $\tau_{1/2}$  – время полуобмена, ч.

Следует отметить, что данная формула является эмпирической и служит для «грубой» оценки допустимой скорости фильтрования раствора через сорбционную колонку в динамическом режиме.

Для определения принципиальной возможности применения анионитов марки AXIONIT для извлечения Рu из технологических растворов в лабораторных условиях в динамическом режиме были проведены эксперименты с использованием производственных регенерационных растворов. Перед подачей на сорбцию в растворах измеряли концентрации Рu и HNO<sub>3</sub>.

Извлечение Рu из раствора проводили на двух последовательно соединенных колонках, заполненных набухшим анионитом. Отношение высоты слоя сорбента к его диаметру в колонке составляло 10 : 1, объем сорбента в каждой колонке составлял 2 см<sup>3</sup> (1 колоночный объем, к.о.). Растворы подавали сверху вниз. Скорость фильтрования раствора составляла от 1 до 3 к.о./ч. Фильтрат после сорбции собирали по фракциям и измеряли концентрацию Рu в каждой фракции. Значения проскока плутония в фильтрат (П, %) вычисляли по формуле

$$П = (C_\infty/C_0) \cdot 100. \quad (9)$$

Для вытеснения исходного раствора перед десорбцией колонки промывали раствором  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>. Объем промывного раствора составлял 5 к.о.

Десорбцию Рu проводили отдельно с каждой колонки раствором  $0.6 \pm 0.1$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> при скорости фильтрации раствора 1 к.о./ч. Объем десорбирующего раствора составлял от 6 до 20 к.о. В десорбате измеряли концентрацию Рu.

Степень десорбции Рu из фазы сорбента ( $\phi$ , %) вычисляли по формуле

$$\phi = (m_t/m_0) \cdot 100, \quad (10)$$

где  $m_t$  – масса Рu в десорбате, мг;  $m_0$  – масса Рu в фазе сорбента, мг.

Для подготовки анионита к следующему циклу сорбции во избежание снижения полноты извлечения Рu колонки промывали раствором  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>. Объем промывного раствора составлял 5 к.о.

Перед проведением опытно-промышленных испытаний анионит AXIONIT VPA-2 отмывали от сульфат-иона, переводили в нитратную форму и загружали в две последовательно соединенные колонны промышленной сорбционной установки. Извлечение Рu на анионите AXIONIT VPA-2 проводили из растворов с концентрацией Рu не более 1.3 г/дм<sup>3</sup> и прекращали при достижении концентрации Рu в фазе анионита  $32 \pm 3$  г/дм<sup>3</sup>. Десорбцию Рu проводили из фазы анионита первой колонны. Для десорбции Рu использовали раствор  $0.6 \pm 0.1$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>. Объем десорбирующего раствора составлял от 4.5 до 7.5 к.о. Для подготовки анионита к следующему циклу сорбции проводили промывку колонны раствором  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>. Объем промывного раствора составлял 5 к.о. Затем колонны соединяли, меняя их последовательность. Первая колонна становилась второй, а вторая – первой.

Массовую концентрацию Рu в технологических растворах измеряли методом рентгено-гамма-спектрометрии.

## Результаты и обсуждение

В табл. 2 представлены экспериментально установленные физико-химические свойства образцов

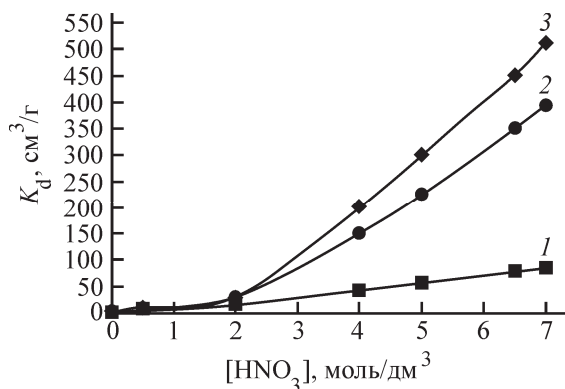


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения Pu на анионитах от концентрации HNO<sub>3</sub> в исходном растворе. 1 – AXIONIT VPA-1, 2 – AXIONIT VPA-2, 3 – ВП-1Ап.

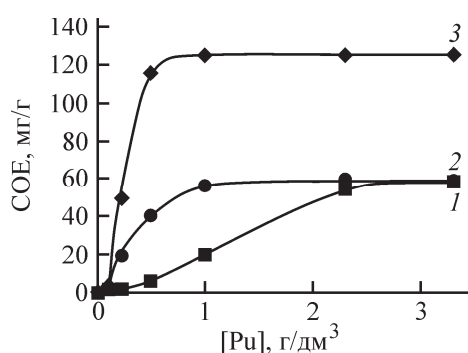


Рис. 2. Зависимость СОЕ анионитов от концентрации Pu в равновесном растворе. 1 – ВП-1Ап, 2 – AXIONIT VPA-1, 3 – AXIONIT VPA-2.

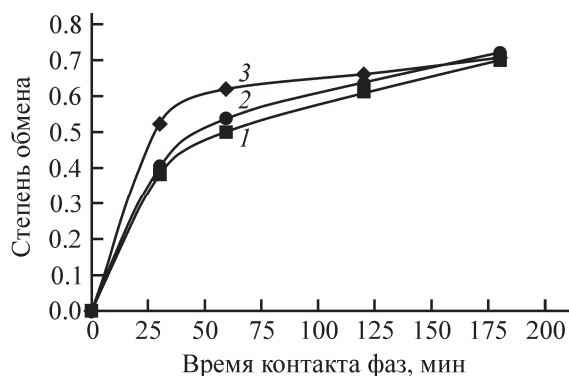


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции Pu на анионитах. 1 – AXIONIT VPA-1, 2 – ВП-1Ап, 3 – AXIONIT VPA-2.

анионитов, используемых в работе.

Одним из основных показателей, характеризующих эксплуатационные свойства сорбентов, является коэффициент распределения извлекаемого компонента между сорбентом и водной фазой. Результаты опытов по изучению зависимости  $K_d$  Pu на анионитах AXIONIT и ВП-1Ап от молярной концентрации HNO<sub>3</sub> в растворе представлены на

Таблица 3. Кинетические характеристики анионитов

Анионит	AXIONIT VPA-1	AXIONIT VPA-2	ВП-1Ап
$\tau_{1/2}$ , мин	60	30	48
$Q$ , к.о./ч	1.0	2.5	1.2

рис. 1. В соответствии с особенностями типичных сильноосновных анионитов заметная сорбция Pu наблюдается при концентрации HNO<sub>3</sub> от 4.0 моль/дм<sup>3</sup> и выше. Наиболее эффективное извлечение Pu в рассмотренном диапазоне происходит при концентрации HNO<sub>3</sub> 7.0 моль/дм<sup>3</sup>. Наибольшими значениями  $K_d$  Pu обладают аниониты ВП-1Ап и AXIONIT VPA-2.

Дальнейшие исследования процесса сорбции Pu на анионитах проводили с использованием  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>.

Изотермы сорбции Pu из имитационных растворов на исследуемых образцах сорбентов представлены на рис. 2. Установленные по изотермам сорбции значения ПОЕ показали, что наибольшей сорбционной емкостью по отношению к Pu в  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> обладает анионит AXIONIT VPA-2, ПОЕ которого составила 122 мг/г. Значения ПОЕ анионитов ВП-1Ап и AXIONIT VPA-1 по Pu близки – 56 и 58 мг/г соответственно.

С помощью представленных на рис. 3 кинетических кривых сорбции определяли время полуобмена Pu на анионитах. Возможную максимальную скорость пропускания раствора через сорбционную колонку рассчитывали по формуле (8). Полученные значения приведены в табл. 3.

Таким образом, анионит AXIONIT VPA-2 отличается более высокой скоростью сорбции Pu из регенерационных растворов по сравнению с его аналогами AXIONIT VPA-1 и ВП-1Ап.

Результаты экспериментов по извлечению Pu из регенерационных растворов на анионитах марки AXIONIT и ВП-1Ап в динамическом режиме в лабораторных условиях представлены в табл. 4.

В ходе динамических экспериментов было установлено, что анионит AXIONIT VPA-1 не обеспечивает необходимой очистки регенерационных растворов от Pu, поскольку даже при относительно невысокой концентрации Pu в фазе анионита (не более 68 г/дм<sup>3</sup>) проскок Pu в фильтрат достигал 46%. Снижение скорости фильтрации раствора в два раза на третьем цикле и в три раза на четвертом цикле не позволило повысить эффективность сорбции. Низкую эффективность сорбции Pu можно объяснить тем, что анионит AXIONIT VPA-1 имеет более высокую степень сшивки по сравнению с AXIONIT VPA-2 и ВП-1Ап, что затрудняет

**Таблица 4.** Результаты опытов по извлечению Рu из регенерационных азотнокислых растворов<sup>а</sup> на исследуемых анионитах

Номер цикла	АХИОНИТ VPA-1		АХИОНИТ VPA-2		ВП-1Ап	
	концентрация Рu в фазе сорбента, г/дм <sup>3</sup>	П, %	концентрация Рu в фазе сорбента, г/дм <sup>3</sup>	П, %	концентрация Рu в фазе сорбента, г/дм <sup>3</sup>	П, %
1	68	46	115	<0.1	36	0.3
2	113	6	118	<0.1	30	0.4
3	35	28	65	<0.1	33	0.4
4	23	35	30	<0.1	22	<0.1

<sup>а</sup> Концентрация Рu в исходном растворе составляла 600 ± 300 мг/дм<sup>3</sup>.

**Таблица 5.** Результаты экспериментов по десорбции Рu из фазы анионитов

Анионит	Номер опыта	Объем десорбирующего раствора, к.о.	Время контакта раствора и сорбента, мин	φ, %
АХИОНИТ VPA-1	1	10	60	58
	2	20	120	100
	3	10	180	100
	4	10	180	100
АХИОНИТ VPA-2	1	10	60	86
	2	10	60	81
	3	12	60	100
	4	12	60	100
ВП-1Ап	1	10	60	100
	2	10	60	100
	3	6	60	98
	4	6	60	100

доступ Рu, находящегося в виде достаточно большого по размерам гексанитратного комплекса, к функциональным группам винилпиридиниевых оснований.

Была показана высокая эффективность сорбции Рu на анионитах АХИОНИТ VPA-2 и ВП-1Ап. При достаточно высокой концентрации Рu в фазе анионита АХИОНИТ VPA-2 его проскок в фильтрат не превышал 0.1%.

Результаты экспериментов по десорбции Рu из фазы анионитов в динамическом режиме представлены в табл. 5.

В ходе десорбции из фазы анионита АХИОНИТ VPA-1 удалось извлечь не более 60% Рu в 10 к.о. десорбирующего раствора. Полностью извлечь Рu из фазы анионита АХИОНИТ VPA-1 можно при увеличении времени контакта раствора с сорбентом до 180 мин или пропускании не менее 20 к.о. десорбирующего раствора при времени контакта 120 мин. Полностью извлечь Рu из фазы анионитов ВП-1Ап и АХИОНИТ VPA-2 можно, пропустив 6 и 12 к.о. десорбирующего раствора соответственно.

В 2017 г. на ПО «Маяк» была поставлена партия анионита АХИОНИТ VPA-2 и начаты исследования возможности его применения на промышленной сорбционной установке. За один цикл сорбции на промышленной установке перерабатывали от 4 до 10 м<sup>3</sup> регенерационных растворов. Было проведено 25 циклов сорбции–десорбции.

Опытно-промышленные испытания показали, что при насыщении анионита плутонием до концентрации в фазе анионита 32 ± 3 г/дм<sup>3</sup> его содержание в фильтрате не превышало регламентированного значения. Сорбционная установка работала стабильно, повышения массовой концентрации Рu в фильтратах не происходило, снижения скорости фильтрации раствора через сорбционные колонны не наблюдалось. Полная десорбция Рu из фазы анионита АХИОНИТ VPA-2 достигалась пропусканием от 4.5 до 7.5 к.о. десорбирующего раствора.

Таким образом, винилпиридиниевый анионит АХИОНИТ VPA-2 производства АО «Аксион – редкие и драгоценные металлы» перспективен для извлечения Рu из азотнокислых производственных растворов. Его можно рассматривать в качестве аналога ранее применявшегося на производствах анионита ВП-1Ап.

### Список литературы

- [1] Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справ. / Под ред. Б. Н. Ласкорина. М.: ВНИИХТ, 1983. 206 с.
- [2] Милютин В. В., Некрасова Н. А., Третьяков В. А., Кондрущий Д. А. // Радиохимия. 2016. Т. 58, N 6. С. 548–551.
- [3] ТУ 222790-006-67295660–2015: Сорбент марки АХИОНИТ VPA-1.
- [4] ТУ 222790-007-67295660–2015: Сорбент марки АХИОНИТ VPA-2.
- [5] Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.