

НАСЛЕДИЕ К.В. ЧМУТОВА В РАЗВИТИИ ОСНОВ ХРОМАТОГРАФИИ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2020 г. В. В. Милютин^{a,*}, О. В. Харитонов^a, Л. А. Фирсова^a, Е. А. Козлитин^a, Н. А. Некрасова^a

^a Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, Россия

*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Поступила в редакцию 17.06.2019 г.

После доработки 17.06.2019 г.

Принята к публикации 03.09.2019 г.

Представлен обзор работ, проводимых в лаборатории хроматографии радиоактивных элементов ИФХАН СССР (ИФХЭ РАН) с начала 50-х годов XX века по настоящее время. Описываются работы в области изучения закономерностей динамики сорбции и хроматографии для систем вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ); хроматографического разделения элементов в условиях воздействия ионизирующих излучений; хроматографического метода разделения радионуклидов с использованием разделяющего иона. Также описано выделение радионуклида ¹³⁷Cs из растворов от переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) с использованием ферроцианидных сорбентов; использования ионообменных смол для извлечения РЗЭ и актинидов из различных по составу растворов, а также разработки в области сорбционной очистки жидких радиоактивных отходов различного химического и радионуклидного состава. Разработанные в лаборатории методы легли в основу технологий выделения ряда радиоактивных элементов из растворов от переработки ОЯТ, а также очистки жидких радиоактивных отходов, которые были успешно реализованы на ряде предприятий ГК «Росатом», АЭС и других объектах атомной отрасли.

Ключевые слова: вытеснительная комплексообразовательная хроматография, ионизирующее излучение, моделирование, теоретический анализ, радиоактивные элементы, выделение из растворов, иониты

DOI: 10.31857/S0044453720030231

Развитие работ по изучению хроматографических методов выделения и разделения радиоактивных элементов тесно связана с именем выдающегося ученого, члена-корреспондента Академии наук СССР Константина Васильевича Чмутова (1902–1979), который в 1950 году организовал в Институте физической химии АН СССР лабораторию хроматографии. Для решения задач выделения и очистки радиоактивных элементов в 1974 году, при активной поддержке К.В. Чмутова, в Институте была создана лаборатория хроматографии радиоактивных элементов (ЛХРЭ), которую возглавил д.х.н., П.П. Назаров. Основным направлением работ ЛХРЭ являлась разработка и практическое внедрение технологий выделения, разделения и аффинажа радиоактивных щелочноземельных (ЩЗЭ), редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых элементов (ТПЭ) методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ). В процессе выполнения данных работ были выполнены фундаменталь-

ные исследования по изучению закономерностей динамики сорбции и хроматографии для σ - и S-образных изотерм для случаев равновесной и неравновесной сорбции; заложены принципы математического моделирования систем комплексообразовательной хроматографии; изучены основные закономерности хроматографического разделения в условиях воздействия ионизирующих излучений; создан принципиально новый высокоэффективный хроматографический метод разделения микро- и макроколичеств радионуклидов с использованием разделяющего иона.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ И ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ СИСТЕМ ВКХ

В ЛХРЭ на протяжении длительного периода разрабатывались и были созданы математические модели многокомпонентных систем ВКХ [1–3], позволяющие провести численные эксперимен-

ты для выявления основных физико-химических закономерностей в системах ВКХ при изменении исходных параметров, оптимизировать процессы хроматографического разделения многокомпонентных смесей, осуществить расчеты параметров процесса разделения.

Построены парциальные изотермы ионного обмена разделяемых компонентов в многокомпонентных системах [4]. При исследовании влияния комплексообразования на изменение селективности разнозарядных катионов установлена возможность полного обращения селективности. При этом, для монокомплексов переход изотермы ионного обмена из выпуклой в вогнутую происходит через область равной селективности, для протонированных – через S-образную изотерму. Для биядерных комплексов возможно лишь частичное обращение селективности с переходом изотермы из выпуклой в σ -образную с образованием промежуточных смешанных изотерм переменного типа, имеющих две точки пересечения с диагональю.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Важнейшей проблемой, возникающей при переработке высокоактивных растворов радиохимического производства с помощью ВКХ, является воздействие высоких радиационных полей на элюент и сорбент. Радиолитическое газовыделение повышает сопротивление колонн при элюировании, может приводить к разрывам слоя сорбента и его локальному осушению. Разрушение сорбента и элюента под действием радиации может существенно снизить производительность хроматографических процессов.

При изучении хроматографического разделения в условиях воздействия ионизирующих излучений [5–8] было установлено, что влияние радиационного разрушения сорбента связано с потерей его массы и емкости, а, следовательно, с уменьшением числа полос разделения и возрастанием времени установления режима параллельного переноса, что в конечном итоге приводит к ухудшению эффективности разделения. Однако этого можно избежать, если использовать избыток сорбента, учитывающий его разрушение. При дозах облучения 10^4 – 10^5 Гр, при которых в статических условиях происходит выпадение продуктов деструкции элюента и сорбента в виде осадков. В динамических условиях хроматографического эксперимента этого не наблюдается, вследствие непрерывного обновления элюента и вывода из системы продуктов радиолиза сорбента и элюента. Следствием радиолиза элюента является повышение рН элюатов от 2–2.5 до 7 при 30–40%-ном разрушении элюента. При разрушении

НТА до 20% наблюдается некоторое улучшение эффективности разделения, проявляемое в уменьшении зоны смешивания – величина $V_{Э-ЭТ}/I_{\alpha}$ увеличивается на 30–50%. При 20–30%-ном разрушении ДТПА цинк перестает быть удерживающим ионом для тяжелых РЗЭ и ТПЭ. При использовании катионита в водородной форме наблюдается ухудшение эффективности разделения, связанное с сорбцией комплексона и для улучшения разделения необходим трехкратный избыток числа полос разделения по сравнению с расчетным. При разделении РЗЭ в поле ионизирующего излучения с использованием в качестве элюента НТА происходит меньшее изменение параметров хроматографического процесса, чем при использовании ДТПА.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗДЕЛЯЮЩЕГО ИОНА

Хроматографический метод разделения радионуклидов с использованием разделяющего иона [9–13], разработанный в ЛХРЭ, основан на использовании подвижных интеркаляторов – ионов цветных металлов (Zn, Cd и др.), которые вклиниваются между зонами разделяемых элементов, повышая их выход и чистоту.

В частности, данный метод был использован для получения высокочистого препарата ^{151}Sm из смеси ^{241}Am , ^{152}Eu и ^{151}Sm в присутствии интеркалятора – иона Cd [9], (рис. 1); при выделении ^{153}Gd из облученных европиевых и гадолиниевых мишеней [11], (рис. 2) и ^{249}Cf и ^{249}Bk из облученных кюриевых мишеней [13] (рис. 3). Разработанные методы были испытаны при проведении опытных операций на ФГУП “ПО “Маяк” (г. Озерск) и в НИИАР (г. Димитровград).

Использование ионов-интеркаляторов позволяет решить важную задачу выделения микрокомпонента на фоне макроколичеств материала мишени, а также для глубокой очистки макрокомпонента от микроколичеств радиохимических примесей с выходом целевых компонентов близким к 100%.

На основе исследований, проведенных в ЛХРЭ были разработаны и внедрены в промышленном масштабе технологии выделения и очистки радионуклидов ^{244}Cm , $^{241,243}\text{Am}$, ^{147}Pm , ^{90}Sr , ^{151}Sm из растворов отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и ^{252}Cf , ^{249}Bk , ^{153}Gd из облученных мишеней. Препараты на основе данных изотопов используются для изготовления источников ионизирующего излучения различного назначения, а также в качестве стартовых материалов для получения дальних ТПЭ.

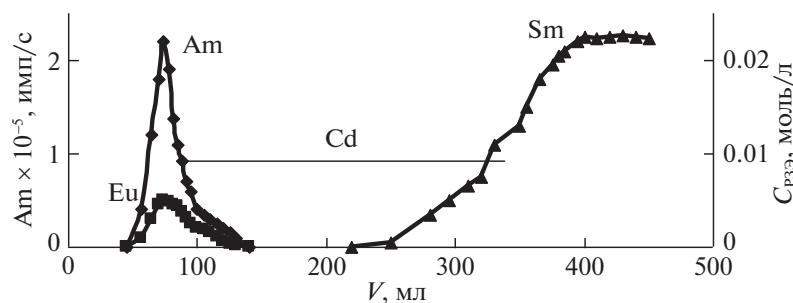


Рис. 1. Разделение ^{241}Am , ^{152}Eu и Sm на катионите КУ-2 в H^+ -форме в присутствии интеркалятора – иона Cd^{2+} , элюент – 0.025 моль/л ДТПА+0.0055 моль/л NH_4Cit , pH 7.5.

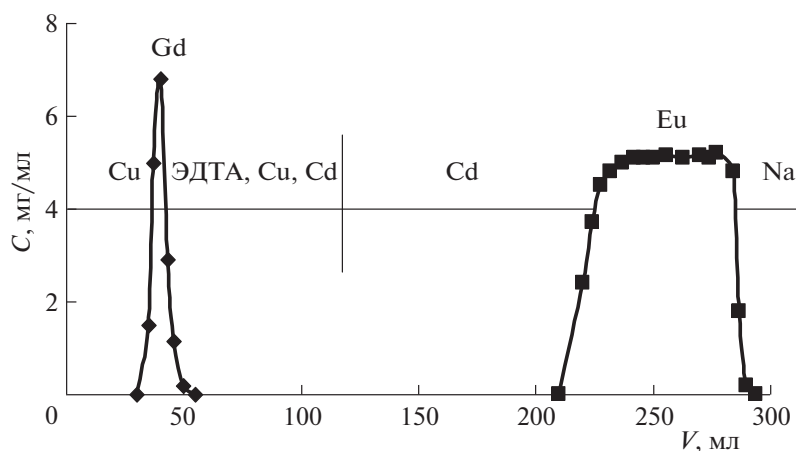


Рис. 2. Разделение 100 мг Gd и 500 мг Eu на катионите КУ-2 в H^+ -форме элюентом с использованием разделяющего иона (Cd), элюент – 0.04 моль/л Трилона Б+ 0.015 моль/л лимонной кислоты, pH 7.5.

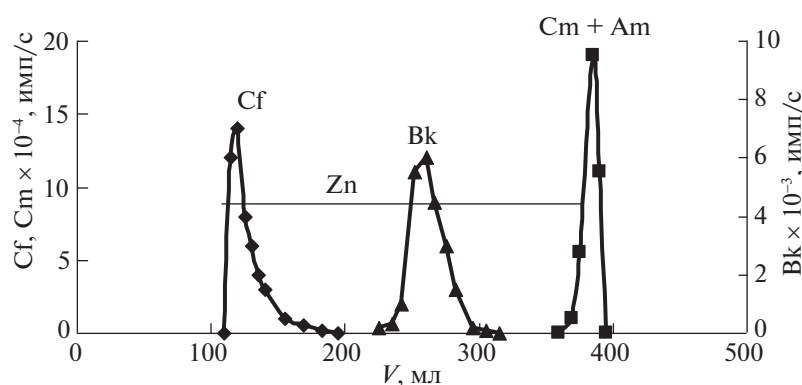


Рис. 3. Разделение смеси 15.2 мкг ^{249}Cf , 8.8 мкг ^{249}Bk и 2.1 мг ^{244}Cm на катионите КУ-2 в H^+ -форме с помощью градиентного элюирования (0.25 моль/л ДТПА, pH 6.9; 0.025 моль/л ДТПА + 0.01 моль/л лимонной кислоты, pH 7.0) с использованием разделяющего иона (Zn).

В частности, при использовании разработанных методов было получено более 30 тыс. Ки ^{147}Pm , соответствующего ТУ по содержанию радиоактивных примесей [14]. В период с 1976 по 1986 гг. на промышленной установке было выделено более 2 кг изотопчистого ^{241}Am из отходов

после растворения высокофонового плутония [15].

В 2014 г. на ФГУП “ПО “Маяк” были проведены операции по выделению весовых количеств кюрия и америция с использованием монодисперсного сульфокатионита российского произ-

водства марки “Токем 308”. В результате работ были получены фракции обогащенного юрия (около 9 г) и америция (около 65 г) [16].

ВЫДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДА ^{137}Cs ИЗ РАСТВОРОВ ОТ ПЕРЕРАБОТКИ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА (ОЯТ)

Проблема выделения ^{137}Cs из растворов от переработки ОЯТ является весьма актуальной в связи с важным значением этого долгоживущего радионуклида при переработке и долговременном хранении жидких радиоактивных отходов (ЖРО) высокого уровня активности, а также ввиду широкого использования соединений ^{137}Cs в источниках ионизирующего излучения.

Ранее для выделения ^{137}Cs из растворов радиохимических производств использовали методы, основанные на соосаждении ^{137}Cs с осадками ферроцианидов переходных металлов [17] или солями гетерополикислот [18]. Недостатками осадительных методов являются их низкая производительность, невысокая степень извлечения ^{137}Cs и трудность дальнейшей переработки цезий-содержащих осадков.

В ЛХРЭ ИФХЭ РАН был разработан сорбционный метод извлечения ^{137}Cs из растворов от переработки ОЯТ с использованием неорганического сорбента на основе ферроцианида меди-калия марки ФС-10 в режиме повторяющихся циклов сорбция-десорбция-регенерация. Для проведения эффективной сорбции цезия из растворов, содержащих азотную кислоту с концентрацией до 3 моль/л в растворы вводят гидразинитрат для подавления окислительной способности азотнокислых растворов. Десорбцию цезия проводят азотной кислотой с концентрацией 6–8 моль/л, а регенерацию – раствором, содержащим нитрит натрия и нитрат калия. Сорбент ФС-10 обладает высокой химической и радиационной устойчивостью, средняя потеря емкости сорбента составляет 0.3–0.5% за цикл [19].

Разработанная технология с 1988 г. по настоящее время используется в промышленном масштабе на ФГУП “ПО “Маяк” для выделения ^{137}Cs и получения препаратов цезия-137 высокой степени чистоты.

ИОНООБМЕННЫЕ СМОЛЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЗЭ И АКТИНИДОВ

В настоящее время для решения задач прикладной радиохимии широко используются сорбционные процессы с использованием ионообменных смол. При переработке урановых руд ионообменные смолы используются, главным образом, при извлечении урана из растворов подземного выщелачивания и для аффинажа соеди-

нений урана. При радиохимической переработке ОЯТ ионный обмен используется для выделения ряда продуктов деления урана, а также для выделения и разделения РЗЭ и трансурановых (ТУЭ) элементов.

В технологиях извлечения природного урана ионообменные смолы используются для выделения урана из сульфатных или карбонатных растворов подземного выщелачивания.

При извлечении урана из сернокислых растворов подземного выщелачивания наилучшими сорбционными характеристиками обладает хелатный ионит с фосфоновыми и сульфогруппами марки Purolite S957. Емкость ионита по урану, в зависимости от содержания сульфат-ионов, составляет порядка 280–350 мг/г, что в 3–3.5 раза выше, по сравнению с другими известными ионообменными смолами. Присутствие нитрат- и хлорид-ионов не оказывает заметного влияния на сорбцию урана сорбентом Purolite S957.

Для извлечения урана из карбонатных растворов наиболее эффективными являются высокоосновные анионообменные смолы марок PFA300, PFA600/4740, A560/4790 (“Purolite”), Amberlite IRA 910UCl, Ambersep 920UCl (“Rohm and Haas”), АВ-17 × 8 (ООО “Токем”, Россия), а также хелатная ионообменная смола Purolite S957 (рис. 4) [20].

При сорбции урана из азотнокислых растворов максимальной емкостью обладают: фосфорнокислая катионообменная смола марки КРФ-20, хелатные ионообменные смолы Purolite S957 и Purolite S950 с иминокарбоксыльными группами [21].

Различие в сорбционном поведении ионов редкоземельных и трансурановых элементов в азотнокислых средах позволяет проводить их эффективное разделение. С этой целью наиболее эффективно использование фосфорсодержащих сорбентов. Так, для ионообменной смолы Purolite 957 с фосфоновыми и сульфогруппами экспериментально установлен следующий ряд селективности: Th^{4+} , $\text{Pu}^{4+} > \text{UO}_2^{2+} \gg \text{NpO}_2^+ \gg \text{Am}^{3+} \approx \text{Eu}^{3+}$, что позволило разработать методики разделения следующих пар ионов: $\text{Th}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}$, $\text{Pu}^{4+}/\text{UO}_2^{2+}$, $\text{Pu}^{4+}/\text{Am}^{3+}$ для селективного извлечения четырехвалентных актинидов из азотнокислых растворов в присутствии посторонних катионов двух- и трехзарядных ионов [22, 23].

СОРБЦИЯ РЗЭ И ТПЭ НА ТВЕРДЫХ ЭКСТРАГЕНТАХ

Твердые экстрагенты (ТВЭКсы), получаемые путем нековалентного связывания органического экстрагента пористым носителем, удачно сочетают в себе преимущества сорбционных материалов и экстрагентов.

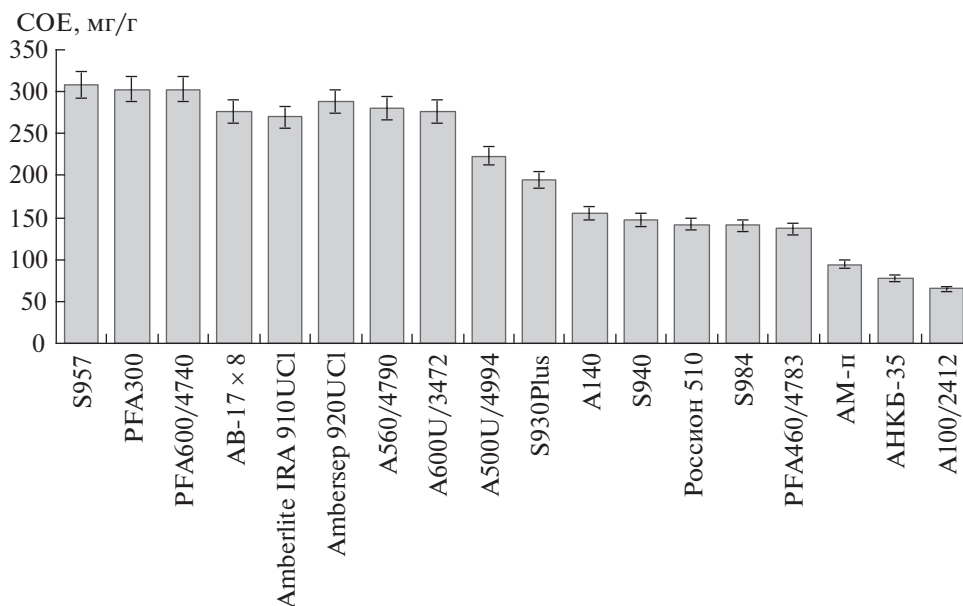


Рис. 4. Значения статической обменной емкости (COE) по урану при сорбции из карбонатного раствора на различных сорбентах.

Большой интерес для решения задачи извлечения РЗЭ и ТПЭ из растворов сложного состава представляют ТВЭКСы на основе различных фосфорорганических соединений: трибутилфосфата (ТБФ), ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК), фосфиноксида разнорадикального (ФОР); а также тетраоктилдигликольамида (ТОГДА, ТОДГА), краун-эфиров и др.

Сорбенты на основе ТОДГА российских производителей (ООО “Сорбент-Технологии” и ЗАО “Аксион-РДМ”) обладают высокой сорбционной емкостью по ионам Eu^{3+} , Th^{4+} и UO_2^{2+} в широком диапазоне концентраций азотной кислоты (до 6.0 моль/дм^3), причем статическая емкость сорбентов увеличивается с ростом содержания ТОДГА в твердой фазе, а также с ростом концентрации азотной кислоты в исходном растворе. По своим характеристикам российские сорбенты не уступают зарубежному аналогу – сорбенту марки DGA Resin [24].

Извлечение РЗЭ с использованием ТВЭКСов на основе фосфорорганических соединений (ТБФ, Д2ЭГФК, ФОР) может протекать только из слабых кислотных сред (до $0.1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$). Наиболее высокие сорбционные характеристики в данных условиях проявляет ТВЭКС-Д2ЭГФК. В случае сорбции U(VI) и Th(IV) в широком диапазоне концентраций азотной кислоты ($0.1\text{--}6.0 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$) высокие значения статической емкости показывают ТВЭКСы на основе Д2ЭГФК и ФОР.

ПЕРЕРАБОТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ (ЖРО)

При работе предприятий ядерного топливного цикла, а также при использовании радиоактивных веществ в различных отраслях науки и техники образуется значительное количество радиоактивных отходов (РАО) различного уровня активности. Наибольшую экологическую опасность, среди образующихся на предприятиях атомной отрасли РАО, представляют жидкие радиоактивные отходы (ЖРО) низкого и среднего уровня активности, ввиду их большого объема, а также возможности их неконтролируемого распространения.

В настоящее время для переработки ЖРО широко применяются сорбционные методы с использованием различных типов материалов. Наиболее эффективными для решения данной задачи являются неорганические сорбенты, которые используют, в основном для извлечения долгоживущих радионуклидов цезия и стронция. Неорганические сорбенты, обладают высокой химической, термической и радиационной стойкостью, а также повышенной, по сравнению с органическими ионитами, селективностью к цезию и стронцию. Селективность неорганических сорбентов обусловлена, в первую очередь, т.н. “цеолитным” эффектом, когда матрица сорбента наиболее прочно удерживает ион, размер которого максимально близко соответствует размеру входных окон в кристаллической решетке сорбента.

Систематические исследования физико-химических и сорбционных характеристик неорганических сорбентов, проведенные в ЛХРЭ ИФХЭ

РАН, позволили провести целенаправленный выбор сорбентов, наиболее эффективных для извлечения радионуклидов цезия и стронция из различных по составу растворов [25].

Полученные результаты показали, что в мало-солевых растворах (0.1 моль/дм³ NaNO₃) высокую селективность к ¹³⁷Cs проявляют природные и синтетические алюмосиликаты (цеолиты); фосфаты титана и циркония, титаносиликаты и особенно, ферроцианидные сорбенты. В высокосолевых растворах (1.0 моль/дм³ NaNO₃) высокая селективность к ¹³⁷Cs сохраняется только для титаносиликатов и ферроцианидных сорбентов.

При сорбции стронция повышенную селективность проявляют синтетические цеолиты типа NaA, NaX, сорбент на основе оксидов марганца (III, IV) марки МДМ, фосфат титана, титаносиликат натрия. Для очистки от стронция морской воды наиболее эффективными являются титаносиликат натрия и сорбционно-реагентный материал СРМ-Sr (ИХ ДВО РАН).

На основании проведенных исследований сотрудниками ЛХРЭ разработаны и внедрены ряд сорбционных технологий переработки ЖРО различного состава: трапных вод Курской АЭС; вод спецпрачечных предприятия “Атомфлот”, г. Мурманск; вод бассейна выдержки ТВЭЛов (ФГУП “ПО “Маяк”) и ряда других объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Чувелева Э.А. // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 7. С. 1374.
2. Харитонов О.В., Фирсова Л.А. // Там же. 2011. Т. 85. № 7. С. 1348.
3. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 4. С. 594.
<https://doi.org/10.1134/S0044453719040162>
4. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. // Там же. 2019. Т. 93. № 3. С. 448.
<https://doi.org/10.1134/S0044453719030099>
5. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Назаров П.П., Глазунов П.Я. // Там же. 1981. Т. 55. № 2. С. 412.
6. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Назаров П.П., Глазунов П.Я. // Там же. 1983. Т. 57. № 3. С. 770.
7. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Назаров П.П., Глазунов П.Я. // Там же. 1980. Т. 54. № 10. С. 2664.
8. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Назаров П.П. // Там же. 1986. Т. 60. № 4. С. 1020.
9. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Фирсова Л.А. // Радиохимия. 1998. Т. 40. № 2. С. 132.
10. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Фирсова Л.А. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 69. № 7. С. 1318.
11. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Харитонов О.В. и др. // Радиохимия. 1992. Т. 34. № 4. С. 61.
12. Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А. // Там же. 1996. Т. 38 № 5. С. 438.
13. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Назаров П.П. // Там же. 1990. Т. 32. № 4. С. 79.
14. Гелис В.М., Маслова Г.Б., Чувелева Э.А. // Там же. 1998. Т. 40. № 1. С. 55.
15. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Гелис В.М. и др. // Там же. 1998. Т. 40. № 1. С. 60.
16. Харитонов О.В., Милютин В.В., Фирсова Л.А. и др. // Вопросы радиационной безопасности. 2016. № 3. С. 52.
17. Химия долгоживущих осколочных элементов / Под ред. А.В. Николаева. М.: Атомиздат, 1970. С. 70.
18. Москвин Л.Н., Мельников В.А. // Радиохимия. 1974. Т. 16. № 1. С. 53.
19. Милютин В.В., Гелис В.М., Дзекун Е.Г., Малых Ю.А. // Там же. 1995. Т. 37. № 1. С. 92.
20. Некрасова Н.А., Кудрявцева С.П., Милютин В.В. и др. // Там же. 2008. Т. 50. № 2. С. 154.
21. Некрасова Н.А., Кудрявцева С.П., Милютин В.В. и др. // Там же. 2008. Т. 50. № 2. С. 156.
22. Некрасова Н.А., Гелис В.М., Милютин В.В. и др. // Там же. 2010. Т. 52. № 1. С. 63.
23. Некрасова Н.А., Шумилова Ю.В., Милютин В.В. и др. // Там же. 2011. Т. 53. № 4. С. 333.
24. Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А. и др. // Там же. 2015. Т. 57. № 5. С. 438.
25. Milyutin V.V., Gelis V.M., Penzin R.A. Application of inorganic adsorbents and ion exchange resins for decontamination of solutions from cesium and strontium radionuclides // Proceedings of the 1993 International Conference on Nuclear Waste Management and Environmental Remediation. Prague, Czech Republic, September 5–11. 1993. V. 1. P. 379–381.