

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2022 г. П. В. Давыдова*, Ю. И. Корнейко, В. А. Королев,
Л. В. Красников, Ю. Л. Крецер

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28
*e-mail: davydova@khlopin.ru

Поступила в редакцию 03.08.2021, после доработки 12.11.2021, принята к публикации 18.11.2021

Исследована возможность извлечения палладия из азотнокислых растворов одновременно с синтезом гексацианоферрата(II) (ГЦФ) железа(III) *in situ*. Найдено молярное отношение реагентов Pd : ЖКС : Fe(III) = 1 : 2 : 2 (ЖКС – желтая кровяная соль), обеспечивающее полное извлечение палладия в диапазоне концентраций азотной кислоты 1–5 моль/дм³. Из раствора, моделирующего ВАО от переработки ОЯТ, вместе с палладием извлекаются полностью цезий и в значительных количествах молибден и серебро.

Ключевые слова: палладий, степень извлечения, гексацианоферраты, высокоактивные отходы, отработавшее ядерное топливо, азотнокислые растворы

DOI: 10.31857/S0033831122030029, **EDN:** FPNLXX

ВВЕДЕНИЕ

Палладий входит в состав азотнокислых высокоактивных отходов (ВАО) переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Общепринятой концепцией обращения с жидкими ВАО является их включение в стеклянные матрицы. Попадание металлов платиновой группы (МПГ) вместе с ВАО в стеклоплавильные печи может привести к возникновению эксплуатационных проблем [1]. Например, в США оседание МПГ на дно плавителя привело к полной остановке установки остекловывания и сложному ремонту оборудования [2]. Таким образом, извлечение МПГ, в том числе палладия, из ВАО, направляемых на остекловывание, способно существенно снизить эксплуатационные расходы.

Среди многих работ, посвященных извлечению палладия из азотнокислых растворов различными методами (экстракционными, сорбционными и др.), встречаются работы, связанные с использованием для этой цели ферроцианидов различных металлов (см., например, [3–6]). В работах [3, 4] для извлечения благородных металлов из слабокислых сред (рН 1–5) исследовали ферроцианиды, полученные из растворов гексацианоферратов(II) и (III)

калия и солей различных металлов-осадителей (Fe, Cu, Ni, Al, Zn, Cr, Co). Авторы работы [3] отметили как невозможность получения стехиометрического Pd₂[Fe(CN)₆], так и полного извлечения палладия без введения в раствор металла-осадителя. В той же работе была показана возможность извлечения палладия из отработанных электролитических растворов с помощью *in situ* образования гексацианоферратов металлов, содержащихся в этих растворах.

Нам представляется актуальным распространить этот подход на растворы ВАО с существенно большей кислотностью 1–5 моль/дм³, так как концентрация азотной кислоты в растворах ВАО может меняться в значительном диапазоне в зависимости от технологии переработки ОЯТ, а также найти условия максимального извлечения палладия. В качестве металла-осадителя выбрано железо, так как оно входит в состав ВАО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошки гексацианоферрата(II) калия (K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O, ЖКС) и нитрата железа (Fe(NO₃)₃·9H₂O).

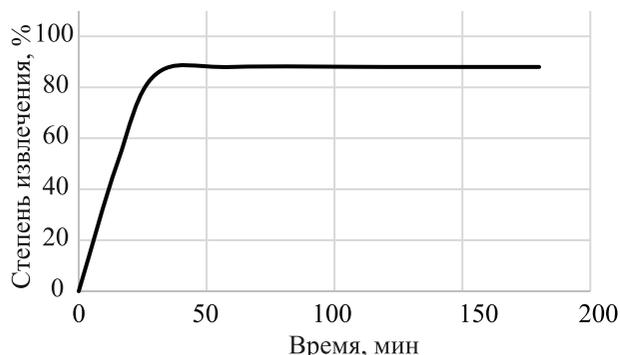


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Pd от времени.

Рабочие растворы азотнокислого палладия с концентрацией металла 100 мг/дм^3 готовили из раствора с концентрацией палладия по металлу $25,0 \text{ г/дм}^3$ и концентрацией азотной кислоты 4 моль/дм^3 .

Концентрации металлов в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Varian 725-OES. Погрешность измерений 10%.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения. Обработку результатов проводили с использованием программы DIFFRAC.EVA.V5.0 и картотеки PDF-2 ICDD.

Морфологию частиц и их элементный состав определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA3 FE-SEM фирмы TESCAN Brno, оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа AZtec. Для повышения точности анализа легких элементов анализ проводили при ускоряющем напряжении 5 кВ .

Эксперименты проводили следующим образом: к аликвоте азотнокислого раствора палладия добавляли навеску нитрата железа, раствор перемешивали до растворения вносимого реагента и при заданной температуре вносили навеску ЖКС. Полученную суспензию перемешивали заданное время при определенной температуре. Полученный осадок (композит) отделяли центрифугированием.

Степень извлечения палладия в композит рассчитывали по формуле

$$x = \frac{C_0 - C_{\text{кон}}}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где x — степень извлечения палладия, C_0 — концентрация металла в исходном растворе, $C_{\text{кон}}$ — концен-

трация металла в растворе после окончания эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Извлечение металлов гексацианоферратами общей формулы $[\text{Me}_m^l \text{Me}_n^{k+} [\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(nk+lm)/4}]$ протекает за счет ионного обмена с металлами (Me) [7]. На степень извлечения металлов с помощью нерастворимых гексацианоферратов металлов влияют многие факторы, в том числе условия синтеза, мольные соотношения реагентов и извлекаемых металлов [8]. В случае синтеза гексацианоферратов *in situ*, т.е. добавления ЖКС в раствор, содержащий и палладий, и железо(III), механизм извлечения палладия существенно осложняется, поскольку одновременно протекает несколько конкурентных процессов: образование ГЦФ железа(III), образование комплексных ГЦФ как палладия, так и разнокатионных ГЦФ. Образующиеся соединения, в свою очередь, взаимодействуют с растворенным палладием, извлекая его. Таким образом, для достижения полноты извлечения палладия требуется определить влияние на процесс различных факторов: времени завершения процесса, отношения палладия к вводимым реагентам и их друг к другу, а также кислотности раствора.

При определении времени, необходимого для завершения процесса извлечения, опыт проводили при комнатной температуре и мольном отношении $\text{Pd} : \text{Fe}^{3+} : \text{ЖКС} = 1 : 1 : 1$, концентрация азотной кислоты 1 моль/л . Пробоотбор проводили каждые 15 мин в течение часа, затем каждые 30 мин в течение 2 ч . Максимальная степень извлечения при данных условиях ($\sim 85\%$) достигалась в течение 30 мин (рис. 1). Для дальнейших экспериментов 45 мин посчитали временем, достаточным для завершения извлечения палладия.

Для определения мольных отношений, обеспечивающих полноту извлечения палладия, провели серию экспериментов, в которых варьировали отношения $\text{Pd} : \text{ЖКС}$ и $\text{Pd} : \text{Fe(III)}$ (рис. 2). При постоянном отношении $\text{Pd} : \text{Fe(III)}$ ($1 : 1$) максимальное извлечение палладия начинается при отношении $\text{Pd} : \text{ЖКС} = 1 : 2$. Дальнейшее увеличение доли ЖКС не приводит к увеличению степени извлечения палладия. Увеличение доли Fe(III) в растворе при отношении $\text{Pd} : \text{ЖКС} = 1 : 2$ до 2 моль на 1 моль Pd

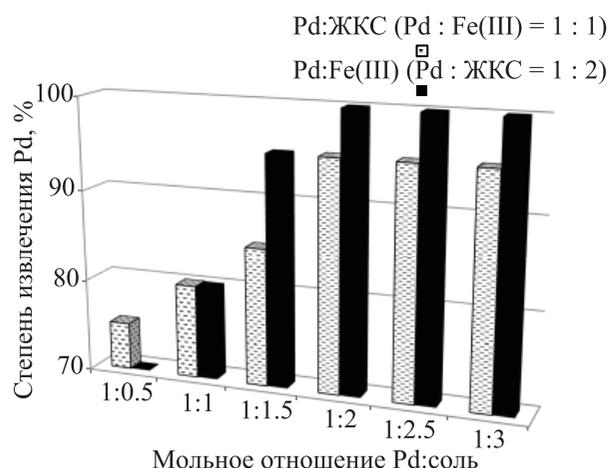


Рис. 2. Степень извлечения палладия при различных мольных отношениях Pd : ЖКС.

позволяет извлечь палладий практически нацело. Таким образом, количественное извлечение палладия достигается при мольном отношении Pd : Fe³⁺ : K₄Fe(CN)₆ = 1 : 2 : 2.

Так как концентрация азотной кислоты в растворах ВАО, направляемых на остекловывание, может меняться в значительном диапазоне, мы проверили ее влияние на полноту извлечения палладия. Как оказалось, степень извлечения палладия (>99%) при мольном отношении исходных реагентов Pd : Fe³⁺ : K₄Fe(CN)₆ = 1 : 2 : 2 не зависит от кислотности раствора в диапазоне от 1 до 5 моль/дм³.

Поскольку в составе реальных ВАО присутствуют в значительных количествах металлы, которые могут оказать существенное влияние на взаимодействие палладия с ЖКС, мы провели ряд экспериментов по извлечению палладия из модельного раствора с концентрацией азотной кислоты 1 моль/л. При использовании найденного оптимального отношения в композит были полностью извлечены палладий и серебро, около 80% молибдена и в некоторой степени (~10 %) цирконий. Под «композитом» авторы понимают порошок гексацианоферрата железа с сорбированными на нем металлами. Как и ожидалось, степень извлечения цезия составила >99% (ферроцианиды металлов применяются в радиохимической технологии в основном для извле-

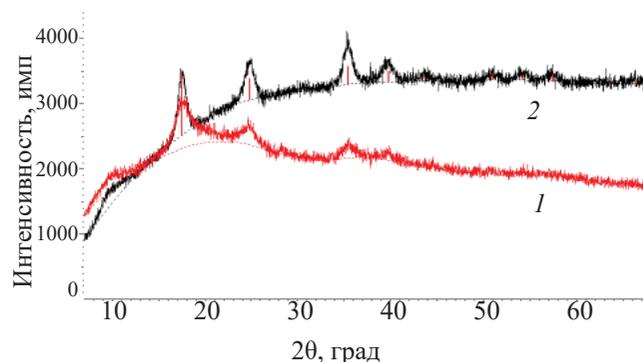


Рис. 3. Дифрактограммы образцов ГЦФ палладия (1) и ГЦФ железа(III) (2).

чения цезия из растворов переработки ОЯТ [8–10]). С учетом этого количество вносимой ЖКС было пересчитано (2 моль на моль каждого из извлекаемых металлов).

В результате весь палладий был выведен в композит. Также в значительной степени из раствора были удалены молибден и железо (табл. 1).

Рентгенофазовый анализ синтезированного ГЦФ железа(III) (образец 2) (рис. 3) выявил наличие только одной фазы с параметрами, соответствующими литературным данным [11]. Кристаллическая фаза палладийсодержащего композита (образец 1), полученного в оптимальных условиях, оказалась изоструктурна с ГЦФ железа(III), средний размер частиц составил ~80 Å. Однако, судя по величине фона (рис. 3), процентное содержание железа в композите меньше.

Анализ состава отдельных областей частиц, составляющих композит (рис. 4, табл. 2), с помощью электронного микроскопа, оснащенного системой рентгеноспектрального микроанализа, подтвердил присутствие палладия в композите. Металл в композите распределен неравномерно, но не выделяется в самостоятельные фазы. Отношение палладия к железу и железа к углероду приблизительно соответствует фазам брутто-состава от Fe₃Pd_{1.5}[Fe(CN)₆]₃ до Fe_(2.66)Pd₂[Fe(CN)₆]₃.

Таблица 1. Степень извлечения металлов из модельного раствора с концентрацией азотной кислоты 1 моль/л

Металл	Pd	Cs	Ce	Nd	Zr	Ag	Sr	Ba	Mo	Fe
Концентрация, мг/ дм ³	350	760	1675	2095	560	45	540	1920	1150	1000
Степень извлечения, %	>99	>99	0	0	10	85	0	0	80	60

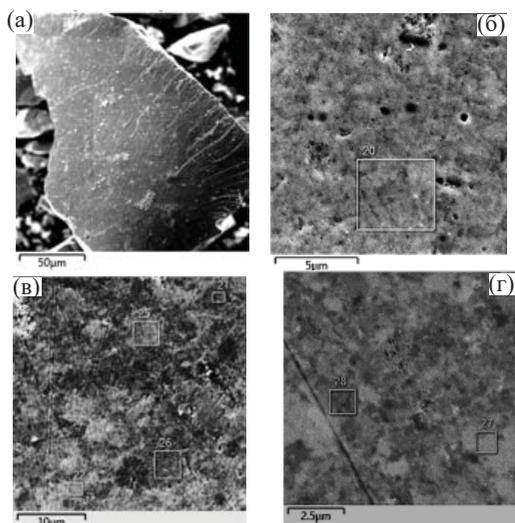


Рис. 4. СЭМ (BSE)-изображение поверхности образца гексацианоферрата железа-палладия при различных увеличениях (а–г). Нумерованными квадратами обозначены области анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение ГЦФ железа(III) *in situ* в азотнокислых растворах, содержащих палладий, позволяет полностью извлечь палладий в образующийся композит. Экспериментально найдено оптимальное мольное отношение Pd : ЖКС : Fe(III) (1 : 2 : 2) и показано, что степень извлечения палладия не зависит от кислотности раствора вплоть до 5 моль/л HNO₃. При извлечении палладия из раствора, моделирующего ВАО от переработки ОЯТ, в образующийся композит также извлекаются в значительном количестве цезий, молибден, серебро. Таким образом, предложенный способ извлечения палладия может служить основой для разработки технологии извлечения МПГ из азотнокислых ВАО переработки ОЯТ.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Данная работа проведена при финансовой поддержке АО «Наука и инновации».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Таблица 2. Относительный состав (ат%) отдельных областей композита и расчетные значения для некоторых составов

Область (рис. 3)	Fe/C	Pd/Fe	C/N
20	43%	24%	1.1
21	35%	26%	1.2
22	32%	38%	1.2
25	35%	30%	1.3
26	31%	34%	1.1
27	29%	38%	1.3
28	36%	20%	1.2
Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	39%	–	1
Pd ₂ [Fe(CN) ₆]	17%	200%	1
Fe ₃ Pd _{1.5} [Fe(CN) ₆] ₃	33%	25%	1
Fe _{3-1/3} Pd ₂ [Fe(CN) ₆] ₃	31%	35%	1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Harrison M. // *Procedia Metar. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 10.
- Goel A., McCloy J., Pokorny R., Krugel A.A. // *Solids: Journal of Non-Crystalline Solids: X, Volume 4*, 2019, 100033.
- Loos-Neskovic C., Dierkes M.H., Jackwerth E., Fedoroff M., Garnier E. // *Hydrometallurgy*. 1993. Vol. 32. P. 345.
- Onishi T., Sekioka K., Suto M., Tanaka K., Koyama Sh., Inaba Yu., Takahashi H., Harigai M., Takeshita K. // *Energy Procedia*. 2017. Vol. 131. P. 15.
- Rozowski J., Mojski M. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1991. Vol. 148. N 2. P. 373.
- Mishima R., Inaba I., Tachioka S., Harigai M. // *Chem. Lett.* 2019. P. 1.
- Malik M., Safdar M. // *Adsorption Sci. Technol.* 1999. Vol. 17. N 8. P. 689.
- Воронина А.В., Семенищев В.С., Ноговицына Е.В., Бетенеков Н.Д. // *Радиохимия*. 2012. Т. 54, № 1. С. 66.
- Mimura H., Lehto J., Harjula R. // *Nucl. Sci. Technol.* 1997. Vol. 34. P. 607.
- Haas P.A. // *Sep. Sci. Technol.* 1993. Vol. 28. P. 2479.
- Weiser H.B., Milligan W.O., Bates J.B. // *J. Phys. Chem.* 1942. Vol. 46. P. 99.