

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ РАСТВОРЕНИЯ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ НА ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИД-СОДЕРЖАЩЕМ СОРБЕНТЕ

© 2021 г. В. В. Милютин*, О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова,
Н. А. Некрасова, Е. А. Козлитин

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
e-mail: vmilyutin@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2020, после доработки 09.09.2020, принята к публикации 14.09.2020

Изучены сорбционные характеристики сорбента на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) и сверхсшитого полистирола марки AXIONIT MND 50 производства российской компании «Аксион-РДМ» по отношению к ионам РЗЭ. Показано, что сорбционные характеристики сорбента по отношению к РЗЭ (неодиму) в азотнокислых средах увеличиваются при повышении кислотности и температуры раствора и при снижении скорости фильтрации. Полная десорбция РЗЭ происходит при пропускании 15 колоночных объемов (к.о.) раствора 0.01 моль/дм³ HNO₃, что позволяет использовать сорбент AXIONIT MND 50 в многоциклическом режиме сорбции-десорбции. При сорбции РЗЭ (¹⁵²Eu) из растворов, полученных при растворении сульфокатионита в азотнокислых растворах в присутствии пероксида водорода и ионов трехвалентного железа, практически полное извлечение ¹⁵²Eu достигается при пропускании 550 к.о. раствора. При проведении второго цикла сорбции объем очищенного раствора снижается почти в 10 раз, что исключает целесообразность его многократного использования. Предложен метод утилизации отработанных ионитов, содержащих остаточные количества радионуклидов РЗЭ и ТПЭ путем их полного химического растворения с последующим сорбционным извлечением радионуклидов из полученного раствора с использованием ТОДГА-содержащего сорбента марки AXIONIT MND 50.

Ключевые слова: тетраоктилдигликольамид-содержащий сорбент, сорбция, ионы РЗЭ, азотнокислые растворы

DOI: 10.31857/S0033831121050063

ВВЕДЕНИЕ

При выделении редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых элементов (ТПЭ) из рафинатов Пурекс-процесса используется метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ), где в качестве сорбционного материала применяют сильнокислотные сульфокатиониты [1–3]. При проведении хроматографического разделения высокоактивных растворов происходит необрати-

мое радиолитическое разрушение ионита, после чего его следует утилизировать, как твердые радиоактивные отходы (ТРО).

Однако даже при извлечении из ионита 99.99% америция, кюрия и РЗЭ в твердой фазе сорбента остается такое количество активности, при которой отработанная смола относится к категории высокоактивных отходов (ВАО). Утилизация данного вида отходов методом цементирования приведет к образованию большого количества ТРО высокого уровня активности.

Задача утилизации отработанных ионитов может быть решена за счет их полного химического растворения [4, 5] с последующим сорбционным доизвлечением радионуклидов РЗЭ и ТПЭ из раствора, полученного после растворения смолы. После глубокого извлечения РЗЭ и ТПЭ полученный раствор может быть отвержден путем цементирования с получением низкоактивных ТРО. Предложенный метод позволит сократить объем и понизить категорию захораниваемых ТРО с высокоактивных до низкоактивных.

В работе [6] было показано, что быстрое и полное растворение отработанных сульфокатионитов происходит при их обработке раствором, содержащим 2–4 мас% пероксида водорода и 1–2 моль/дм³ HNO₃, при температуре 60–90°C в присутствии катализатора – ионов Fe³⁺.

Согласно литературным данным [7, 8], для извлечения РЗЭ и ТПЭ из азотнокислых растворов могут быть использованы сорбенты, полученные импрегнированием пористого носителя органическим экстрагентом – тетраоктилдигликольамидом (ТОДГА). Данные сорбенты в азотнокислых средах обладают высокими сорбционными характеристиками по отношению к РЗЭ и ТПЭ, при этом сорбция основных примесных элементов – ионов щелочных и щелочноземельных металлов, никеля, цинка, алюминия, хрома(III), железа(III) и др. – в этих условиях незначительна. В работе [9] было показано, что сорбент производства российской компании «Аксион-РДМ» марки AXIONIT MND 50, полученный путем импрегнирования сверхсшитого полистирола ТОДГА, позволяет эффективно извлекать ионы РЗЭ (европия) из сильноокислых сред с последующим элюированием поглощенного европия разбавленными кислотами или растворами комплексонов (ДТПА).

В настоящей работе исследована возможность сорбционного извлечения ионов РЗЭ из растворов, полученных после растворения сульфокатионитов в азотнокислых средах, на ТОДГА-содержащем сорбенте марки AXIONIT MND 50.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы сорбционные свойства сорбента марки AXIONIT MND 50, полученного путем импрегнирования полимерного носи-

теля – сверхсшитого полистирола марки MN-202 производства компании Purolite (Великобритания) – органическим экстрагентом – тетраоктилдигликольамидом (ТОДГА). Содержание экстрагента в матрице сорбента 50 мас%. По внешнему виду сорбент представляет собой сферические гранулы темно-коричневого цвета размером 0.4–0.6 мм, насыпной вес 0.52 г/см³. Изготовитель сорбента – ЗАО «Аксион-РДМ» (Пермь).

Сорбционные характеристики сорбента AXIONIT MND 50 определяли на примере сорбции ионов Nd³⁺ и микроколичеств радионуклида ¹⁵²Eu из растворов. Эксперименты по сорбции ионов Nd³⁺ проводили в динамических условиях путем пропускания раствора через слой сорбента, загруженного в стеклянную колонку с внутренним диаметром 0.77 см. Объем сорбента в колонке 8 см³, высота слоя 17 см. Сорбцию проводили из растворов нитрата неодима с концентрацией по металлу 0.004 моль/дм³ и кислотностью в диапазоне 0.3–3.0 моль/дм³ HNO₃. Перед загрузкой в колонку сорбент AXIONIT MND 50 выдерживали в течение 16 ч в растворе HNO₃ с той же концентрацией, из которой проводилась сорбция. На выходе из колонки осуществляли фракционный отбор проб фильтрата, после чего определяли в пробах концентрацию ионов Nd³⁺ методом комплексонометрического титрования раствором 0.01 моль/дм³ Трилона Б с использованием индикатора ксиленолового оранжевого [10]. По полученным результатам анализа фильтратов строили выходные кривые сорбции в координатах $C_f/C_0 - V_p$, где C_f и C_0 – концентрация неодима в фильтрате после колонки и в исходном растворе соответственно; V_p – объем пропущенного раствора, выраженный в колоночных объемах (к.о.).

После окончания сорбции сорбент промывали раствором HNO₃ с той же концентрацией, из которой проводилась сорбция, и десорбировали поглощенный неодим путем пропускания раствора 0.01 моль/дм³ HNO₃. Для десорбатов также осуществляли фракционный отбор проб, после чего определяли содержание неодима в каждой пробе. По результатам анализа строили выходные кривые десорбции. После окончания десорбции сорбент промывали дистиллированной водой, азотной кислотой и проводили следующий цикл сорбции.

Сорбцию ¹⁵²Eu проводили из раствора, полученного после растворения сульфокатионита КУ-2×8.

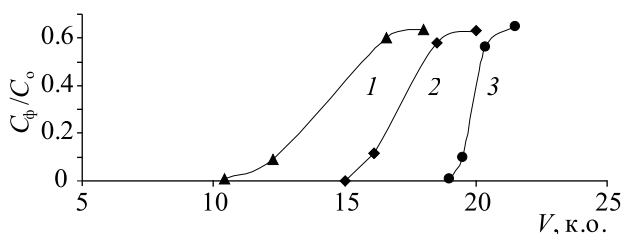


Рис. 1. Выходные кривые сорбции Nd^{3+} сорбентом AXIONIT MND 50 при концентрации HNO_3 в растворе, моль/дм³: 1 – 0.3, 2 – 0.6, 3 – 3.0; скорость фильтрации $W = 1$ к.о./ч.

Растворение сульфокатионита проводили путем его обработки раствором состава, моль/дм³: пероксид водорода 0.60, азотная кислота 0.95, Fe^{3+} 0.02. Соотношение твердой и жидкой фаз Т : Ж = 1 : 15, температура 80°C, время 2 ч. Полученный продукт представляет собой вязкий прозрачный раствор темно-вишневого цвета. Перед проведением сорбции в раствор добавляли индикаторные количества радионуклида ^{152}Eu в количестве около 10^5 Бк/дм³. Условия проведения динамических экспериментов аналогичны описанным ранее для сорбции неодима.

Удельную активность ^{152}Eu в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М (Грин стар технолоджиз, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования было изучено влияние различных параметров (концентрации HNO_3 , скорости пропускания раствора, температуры) на сорбцию ионов Nd^{3+} сорбентом AXIONIT MND 50. На рис. 1 приведены выходные кривые сорбции Nd^{3+} сорбентом AXIONIT MND 50 при комнатной температуре при различной концентрации HNO_3

Таблица 1. Значения емкости сорбента AXIONIT MND 50 до 5%-го проскока (ЕДП₅) и полной динамической емкости (ПДЕ) по Nd при различной концентрации HNO_3 в растворе (Nd 0.004 моль/дм³, $W = 1$ к.о./ч).

| Показатель сорбции | Концентрация HNO_3 , моль/дм ³ | | |
|-------------------------|--|------|------|
| | 0.3 | 0.6 | 3.0 |
| ЕДП ₅ , мг/г | 11.5 | 16.5 | 20.9 |
| ПДЕ, мг/г | 18.9 | 19.2 | 21.5 |

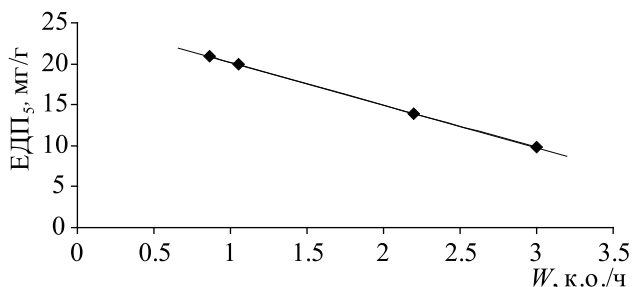


Рис. 2. Зависимость емкости сорбента до 5%-го проскока (ЕДП₅) по неодиму от скорости фильтрации W . Состав раствора: HNO_3 3.0, Nd 0.004 моль/дм³.

в растворе, исходная концентрация неодима 0.004 моль/дм³.

Расчитанные значения емкости сорбента до 5%-го проскока (ЕДП₅) и полной динамической емкости (ПДЕ) по Nd приведены в табл. 1.

Представленные результаты показывают, что при увеличении концентрации HNO_3 значение полной емкости сорбента AXIONIT MND 50 по неодиму возрастает, что соответствует имеющимся литературным данным [7, 9].

На рис. 2 представлена зависимость ЕДП₅ по Nd от скорости фильтрации (W) при сорбции из раствора, содержащего 3.0 моль/дм³ HNO_3 и 0.004 моль/дм³ Nd. Приведенные результаты показывают, что при увеличении скорости фильтрации емкость сорбента до проскока неодима закономерно уменьшается.

Влияние температуры исходного раствора на сорбцию неодима показано на рис. 3. Полученные результаты показывают, что повышение температуры положительно влияет на сорбцию неодима: сорбционный фронт становится более резким, уве-

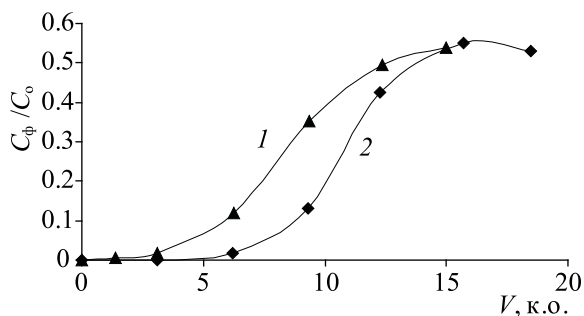


Рис. 3. Выходные кривые сорбции Nd на сорбенте AXIONIT MND 50 при температуре раствора 25 (1) и 50°C (2). Состав раствора: HNO_3 3.0, Nd 0.004 моль/дм³; $W = 3$ к.о./ч.

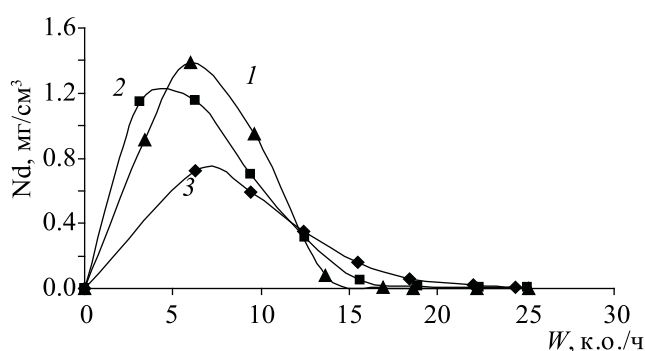


Рис. 4. Выходные кривые десорбции Nd с сорбента AXIONIT MND 50 раствором 0.01 моль/дм³ HNO₃ при различной скорости пропускания элюирующего раствора, к.о./ч: 1 – 1.0, 2 – 2.0, 3 – 3.0.

личивается объем раствора до начала проскока неодима. Увеличение температуры приводит также к повышению полной динамической емкости с 13.1 до 19.4 мг/г, т.е. в 1.5 раза.

Таким образом, полученные результаты показывают, что сорбционные характеристики сорбента AXIONIT MND 50 по отношению к РЗЭ (неодиму) возрастают при увеличении концентрации HNO₃, уменьшении скорости фильтрации раствора и повышении температуры.

Десорбцию Nd с сорбента AXIONIT MND 50 проводили раствором 0.01 моль/дм³ HNO₃. Насыщение сорбента неодимом проводили из раствора состава: HNO₃ 3.0, Nd 0.004 моль/дм³. Выходные кривые десорбции Nd при различной скорости пропускания элюирующего раствора приведены на рис. 4.

Полученные результаты показывают, что десорбцию целесообразно проводить при скорости элюирования не более 1 к.о./ч, при этом полная десорбция поглощенного неодима происходит при пропускании 15 к.о. раствора 0.01 моль/дм³ HNO₃.

Для определения стабильности показателей процесса сорбции РЗЭ сорбентом AXIONIT MND 50 при работе в многоциклическом режиме было проведено восемь последовательных циклов сорбции–десорбции. Сорбцию проводили из раствора состава: HNO₃ 3.0, Nd 0.004 моль/дм³. Десорбцию осуществляли раствором 0.01 моль/дм³ HNO₃. Полученные результаты показали, что величины ЕДП₅ и ПДЕ по Nd при работе в циклах в пределах погрешности определения этих величин (± 5 отн%) остаются на

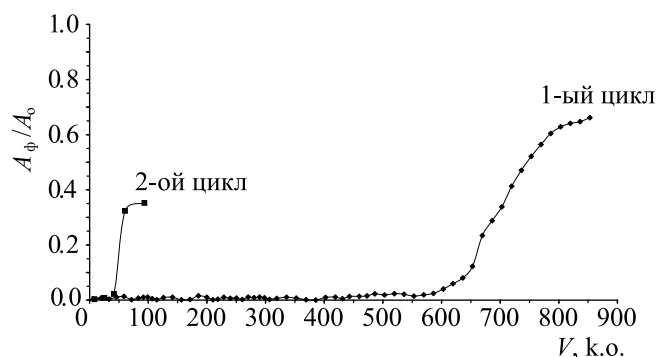


Рис. 5. Выходные кривые сорбции ¹⁵²Eu на сорбенте AXION MND 50 из раствора после растворения КУ-2×8 в двух последовательных циклах сорбции–десорбции. W = 3 к.о./ч.

одном уровне, что свидетельствует об отсутствии заметного уноса экстрагента из матрицы сорбента.

Сорбент AXIONIT MND 50 был испытан для извлечения микроколичеств ¹⁵²Eu из раствора, полученного после растворения сульфокатионита КУ-2×8 в азотнокислом растворе, содержащем пероксид водорода и ионы Fe³⁺. Состав раствора и условия растворения катионита приведены в экспериментальной части.

На рис. 5 приведены выходные кривые сорбции ¹⁵²Eu из раствора после растворения КУ-2×8 в двух последовательных циклах сорбции–десорбции. Десорбцию ¹⁵²Eu проводили путем пропускания 20 к.о. раствора 0.01 моль/дм³ HNO₃.

Представленные результаты показывают, что при сорбции ¹⁵²Eu в первом цикле при пропускании 550 к.о. достигается практически полное его извлечение из раствора. После окончания процесса была проведена десорбция раствором 0.01 моль/дм³ HNO₃, степень десорбции ¹⁵²Eu составила 97%.

Затем сорбент был использован во втором цикле сорбции из раствора того же состава. Как видно из рис. 5, во втором цикле происходит резкое снижение сорбционных характеристик сорбента: объем раствора прошедшего до начала проскока ¹⁵²Eu резко снижается и составляет около 50 к.о., т.е. уменьшается примерно в 10 раз. Наблюдаемое явление связано, по-видимому, с блокировкой пор сорбента продуктами неполного окисления сульфокатионита. Несмотря на это, даже при однократном использовании сорбента AXIONIT MND 50 его применение для очистки продуктов растворения сульфокатионита достаточно эффективно. Достижимый при

этом коэффициент концентрирования составляет более 500. Многоцикличное использование сорбента, вероятно, будет возможно при проведении более глубокой деструкции органических продуктов растворения сульфокатионита, например, методом озонирования.

Ввиду того, что сорбционное поведение трехвалентных РЗЭ и ТПЭ (америция и кюрия) на ТОДГА-содержащих сорбентах достаточно близко, можно предполагать, что сорбенты данного типа могут быть использованы для извлечения суммы РЗЭ и ТПЭ из растворов после окислительного растворения отработанных сульфокатионитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что сорбент марки AXIONIT MND 50 производства российской компании «Аксион-РДМ» на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) и сверхсшитого полистирола пригоден для извлечения РЗЭ (неодима) из азотнокислых растворов. Сорбционные характеристики сорбента по отношению к РЗЭ увеличиваются при повышении кислотности и температуры раствора и при снижении скорости фильтрации. Полная десорбция РЗЭ происходит при пропускании 15 к.о. раствора 0.01 моль/дм³ HNO₃, что позволяет использовать сорбент AXIONIT MND 50 в многоцикличном режиме сорбции–десорбции. При сорбции РЗЭ (¹⁵²Eu) из раствора, полученного при растворении сульфокатионита в азотнокислых растворах в присутствии пероксида водорода и ионов трехвалентного железа, практически полное извлечение ¹⁵²Eu достигается при пропускании 550 к.о. раствора. При проведении второго цикла сорбции объем очищенного раствора снижается почти в 10 раз. Это свидетельствует о том, что данный сорбент в указанной среде может быть использован однократно, что, однако, не исключает целесообразность его использования.

Таким образом, проведенные исследования позволяют предложить метод утилизации отработанных ионитов, содержащих остаточные количества радионуклидов, РЗЭ и ТПЭ путем их полного химического растворения с последующим сорбцион-

ным извлечением радионуклидов из полученного раствора.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харитонов О.В., Милютин В.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Яковлев Н.Г., Фадеев С.В. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2016. № 3. С. 52.
2. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Milyutin V.V., Kozlitin E.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2019. Vol. 321, N 2. P. 511. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06602-w>
3. Wheelwright E.G. // *Sep. Sci. Technol.* 1980. Vol. 15, N 4. P. 783–798.
4. Marhol M. *Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Their Properties and Use in Inorganic Chemistry.* Prague: Academia, 1982. Vol. 1. 264 p.
5. Шаранова Н.П., Коршунова С.П., Назаров П.П., Чмутов К.В. // *ЖФХ*. 1974. Т. 68, № 3. С. 546–547.
6. Гелис В.М., Кудрявцева С.П., Милютин В.В., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2015. № 4. С. 22.
7. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2005. Vol. 23. P. 219.
8. Чухланцева Е.В., Сергеева Н.Л., Усолкин А.Н., Нейдачина Л.К., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16, № 2. С. 143.
9. Milyutin V.V., Gelis V.M., Nekrasova N.A., Firsova L.A., Kharitonov O.V., Baulin V.E. // *Radiochemistry*. 2015. Vol. 57, N 5. P. 513.
10. Пришибил Р. *Комплексоны в химическом анализе / Пер. с чеш. Ю.И. Вайнштейн; под ред. проф. д.х.н. Ю.Ю. Лурье. М.: ИЛ, 1960. 188 с.*