

СОРБЦИЯ АКТИНИДОВ В РАЗЛИЧНЫХ СТЕПЕНЯХ ОКИСЛЕНИЯ НА ТОДГА-СОДЕРЖАЩЕМ ТВЭКСЕ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ, СОЛЯНОКИСЛЫХ И ХЛОРНОКИСЛЫХ СРЕД

© 2022 г. В. В. Милютин*, А. М. Федосеев, В. П. Шилов, Н. А. Некрасова

*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 02.12.2020, после доработки 08.02.2021, принята к публикации 11.02.2021

Определены значения статической емкости (СЕ) твердого экстрагента (ТВЭКСа) марки AXIONIT MND40T на основе макропористого стирол-дивинилбензольного сополимера и экстрагента – тетраактилдигликольдиамида (ТОДГА) – при сорбции ионов актинидов (Th, U, Np и Pu) в различных степенях окисления в среде 3 моль/дм³ HNO₃, HCl, HClO₄. Несмотря на то, что четкой взаимосвязи между величиной СЕ, степенью окисления актинидов и видом кислоты не было обнаружено, в большинстве случаев наибольшая емкость сорбента наблюдается в азотнокислых растворах. В соляно- и хлорнокислых средах значения СЕ, как правило, снижается в несколько раз. В целом емкость сорбента AXIONIT MND40T уменьшается в ряду: An(IV) > An(III) > An(VI), где An – актинид. Определение мольного соотношения ТОДГА/An в твердой фазе сорбента показало, что во всех случаях, кроме сорбции Pu(IV) из 3 моль/дм³ HNO₃, соотношение больше 3, тогда как при экстракции ТОДГА РЗЭ(III) из азотнокислых растворов мольное отношение ТОДГА/металл при насыщении равно 3.

Ключевые слова: сорбция, актиниды, азотнокислые, солянокислые и хлорнокислые среды, ТВЭКСы, тетраактилдигликольдиамид.

DOI: 10.31857/S0033831122020083, **EDN:** FOSTEA

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время изучается возможность использования новых органических соединений, не содержащих фосфора, в процессах экстракции редкоземельных элементов и актинидов. Среди вышеуказанных экстрагентов весьма перспективным в плане экстракционного выделения и разделения трехвалентных лантанидов и актинидов оказался *N,N,N',N'*-тетра-*n*-октилдигликольдиамид (ТОДГА) [1–3]. Полученные результаты привели к созданию твердых экстрагентов (ТВЭКСов), получаемых либо путем пропитки пористого полимерного носителя жидким ТОДГА, либо путем сополимеризации стирола и дивинилбензола в эмульсии экстрагента. К материалам первого типа относится сорбент DGAResin, производства компании TrisKem

International (Франция) [4], а второго типа – сорбент марки AXIONIT MND40T производства российской компании «Аксион РДМ».

В обзорной статье [5] приведены зависимости коэффициентов распределения от концентрации азотной и соляной кислот на сорбенте DGAResin для более, чем 20 элементов, в том числе актинидов: Th(IV), U(VI), Pu(IV), Am(III). В работе [6] определены сорбционные характеристики ТОДГА-содержащих сорбентов, в том числе AXIONIT MND40T, в азотнокислых растворах по отношению к РЗЭ(III), Th(IV) и U(VI).

Несмотря на то, что для U и Pu характерно большое разнообразие валентных состояний, имеющиеся в настоящее время сведения о сорбционном поведении данных актинидов на ТВЭКС-ТОДГА

относятся только к U(VI) и Pu(IV). Полностью отсутствуют данные по сорбции на сорбентах данного типа для Np, а также по поглощению актинидов из хлорнокислых сред, что представляет значительный научный интерес.

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение сорбции актинидов (Th, U, Np и Pu) в различных степенях окисления на ТОДГА-содержащем ТВЭКСе российского производства марки AXIONIT MND40T из азотнокислых, солянокислых и хлорнокислых сред для определения возможного применения данного сорбента для решения ряда практических задач.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента использовали твердый экстрагент (ТВЭКС) марки AXIONIT MND40T, ТУ 222790-003-67295660-2014 на основе макропористого стирол-дивинилбензольного сополимера и экстрагента – *N,N,N',N'*-тетра-*n*-октилдигликольдиамида (ТОДГА) – с содержанием экстрагента 40 мас% (0.76 ммоль/г). По внешнему виду ТВЭКС представляет собой сферические гранулы белого цвета размером 0.315–0.8 мм. Производитель сорбента – АО «Аксион РДМ» (Пермь).

Сорбционные характеристики сорбента AXIONIT MND40T определяли на примере сорбции актинидов в различных степенях окисления, а также Nd в азотно-, соляно- и хлорнокислых средах.

Сорбцию проводили в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой около 0.1 г, взвешенной с точностью 0.0001 г, с 10 см³ раствора в течение 24 ч. Затем сорбент отделяли от раствора путем фильтрования через бумажный фильтр «синяя лента» и определяли в фильтрате концентрацию сорбируемого металла. По результатам анализов рассчитывали значения статической емкости (СЕ, ммоль/г), по формуле:

$$CE = (C_0 - C_p) \times \frac{V_p}{m_c}$$

где C_0 и C_p – концентрация металла в исходном растворе и в фильтрате соответственно, ммоль/см³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г.

При определении СЕ проводили два параллельных опыта, относительное расхождение параллельных измерений не превышало 10%.

Таблица 1. Статическая емкость (СЕ) сорбента AXIONIT MND40T при сорбции актинидов и неодама из растворов 3.0 моль/дм³ HNO₃, HCl и HClO₄

Сорбируемый металл, степень окисления	Значения СЕ, ммоль/г, в растворе:		
	HNO ₃	HCl	HClO ₄
Pu(III)	0.10	–	–
Pu(IV)	0.34	0.08	–
Pu(VI)	0.05	–	–
Np(IV)	0.15	0.10	0.05
Np(V)	0.12	0.01	0.01
U(IV)	0.13	0.07	0.12
U(VI)	0.04	0.10	<0.005
Th(IV)	0.20	0.04	0.03
Nd(III)	0.25	0.24	0.21

Примечание: прочерки в таблице означают неустойчивость растворов на воздухе.

В качестве жидкой фазы при сорбции использовали растворы Th(IV), U(IV), U(VI), Np(IV), Np(V), Pu(III), Pu(IV), Pu(VI), а также Nd(III) с концентрацией по металлу около 3·10⁻³ моль/дм³ в среде 3.0 моль/дм³ HNO₃, HCl и HClO₄.

Растворы четырехвалентных U, Np и Pu в азотнокислых растворах готовили растворением навесок комплексов Cs[An(NO₃)₆] (An = U, Np, Pu) в 3 моль/дм³ HNO₃. В случае U(IV) раствор дополнительно содержал 0.005 моль/дм³ гидразин-нитрата. Np(IV) и Pu(IV) в растворах соляной и хлорной кислот получали растворением гидроксидов этих элементов в концентрированных кислотах с последующим разбавлением. Растворы Pu(III) получали восстановлением Pu(IV) гидразином в 6 моль/дм³ HNO₃ с последующим разбавлением и добавлением гидразин-нитрата до концентрации 0.005 моль/дм³.

Соляно- и хлорнокислые растворы U(VI) готовили растворением навески свежепрокаленного при 300°C UO₃ в 3 моль/дм³ HCl или HClO₄ соответственно. Азотнокислый раствор U(VI) получали растворением навески UO₂(NO₃)₂·6H₂O. Растворы U(IV) в соляной и хлорной кислотах получали электролизом растворов U(VI) в указанных кислотах на ртутном катоде. Раствор Np(V) в азотной кислоте готовили введением в исходный раствор нитрита натрия для восстановления Np(VI).

Концентрации всех изученных элементов, за исключением Th, в растворах определяли спектрофотометрическим методом с использованием спек-

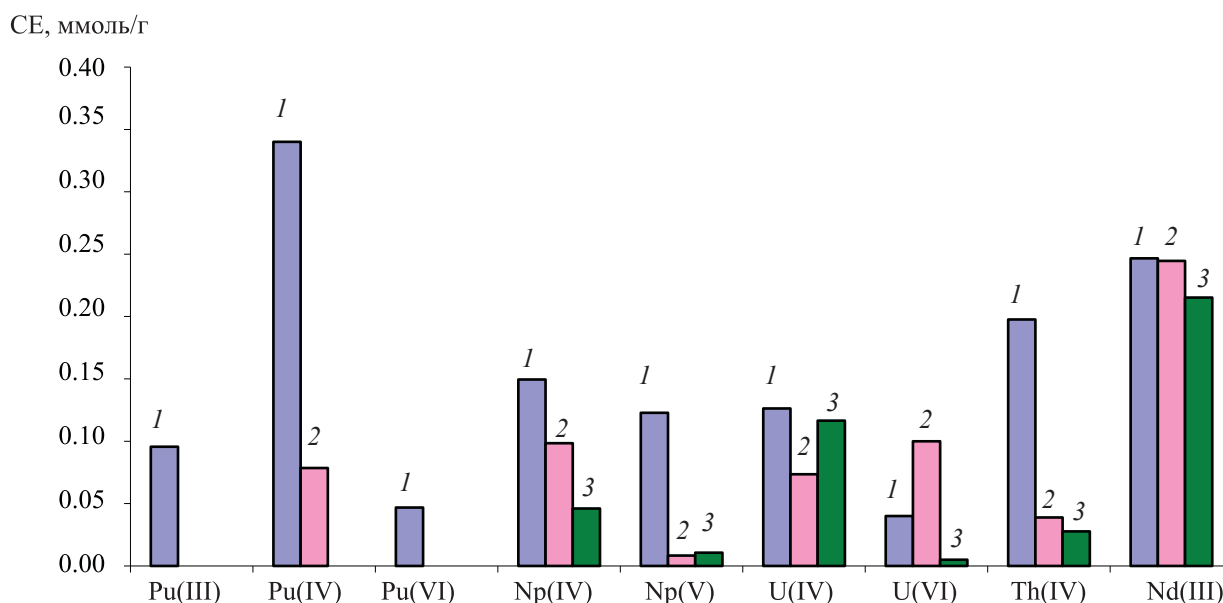


Рис. 1. Значения статической емкости (СЕ) сорбента AXIONIT MND40T при сорбции актинидов и неодима из растворов 3.0 моль/дм³ HNO₃ (1), HCl (2) и HClO₄ (3).

трофотометра Shimadzu PC 3100. Концентрацию Th(IV) определяли весовым методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены значения статической емкости (СЕ) сорбента AXIONIT MND40T при сорбции актинидов в различных степенях окисления и неодима в среде 3.0 моль/дм³ HNO₃, HCl и HClO₄.

Полученные результаты показывают, что в азотнокислой среде значения СЕ изученных металлов убывают в следующей последовательности: Pu(IV) > Nd(III) > Th(IV) > Np(IV) ~ U(IV) ~ Np(V) > Pu(III) > Pu(VI) ~ U(VI).

Видно, что в среде 3.0 моль/дм³ HNO₃ наибольшая емкость сорбента AXIONIT MND40T наблюдается при сорбции Pu(IV), Nd(III) и Th(IV), а наименьшая – для Pu(VI) и U(VI).

В солянокислой среде ряд сорбционной способности актинидов изменяется: наибольшая сорбция характерна для Nd(III), а наименьшая – для Th(IV) и Np(V), промежуточные значения СЕ наблюдаются для Pu(IV), Np(IV) и U(IV).

В хлорнокислой среде наибольшая сорбция наблюдается для Nd(III), умеренная – для U(IV) и

Np(IV). Крайне низкие значения СЕ в данной среде наблюдаются для Th(IV), Np(V) и U(VI).

Для более наглядного представления на рис. 1 полученные результаты приведены в виде столбчатых диаграмм.

Из рис. 1 видно, что в большинстве случаев наибольшая емкость наблюдается в азотнокислых средах. В соляно- и хлорнокислых средах емкость снижается в несколько раз. Исключением является Nd(III), для которого значения СЕ практически одинаковы во всех исследованных средах.

Для объяснения наблюдаемых результатов могут быть использованы данные по экстракции ионов металлов ТОДГА. Предполагается, что ионы металлов экстрагируются по сольватному механизму [7]: $Me_{aq}^{n+} + nA_{aq}^{m-} + aТОДГА = Me_m A_n (ТОДГА)_a$, где Me^{n+} – ион металла, А – анион, т.е. в органическую фазу наряду с металлом экстрагируется и присутствующий совместно с ним анион. Таким образом, существенное влияние может оказывать комплексообразование ионов металлов с анионами кислоты в водной фазе и конкурентная экстракция кислоты.

Исследование структур комплексов лантанидов и Pu(IV) с короткоцепочечными аналогами ТОДГА методами рентгеноструктурного анализа и XANES/EXAFS [8] показало, что во всех случаях получены комплексы с мольным отношением $Me : ТОДГА =$

Таблица 2. Мольные соотношения ТОДГА/Ап в фазе сорбента после сорбции актинидов и неодима в различных средах (Ап – актинид)

Сорбируемый металл, степень окисления	Мольное соотношение ТОДГА/Ап в сорбенте		
	3 М HNO ₃	3 М HCl	3 М HClO ₄
Pu(III)	7.9	–	–
Pu(IV)	2.2	9.7	–
Pu(VI)	16.2	–	–
Np(IV)	5.1	7.7	16.5
Np(V)	6.2	91.6	71.7
U(IV)	6.0	10.3	6.5
U(VI)	19.0	7.6	–
Th(IV)	3.8	19.5	27.4
Nd(III)	4.3	5.5	6.1

1 : 3 и каждая молекула диамидов координирована тремя атомами кислорода к центральному атому металла. На основании этого можно было бы предположить, что четырехвалентные и шестивалентные актиниды будут экстрагироваться с более высокими коэффициентами распределения, поскольку ионы этих валентных форм обычно образуют более прочные комплексы, чем соответственно трехвалентные. Однако следует обратить внимание на то, что коэффициенты распределения при экстракции ТОДГА очень сильно изменяются при замене инертного разбавителя [9]. Хотя для приготовления АХИОНИТ MND40Т используется чистый ТОДГА, в нем могут присутствовать как примеси исходных соединений, так и некоторое количество растворителей, используемых при синтезе. В связи с этим можно ожидать некоторого изменения в сорбционных характеристиках по сравнению с оценкой на основе данных по экстракции для отдельного иона металла.

Таким образом, можно констатировать, что полученные результаты свидетельствуют об отсутствии очевидной взаимосвязи между степенью окисления металла и его сорбцией. Также можно легко заметить отсутствие определенного влияния природы кислоты на сорбцию в изученных условиях.

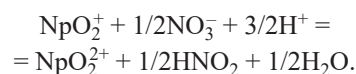
Довольно неожиданными являются результаты для Np(V): по сорбции из 3.0 моль/дм³ HNO₃ он практически не отличается от четырех- и шестивалентных актинидов. В то же время в соляно- и хлорнокислых растворах сорбции Np(V) практически не наблюдается. Аналогичное поведение Np при экстракции из азотнокислых растворов наблюдали

авторы многих работ, что объясняли, по крайней мере, двумя возможными процессами. Во-первых, в кислой среде (обычно при [HNO₃] > 4 М) Np(V) может диспропорционировать на Np(IV) и Np(VI) по следующей схеме [10–12]:



При этом степень диспропорционирования Np(V) сильно увеличивается с увеличением концентрации HNO₃. Полученные в результате диспропорционирования ионы NpO₂²⁺ и Np⁴⁺ экстрагируются намного лучше, чем NpO₂⁺, в результате чего происходит резкое увеличение коэффициентов распределения Np.

Во-вторых, Np(V) может окисляться азотной кислотой согласно следующей реакции [12–17]:



В результате этого процесса образуется ион NpO₂²⁺, который, как уже было сказано выше, экстрагируется лучше, чем NpO₂⁺. При этом образующаяся в небольших количествах азотистая кислота катализирует реакцию окисления Np(V).

Подтверждением этого является то, что в 0.1 моль/дм³ HNO₃ сорбции Np(V) практически не происходит (СЕ < 0.01 ммоль/г). В слабокислых средах диспропорционирования Np(V), а также его окисления азотной кислотой с образованием Np(IV) и Np(VI) в соответствии с вышеуказанными схемами не происходит.

Были рассчитаны мольные соотношения ТОДГА/Ап в фазе сорбента после сорбции актинидов и не-

одима в различных средах, по которым можно оценить мольное отношение металл–лиганд в сорбате (табл. 2).

В работе [18] было показано, что при экстракции ТОДГА трехвалентных элементов из азотнокислых сред мольное соотношение ТОДГА/An в органической фазе при насыщении равно трем. При сорбции на ТВЭКС-ТОДГА во всех случаях, кроме сорбции Pu(IV) из 3.0 моль/дм³ HNO₃, это соотношение больше 3. Это свидетельствует о том, что часть молекул ТОДГА в составе твердой фазы недоступна для координации с поглощаемыми металлами, по-видимому, вследствие стерических затруднений. При сорбции Pu(IV) в азотнокислой среде соотношение ТОДГА/Pu = 2.2, что позволяет предположить, что в данном случае в фазе сорбента возможно образование комплекса с мольным отношением ТОДГА : Pu, равным двум, за счет значительного снижения ионного радиуса плутония по сравнению с трехвалентными лантанидами и возможного формирования комплекса плутония с шестью атомами кислорода молекул ТОДГА в координационном полиэдре Pu(IV).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования сорбции актинидов (Th, U, Np и Pu) в различных степенях окисления на ТОДГА-содержащем ТВЭКСе российского производства марки AXIONIT MND40T в азотнокислых, солянокислых и хлорнокислых средах свидетельствуют об отсутствии четких закономерностей во влиянии степени окисления металла и природы кислоты на его сорбцию. В большинстве случаев емкость сорбента уменьшается в следующих рядах: An(IV) > An(III) > An(VI) и HNO₃ > HCl ~ HClO₄. Полученные экспериментальные результаты позволяют предложить ряд способов разделения различных актинидов за счет изменения их степени окисления и состава 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. Sasaki Y., Tachimori S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20, N 1. P. 21–34.
2. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 91–103.
3. Nigond L., Condamines N., Cordier P.Y., Livet J., Madic C., Cuillerdier C., Musikas C., Hudson M. J. // Sep. Sci. Technol. 1995. Vol. 30. P. 2075–2099.
4. <https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/02/HP104-GApapersubmittedversion.pdf>
5. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E. // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23. P. 319–344.
6. 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.
7. Chen J., Wang S., Wang X. // Proc. Int. Conf. Global 2003. New Orleans, LA, Sept. 16– 20, 2003. Vol. 2. P. 1915–1919.
8. <http://www.sacsess.eu/Docs/IWSProgrammes/15-SACSESSIWS-Wilden.pdf>
9. Sasaki Y., Sugo Y., Suzuki S., Tachimori S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. vol. 19, N 1. P. 91–103.
10. Wisnubroto D.S., Ikeda H., Suzuki A. // J. Nucl. Sci. Technol. 1991. Vol. 28, N 12. P. 1100–1106.
11. Kolarik Z.J., Horwitz E.P. // Solvent Extr. Ion Exch. 1988. Vol. 6, N 2. P. 247–263.
12. Schulz W.W., Horwitz E.P. // J. Less-Common Met. 1986. Vol. 122. P. 125–138.
13. Taylor R.J., Gregson C.R., Carrott M.J., Mason C., Sarsfield M.J. // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. Vol. 31, N 4. P. 442–462.
14. Siddall E.K.D.T.H. // J. Am. Chem. Soc. 1959. Vol. 81, N 4. P. 790–794.
15. Tochiyama O., Nakamura Y., Hirota M., Inoue Y. // J. Nucl. Sci. Technol. 1995. Vol. 32, N 2. P. 118–124.
16. Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 6. С. 33–38.
17. Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 6. С. 38–41.
18. Zhu Z.-X., Sasaki Y., Suzuki H., Suzuki S., Kimura T. // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 527. P. 163–168.