

РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВИНИЛПИРИДИНИЕВОГО АНИОНИТА МАРКИ AXIONIT VPA-2 В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

© 2020 г. Е. В. Лызлова*, А. В. Глухова, А. В. Конников, М. А. Бирюкова

ПО «Маяк», 456780, Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

*e-mail: e-lyzlova@mail.ru

Получена 09.04.2019, после доработки 09.04.2019, принята к публикации 10.05.2019

Исследована радиационная устойчивость винилпиридиниевого анионита AXIONIT VPA-2, синтезированного АО «Аксион – редкие и драгоценные металлы» (Пермь), в процессе сорбционного извлечения плутония из азотнокислых регенерационных растворов, образующихся в процессе обработки отходов и дезактивации оборудования на производстве. Установлено, что с ростом поглощенной дозы гамма-излучения в диапазоне от 35 до 1000 кГр эффекты, связанные с деструкцией матрицы анионита AXIONIT VPA-2, усиливаются. Наблюдается частичное разрушение гранул анионита, снижается его насыпная плотность, увеличивается набухание в воде и в растворе азотной кислоты, коэффициенты распределения плутония закономерно снижаются, но остаются достаточно высокими. Результаты динамических испытаний показали, что облучение анионита AXIONIT VPA-2 до поглощенной дозы гамма-излучения не более 1000 кГр не оказывает существенного влияния на его сорбционные свойства в процессе извлечения плутония из азотнокислых регенерационных растворов.

Ключевые слова: радиационная устойчивость, поглощенная доза гамма-излучения, плутоний, анионит, AXIONIT VPA-2, сорбция, десорбция, азотнокислые регенерационные растворы

DOI: 10.31857/S0033831120030077

В гидрометаллургии для выделения актинидов из азотнокислых регенерационных растворов, образующихся в процессе обработки отходов и дезактивации оборудования, достаточно широко применяют сорбционные процессы. До недавнего времени в качестве ионообменного материала для выделения плутония в виде гексанитратного анионного комплекса использовали винилпиридиновый анионит ВП-1Ап [1]. В настоящее время производство данного анионита прекращено из-за высокой токсичности компонентов синтеза.

В 2015 г. специалисты компании АО «Аксион – редкие и драгоценные металлы» (Пермь) синтезировали новые винилпиридиниевые аниониты марки AXIONIT VPA без использования токсичных компонентов. Были исследованы сорбционные свойства данных материалов по отношению к торию в азотнокислых и солянокислых растворах [2] и по отношению к плутонию в азотнокислых растворах [3]. Результаты проведенных исследова-

ний позволили сделать вывод о перспективности использования анионита AXIONIT VPA-2 для извлечения плутония из азотнокислых регенерационных растворов.

В связи с тем, что условия эксплуатации ионообменных материалов на производстве, как правило, являются достаточно жесткими и связаны с воздействием на них химически агрессивной среды и ионизирующего излучения, вопросы химической и радиационной устойчивости ионитов имеют большое практическое значение. Ранее устойчивость сорбционных материалов, в частности винилпиридиновых анионитов, при воздействии на них ионизирующего излучения в азотнокислых растворах изучалась многими исследователями [4–8].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния дозы излучения, поглощаемой анионитом AXIONIT VPA-2 при извлечении плутония из

Таблица 1. Основные физико-химические и сорбционные свойства анионита AXIONIT VPA-2 (ТУ 222790-007-67295660–2015)

| Показатель | Значение показателя |
|--|---------------------|
| Степень сшивки, % | 10 |
| Удельная поверхность, м ² /г | 15 |
| Удельный объем набухшего в воде анионита, см ³ /г | 2.6 |
| Обменная емкость по сильноосновным группам, мг-экв/г | 4.5 |
| Полная обменная емкость по хлорид-иону, мг-экв/г | 5.4 |

азотнокислых регенерационных растворов, на его физико-химические и сорбционные свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали анионит, представляющий собой N-метилированный макропористый сополимер 4-винилпиридина, дивинилбензола и этилстирола. Анионит получен методом суспензионной полимеризации мономеров по свободнорадикальному механизму. Основные физико-химические и сорбционные свойства анионита AXIONIT VPA, выпускаемого по ТУ 222790-007-67295660–2015, приведены в табл. 1.

Перед облучением образцы анионита промывали на бумажном фильтре дистиллированной водой в динамическом режиме при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 50, затем выдерживали в воде в статическом режиме при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 3 до полного набухания в течение 24 ч. Набухшие образцы переводили в NO₃⁻-форму путем контактирования с раствором 6.5 ± 0.5 моль/дм³ HNO₃ при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 3 в течение 24 ч. Подготовленные образцы высушивали до постоянной массы на воздухе при комнатной температуре.

Для изучения радиационной устойчивости анионита AXIONIT VPA-2 подготовленные образцы облучали на установке «Исследователь» с источником гамма-излучения на основе ⁶⁰Со с мощностью 0.14 Гр/с при комнатной температуре до получения ими поглощенной дозы, равной 35, 350 и 1000 кГр. В условиях реального производства радиационное поле воздействует не только на сорбент, но и на систему сорбент–раствор, поэтому в процессе облучения образцы анионита находились в растворе 6.5 ± 0.5 моль/дм³ HNO₃. При облучении системы сорбент–раствор кроме прямого механизма действия радиации на сорбент наблюдается и косвенный, который проявляется в результате реакции молекулярных, радикальных

и ионных групп сорбента с продуктами радиолитического азотнокислого раствора, что обуславливает наибольшую часть повреждений при облучении системы сорбент–раствор. Поэтому необходимо изучать действие радиационного поля на сорбент, находящийся в растворе кислоты, когда наряду с радиационным может происходить и химическое разрушение.

Перед исследованием физико-химических и сорбционных свойств в статическом режиме проводили двукратную промывку облученных образцов анионита водой при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 3.

В ходе работы устанавливали гранулометрический состав облученных образцов анионита AXIONIT VPA-2. Значения насыпной плотности (*d*), удельного объема (*V*_{уд}) и коэффициента набухания (*K*_{наб}) определяли в соответствии с методиками, приведенными в работе [4], по формулам

$$d = \frac{m}{V}, \quad (1)$$

$$V_{уд} = \frac{V_{наб}}{m}, \quad (2)$$

$$K_{наб} = \frac{V_{наб}}{V}, \quad (3)$$

где *m* – масса воздушно-сухого образца анионита, г; *V* – объем воздушно-сухого образца анионита, см³; *V*_{наб} – объем набухшего анионита, см³.

Для оценки потенциальной сорбционной способности облученных образцов анионита по отношению к плутонию измеряли ИК спектры поглощения образцов анионита, получивших определенную поглощенную дозу гамма-излучения и сравнивали со спектрами необлученного образца. ИК спектры снимали с образцов анионита в нитратной форме с использованием ИК Фурье-спектрометра Nexus.

В экспериментах использовали реальные регенерационные растворы с концентрацией азот-

ной кислоты 6.5 ± 0.5 моль/дм³ и плутония 0.5 ± 0.2 г/дм³. Для стабилизации плутония в четырехвалентном состоянии в растворы добавляли гидразин до концентрации 0.1 г/дм³ и выдерживали не менее 3 ч.

Сорбционные эксперименты в статических условиях проводили при температуре окружающей среды путем контактирования навески анионита, получившего определенную дозу гамма-излучения, с аликвотой подготовленного к сорбции регенерационного раствора с известной концентрацией плутония при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 10 в течение 3 ч. После окончания сорбции фазы разделяли путем декантации раствора. В декантате измеряли концентрацию плутония.

Коэффициент распределения плутония K_d , см³/г, по результатам анализа вычисляли по формуле

$$K_d = \frac{C_0 - C_\infty}{C_\infty} \cdot \frac{V_p}{m}, \quad (4)$$

где C_0 , C_∞ – значения концентрации плутония в исходном и равновесном растворах соответственно, мг/дм³; V_p – объем раствора, см³; m – масса сорбента, г.

При проведении экспериментов в динамическом режиме образцы анионита, получившие определенную дозу гамма-излучения, загружали в две последовательно соединенные стеклянные колонки. Объем анионита в каждой колонке составлял 4 см³ – 1 колоночный объем (к.о.) Затем колонки промывали раствором 6.5 ± 0.5 моль/дм³ HNO₃ сверху вниз и извлекали плутоний из регенерационного раствора до концентрации плутония в фазе сорбента не менее 35 ± 5 г/дм³ или до появления в фильтрате плутония с концентрацией более 2.0 мг/дм³. Раствор на сорбцию подавали сверху вниз. Скорость пропускания раствора составляла не более 3 к.о./ч. Фильтрат после сорбции собирали по фракциям и измеряли концентрацию плутония в каждой фракции. Значения проскока плутония в фильтрат (П, %) вычисляли по формуле

$$П = \frac{C_\infty}{C_0} \times 100. \quad (5)$$

По окончании сорбции колонки промывали раствором 6.5 ± 0.5 моль/дм³ HNO₃ сверху вниз для вытеснения исходного раствора.

Десорбцию плутония из фазы анионита проводили отдельно с каждой колонки раствором

0.5 ± 0.1 моль/дм³ HNO₃. Раствор на десорбцию подавали сверху вниз. Скорость фильтрации раствора составляла 1 к.о./ч. Объем десорбирующего раствора составлял 6 или 12 к.о. В десорбате измеряли концентрацию плутония.

Степень десорбции плутония из фазы сорбента (φ , %) вычисляли по формуле

$$\varphi = \frac{m_t}{m_0} \times 100, \quad (6)$$

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

После десорбции для подготовки анионита к следующему циклу колонки промывали сверху вниз раствором 6.5 ± 0.5 моль/дм³ HNO₃. Объем промывных растворов составлял 5 к.о. Скорость фильтрации промывных растворов – 5 к.о./ч.

В ходе проведения сорбции и десорбции проводили пофракционный отбор фильтрата и десорбата для определения концентраций плутония.

Концентрацию плутония в исходном растворе, в фильтратах и десорбатах определяли рентгено-гамма-спектрометрическим методом, концентрацию америция в исходном растворе и фильтратах – гамма-спектрометрическим методом, концентрации азотной кислоты в исходном растворе – потенциометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении сорбентов в воздушно-сухом состоянии и в водных растворах в большинстве случаев наблюдаются изменения физических свойств, что, в свою очередь, может приводить к изменению емкостных характеристик сорбента.

Результаты измерения гранулометрического состава облученных образцов анионита AXIONIT VPA-2 в сравнении с необлученным образцом приведены в табл. 2.

Результаты исследований показали, что при облучении анионитом поглощенной дозы гамма-излучения от 35 до 1000 кГр наблюдается частичное разрушение гранул сорбента. В облученных образцах анионита фракция с размером гранул более 1.3 мм отсутствует, появляются фракции с размером гранул от 0.2 до 0.4 мм. Однако, как видно из данных, приведенных в табл. 3, облучение не приводит к образованию фракции с размером гранул менее 0.2 мм, которая может приводить к

Таблица 2. Гранулометрический состав необлученного и облученных образцов анионита AXIONIT VPA-2

| Поглощенная доза гамма-излучения, кГр | Объемная доля гранул, % | | | | | |
|--|-------------------------|------------|------------|------------|------------|--------------|
| | менее 0.2 мм | 0.2–0.3 мм | 0.3–0.4 мм | 0.5–0.6 мм | 1.0–1.3 мм | более 1.3 мм |
| 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 100 |
| 35 | 0 | 5 | 0 | 65 | 30 | 0 |
| 350 | 0 | 4 | 0 | 64 | 32 | 0 |
| 1000 | 0 | 17 | 8 | 65 | 10 | 0 |

Таблица 3. Зависимость удельного объема набухшего анионита и коэффициентов набухания от величины поглощенной дозы гамма-излучения

| Поглощенная доза гамма-излучения, кГр | $V_{уд}$, см ³ /г | $K_{наб}$ | | |
|--|-------------------------------|--------------------|---------------------------------|--|
| | | в H ₂ O | в HNO ₃ ^a | H ₂ O → HNO ₃ ^b |
| 0 | 1.5 | 0.9 | 0.8 | 0.9 |
| 35 | 2.7 | 1.5 | 1.0 | 0.9 |
| 350 | 3.2 | 1.5 | 1.1 | 0.8 |
| 1000 | 4.2 | 1.8 | 1.3 | 0.9 |

^a 6.5 ± 0.5 моль/дм³ HNO₃.

^b При переводе сорбента из набухшего в воде состояния в раствор 6.5 ± 0.5 моль/дм³ HNO₃.

забиванию удерживающей сетки и осложнять проведение процесса сорбции. Основная доля гранул облученных образцов анионита имеет размер от 0.5 до 1.3 мм.

Следует отметить, что при получении анионитом AXIONIT VPA-2 дозы гамма-излучения, равной 1000 кГр, его цвет меняется со светло-бежевого на ярко-желтый и появляется запах, характерный для аминов, что свидетельствует о значительной деструкции анионита.

Зависимость насыпной плотности воздушно-сухого и набухшего образцов анионита от величины поглощенной дозы гамма-излучения приведена на рис. 1.

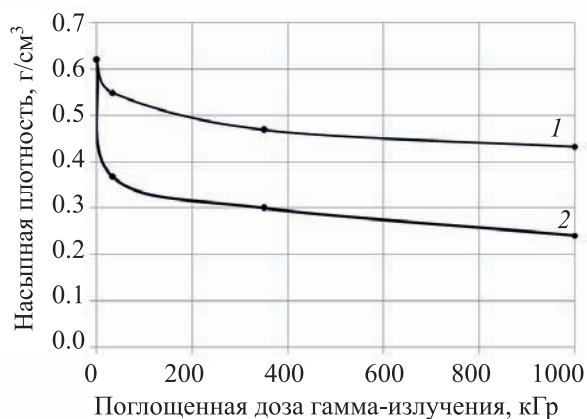
Полученные результаты показали, что с увеличением поглощенной дозы гамма-излучения насыпная плотность образцов анионита снижается. При получении дозы гамма-излучения, равной 1000 кГр, происходит снижение насыпной плотности воздушно-сухого образца на 30%, набухшего – на 53%.

Облучение системы сорбент–раствор может также приводить к изменению способности сорбента к набуханию, что обусловлено протеканием таких процессов, как сшивание и деструкция. Изменение набухания анионита может ограничивать срок его эксплуатации, поскольку может приводить к уплотнению слоя анионита в сорбционной колонне и увеличению гидродинамического сопротивления колонны.

Результаты исследования набухания анионита в воде и растворе азотной кислоты в зависимости от величины поглощенной дозы гамма-излучения приведены в табл. 3.

Результаты исследований показывают, что набухание в воде и в растворе азотной кислоты облученных образцов анионита увеличивается с увеличением дозы облучения, что, вероятно, связано с процессами деструкции, происходящими в матрице облученных образцов.

В большинстве случаев в набухшем сорбенте поперечные связи могут образовываться, но их количество, как правило, мало, так как макромолекула находится в напряженном состоянии, и цепи

**Рис. 1.** Зависимость насыпной плотности анионита AXIONIT VPA-2 от поглощенной дозы гамма-излучения. Образец: 1 – воздушно-сухой, 2 – набухший в воде.

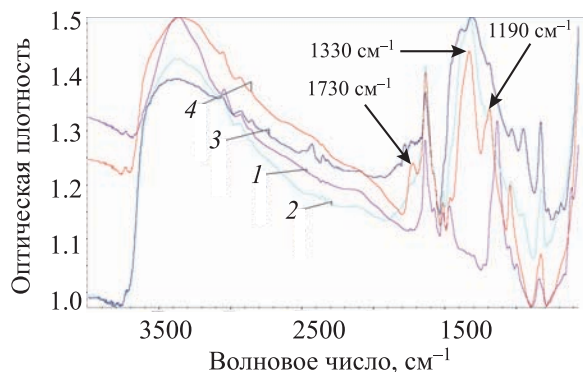


Рис. 2. ИК спектры поглощения образцов анионита AXIONIT VPA-2, получивших дозу гамма-излучения, кГр: 1 – 0, 2 – 35, 3 – 350, 4 – 1000.

полимера отделены друг от друга молекулами растворителя. Рекомбинация макрорадикала сорбента с радикалом растворителя более вероятна, чем рекомбинация двух макрорадикалов с образованием поперечной связи. Поэтому, как правило, сорбенты при облучении в воздушно-сухом состоянии сшиваются, а радиолит в водном растворе сопровождается преимущественно деструкцией анионита [4]. Установлено, что набухшие образцы анионита, получившие дозу гамма-излучения 35, 350, 1000 кГр, так же, как и набухший необлученный образец, склонны к уменьшению объема на величину от 10 до 20% при контакте с раствором 6.5 ± 0.5 моль/дм³ HNO₃ (при переводе в нитратную форму).

Полученные значения коэффициентов набухания позволяют сделать вывод о том, что облучение анионита AXIONIT VPA-2 до поглощенной дозы 1000 кГр не приведет к увеличению гидродинамического сопротивления колонны.

ИК спектры поглощения необлученного и облученных образцов анионита приведены на рис. 2.

Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что радиолит анионита сопровождается появлением полос поглощения при 1730, 1330, 1190 см⁻¹. Появление полос поглощения облученных образцов при 1730 и 1190 см⁻¹ указывает, скорее всего, на деструкцию анионита с последующей рекомбинацией радикалов или его окисление с образованием альдегидной группы С=О (окислительная деструкция матрицы). Полоса поглощения при 1330 см⁻¹ указывает на появление гидроксипиридинов. Образование гидроксипиридинов свидетельствует о переходе пиридинового азота в

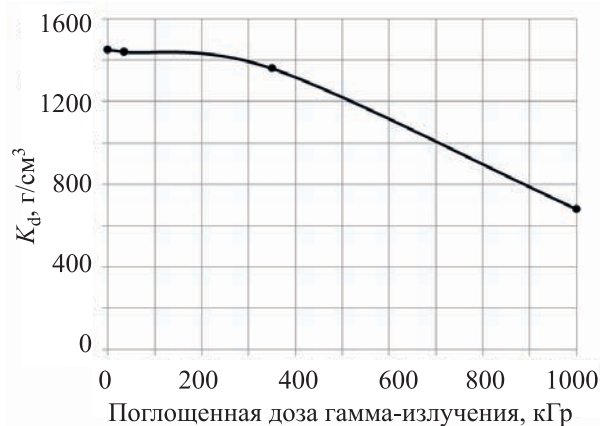


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения (K_d) плутония на анионите AXIONIT VPA-2 от поглощенной дозы гамма-излучения.

неактивное состояние. Кроме того, не исключена возможность разрыва связи С–N и деструкции полимерного каркаса матрицы, вследствие чего вероятность образования связи функциональной группы и гексанитратного комплекса плутония снижается. Таким образом, ИК спектры показали, что получение анионитом дозы облучения от 35 до 1000 кГр может привести к значимому снижению сорбционной емкости по отношению к плутонию.

Для оценки реальных сроков эксплуатации анионита в сорбционных колоннах с точки зрения его практического применения необходимо оценить изменение емкостных характеристик в зависимости от поглощенной дозы облучения.

В результате облучения ионитов в процессе их промышленной эксплуатации могут наблюдаться не только изменения их физико-химических и гидродинамических характеристик, но и снижение коэффициентов распределения извлекаемого компонента и, как следствие, снижение эффективности сорбции. Снижение сорбционной способности облученных ионитов обусловлено отщеплением и разрушением функциональных групп, возникновением новых групп и дополнительных сшивок. Зависимость коэффициентов распределения плутония на анионите от величины поглощенной дозы гамма-излучения приведена на рис. 3.

Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что при облучении образцов анионита AXIONIT VPA-2 коэффициенты распределения плутония закономерно снижаются, однако даже при поглощенной дозе 1000 кГр остаются достаточно высокими.

Результаты опытов по изучению влияния дозы гамма-излучения, поглощенной анионитом, на сор-

Таблица 4. Результаты сорбции плутония из регенерационных растворов и десорбции в динамическом режиме^a

| Поглощенная доза гамма-излучения, кГр | Расчетная концентрация плутония в фазе сорбента, г/дм ³ | П, % | Суммарный объем десорбата, к.о. | φ, % |
|---------------------------------------|--|---------|---------------------------------|--------|
| 0 | 30–120 | <0,1 | 6–12 | 85–100 |
| 35 | 65–110 | 0,3–0,7 | 6 | 70–100 |
| 350 | 50–65 | 0,2–0,7 | 6 | 85–100 |
| 1000 | 40–75 | <0,1 | 6 | 75–95 |

^a Концентрация плутония в растворе, поступающем на сорбцию, составляла 0.5 ± 0.2 г/дм³, азотной кислоты – 6.5 ± 0.5 моль/дм³. Концентрация америция в растворе, поступающем на сорбцию, и в фильтрате составляла 2.0 ± 0.5 мг/дм³.

бцию плутония из реальных регенерационных растворов и десорбцию в динамическом режиме приведены в табл. 4.

В целом полученные результаты показали, что эффективность сорбции плутония из регенерационных азотнокислых растворов на облученных до 35–1000 кГр образцах анионита несколько снижается по сравнению с необлученным образцом. Однако даже при достаточно высоком насыщении облученных образцов анионита проскок плутония в фильтрат не превышает 1%.

Извлечение плутония из фазы образцов анионита, облученных до поглощенных доз 35, 350 и 1000 кГр, проходит достаточно эффективно в 6 к.о. раствора 0.6 ± 0.1 моль/дм³ HNO₃.

В условиях работы действующего на ПО «Маяк» производства анионит AXIONIT VPA-2 можно считать радиационно-устойчивым материалом, поскольку при требуемом насыщении плутонием образцов анионита, получивших дозу гамма-излучения до 1000 кГр, концентрация плутония в фильтрате не превышает установленных норм. Кроме того, в условиях циклической работы промышленной сорбционной установки рассматриваемого производства поглощенная доза, полученная анионитом за один цикл сорбции, не превышает 12 кГр.

В 2018 году были успешно проведены производственные испытания сорбционной технологии извлечения плутония из регенерационных растворов с использованием анионита AXIONIT VPA-2. Данный анионит рекомендован к использованию на производстве.

Таким образом, результаты, полученные в ходе проведения исследований, показали, что с ростом поглощенной дозы эффекты, связанные с деструкцией матрицы, усиливаются, наблюдается частичное разрушение гранул сорбента, снижается насыпная плотность образцов, увеличивается набухание в воде и в растворе азотной кислоты. С

увеличением поглощенной дозы гамма-излучения коэффициенты распределения плутония закономерно снижаются, однако, даже при поглощенной дозе 1000 кГр остаются достаточно высокими.

Установлено, что образцы анионита AXIONIT VPA-2, облученные до доз 35, 350 и 1000 кГр, эффективно извлекают плутоний из регенерационных растворов с концентрацией плутония 0.5 ± 0.2 г/дм³ и азотной кислоты 6.5 ± 0.5 моль/дм³, поскольку при концентрации плутония в сорбенте 75 ± 35 г/дм³ проскок плутония в фильтрат не превышает 1%.

Таким образом, AXIONIT VPA-2 в качестве сорбента для извлечения плутония из азотнокислых регенерационных растворов на ПО «Маяк» может заменить ВП-1Ап.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: ВНИИХТ, 1983. 206 с.
2. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Третьяков В.А., Кондруцкий Д.А. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 6. С. 548.
3. Лызлова Е.В., Глухова А.В., Кондруцкий Д.А. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 2. С. 122.
4. Егоров Е.В., Новиков П.Д. // Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы. М.: Атомиздат, 1965. 398 с.
5. Бартнев С.А., Зачиняев Г.М., Назин Е.Р., Лазарев Л.Н., Калашников В.М., Романовский В.Н., Стрелков С.А., Фирсин Н.Г., Егоров Г.Ф., Хайдер М.Л. // Радиохимия. 2002. Т. 44, № 2. С. 146.
6. Высокоостровская Н.Б., Калашников В.М., Никольский Б.П. // Радиохимия. 1982. Т. 24. С. 563.
7. Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Воронова М.П. // Вопр. радиац. безопасности. 2013. № 2. С. 71.
8. Лызлова Е.В., Глухова А.В., Старовойтов Н.П., Логунов М.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2013. № 2 (70). С. 57.