

РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЕРДОГО ЭКСТРАГЕНТА AXIONIT MND 40T В ПРОЦЕССЕ ГЛУБОКОГО ВЫДЕЛЕНИЯ АМЕРИЦИЯ ИЗ ЖИДКИХ СРЕДНЕАКТИВНЫХ ОТХОДОВ ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© 2022 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: cpl@po-mayak.ru

Поступила в редакцию 08.09.2021, после доработки 11.01.2022, принята к публикации 18.01.2022

Изучено влияние γ -излучения на физические характеристики и сорбционные свойства твердого экстрагента AXIONIT MND 40T (ТВЭКСа), синтезированного АО «Аксион–редкие и драгоценные металлы» (Пермь), по отношению к Am. Показано, что с увеличением поглощенной дозы γ -излучения незначительно изменяются гранулометрический состав, насыпная плотность и удельный объем ТВЭКСа. Анализ ИК спектров показал, что получение ТВЭКСом поглощенной дозы излучения от 1.4 до 2.5 МГр приводит к существенной радиационной деструкции. Показана эффективная сорбция Am при облучении ТВЭКСа до поглощенной дозы γ -излучения не более 0.6 МГр и значительное снижение сорбционной способности при облучении дозой 2.5 МГр.

Ключевые слова: ТВЭКС, сорбция, десорбция, Pu, Am, среднеактивные отходы, химико-металлургическое производство, поглощенная доза, γ -излучение.

DOI: 10.31857/S0033831122040074, **EDN:** FRUECY

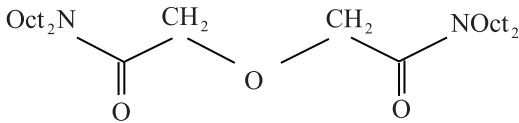
В настоящее время на ПО «Маяк» реализуется двухстадийная сорбционная технология глубокой очистки жидких среднеактивных отходов химико-металлургического производства (CAO ХМП) от Pu и Am, позволяющая снижать уровень активности образующихся твердых отходов за счет выделения ^{241}Am в отдельную фракцию. Разработанная технология предусматривает предварительную очистку CAO ХМП от Pu на бифункциональном катионите Purolite S957, последующее концентрирование Am и доизвлечение остаточного количества Pu на ТВЭКСе [1–5].

В процессе многоциклической работы в условиях ХМП ТВЭКС подвергается воздействию химически агрессивной среды и ионизирующего излучения. На практике при воздействии ионизирующе-

го излучения изменение свойств сорбента может быть столь значительным, что применять его для решения конкретных задач, связанных с переработкой регенерационных растворов, оказывается невозможным. Так, авторы статьи [6] установили, что при облучении ТВЭКСа до поглощенной дозы около 2.5 МГр происходит двукратное снижение его статической емкости по отношению к Eu, при облучении дозой более 6.8 МГр – полная потеря сорбционных свойств.

Для установления возможности многоциклической эксплуатации ТВЭКСа в условиях ХМП необходимо исследовать влияние поглощенной дозы излучения на физические свойства ТВЭКСа и его сорбционную способность по отношению к Am.

Таблица 1. Физико-химические свойства ТВЭКСа

| Показатель | Значение |
|---|--|
| Внешний вид | Сферические гранулы от белого до светло-бежевого цвета |
| Матрица | Полистирол, сшитый дивинилбензолом |
| Структура | Макропористая |
| Экстрагент | N,N,N',N'-Тетра- <i>n</i> -октиламид дигликолевой кислоты |
| Химическая формула активного компонента (Oct = C ₈ H ₁₇) |  |
| Брутто-формула активного компонента | C ₃₆ H ₇₂ N ₂ O ₃ |
| Массовая доля основного компонента, % | 40 |
| Средний размер зерна, мм | 0.40–0.70 |
| Влажность, % | От 5 до 15 |
| Емкость по РЗЭ (Nd ³⁺), мг-экв/г, не менее | 0.5 |

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные физико-химические свойства образца ТВЭКСа, используемого в работе, приведены в табл. 1. ТВЭКС получен сополимеризацией стирола с дивинилбензолом в присутствии активного компонента (экстрагента) N,N,N',N'-тетра-*n*-октиламида дигликолевой кислоты (40 мас%) и растворителя.

Перед облучением образцы ТВЭКСа выдерживали в дистиллированной воде до полного набухания, затем в растворе 5.0 моль/л HNO₃ в течение 24 ч.

Для изучения радиационной устойчивости ТВЭКСа подготовленные образцы облучали на установке «Исследователь» с источником γ -излучения на основе ⁶⁰Co с мощностью дозы 0.14 Гр/с при комнатной температуре до получения ими поглощенной дозы, равной 0.6, 1.4 и 2.5 МГр. В процессе облучения образцы ТВЭКСа находились в растворе 5.0 моль/л HNO₃, поскольку в условиях реального производства радиационное поле воздействует не только на сорбент, но и на систему сорбент–раствор. При облучении такой сложной гетерогенной системы кроме прямого действия излучения на сорбент наблюдается и косвенное действие, которое заключается в том, что взаимодействие продуктов радиолиза водного раствора с сорбентом, как правило, усиливает радиационно-химические повреждения и приводит к значительному снижению ради-

ационной стойкости сорбента по сравнению с облучением в сухом состоянии [7].

Перед исследованием физических и сорбционных свойств образцы ТВЭКСа промывали дистиллированной водой и высушивали на воздухе до постоянной массы.

В ходе работы устанавливали такие физические характеристики облученных образцов ТВЭКСа, как гранулометрический состав, насыпная плотность (d), удельный объем ($V_{уд}$), коэффициент набухания ($K_{наб}$):

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

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

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

где m – масса воздушно-сухого образца сорбента, г; V – объем воздушно-сухого образца сорбента, см³; $V_{наб}$ – объем набухшего образца сорбента, см³.

Для оценки изменения структуры ТВЭКСа под влиянием γ -излучения проводили измерение ИК спектров поглощения образцов, получивших определенную дозу γ -излучения, и сравнение со спектрами необлученного образца. Измерения проводили с использованием ИК-Фурье спектрометра Nexus.

Извлечение Am на облученных образцах ТВЭКСа исследовали в динамическом режиме с использо-

Таблица 2. Основные физические свойства ТВЭКСа

| Показатель | Значение при поглощенной дозе γ -излучения, МГр | | | |
|--|--|------|------|------|
| | 0 | 0.6 | 1.4 | 2.5 |
| Насыпная плотность воздушно-сухого твэкса, г/см ³ | 0.37 | 0.35 | 0.34 | 0.34 |
| Удельный объем набухшего твэкса, см ³ /г | 2.80 | 3.00 | 3.10 | 3.10 |
| Коэффициент набухания | в H ₂ O | 1.05 | 1.05 | 1.05 |
| | в 5.0 моль/л HNO ₃ | 1.05 | 1.05 | 1.10 |
| | H ₂ O → HNO ₃ ^a | 1.00 | 0.90 | 0.90 |

^a При переводе ТВЭКСа из набухшего состояния в раствор 5.0 моль/л HNO₃.

ванием предварительно подготовленных реальных САО ХМП. Подготовка растворов к извлечению Am заключалась в предварительной корректировке концентрации HNO₃ до значения 5.0 моль/л и последующем выделении Pu на катионите Purolite S957. Концентрацию Am в растворах измеряли γ -спектрометрическим, Pu – рентгено- γ -спектрометрическим, HNO₃ – потенциометрическим методом.

Сорбцию Am проводили путем пропускания подготовленного раствора через стеклянную сорбционную колонку, заполненную облученным образцом ТВЭКСа, со скоростью 5 к.о./ч. В фильтрах измеряли концентрацию Am. По полученным значениям оценивали полную динамическую обменную емкость ТВЭКСа по Am (ПДОЕ_{Am}), соответствующую концентрации Am в фазе ТВЭКСа, при которой концентрации Am в исходном растворе и в фильтрате равны, а также емкость ТВЭКСа до «проскока» Am в фильтрат (ЕДП_{Am}), соответствующую максимальной концентрации Am в фазе ТВЭКСа, при которой концентрация Am в фильтрах не превышала 0.025 мг/л. Значение «проскока» было установлено экспериментально исходя из условия, что при концентрации Am в фильтрах, не превышающей 0.025 мг/л, твердые отходы, образующиеся в результате последующей переработки фильтратов по осадительно-фильтрационной технологии, соответствуют уровню САО, что позволяет снизить уровень радиационной опасности в процессе их получения и хранения [1, 2].

Перед десорбцией для вытеснения исходного раствора ТВЭКС промывали раствором 5.0 моль/л HNO₃. В десорбатах измеряли концентрацию Am.

Десорбцию Am из фазы ТВЭКСа проводили путем пропускания десорбирующего раствора с концентрацией ДТПА 10 г/л и значением pH 6 со скоростью 1 к.о./ч.

Выход извлекаемых компонентов в десорбат φ , %, вычисляли по формуле

$$\varphi = \frac{m_t}{m_0} \times 100, \quad (4)$$

где m_t – масса компонента в десорбате, мг; m_0 – масса компонента в фазе твэкса, мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении системы сорбент–раствор в большинстве случаев наблюдаются изменения гранулометрического состава, насыпной плотности и набухания сорбента, обусловленные сшиванием и деструкцией и приводящие к изменению емкостных характеристик сорбента.

Экспериментально установленные физические свойства облученных образцов ТВЭКСа в сравнении с необлученным образцом приведены в табл. 2.

В ходе проведения экспериментов установлено, что с увеличением поглощенной дозы γ -излучения наблюдается незначительное уменьшение насыпной плотности облученных образцов ТВЭКСа и незначительное увеличение удельного объема.

Установлено, что облучение ТВЭКСа дозой до 2.5 МГр практически не влияет на его набухание в воде и в растворе HNO₃. При переводе облученных образцов ТВЭКСа из набухшего состояния в нитратную форму их объем уменьшается на 10%.

Таким образом, можно предположить, что при облучении ТВЭКСа до дозы 2.5 МГр процессы интенсивной деструкции и сшивания в матрице отсутствуют.

Результаты экспериментов по определению гранулометрического состава ТВЭКСа в зависимости от поглощенной дозы γ -излучения приведены в табл. 3.

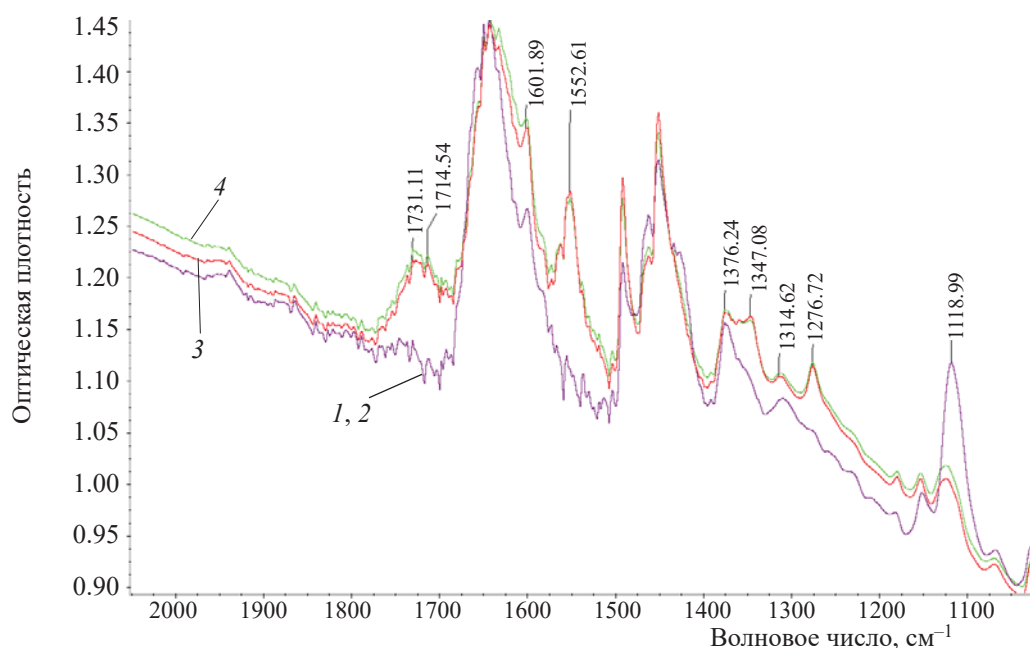


Рис. 1. ИК спектры поглощения необлученного и облученных образцов ТВЭКСа. 1 – необлученный образец; 2–4 – образцы, получившие дозу γ -излучения 0,6, 1,4 и 2,5 МГр соответственно.

Установлено, что при облучении ТВЭКСа дозой γ -излучения от 0,6 до 2,5 МГр наблюдается частичное разрушение гранул, уменьшается доля фракции с размером гранул выше 1,0 мм и увеличивается доля фракции с размером гранул от 0,5 до 0,6 мм. Однако мелкая фракция с размером гранул менее 0,2 мм, которая может приводить к забиванию удерживающей сетки, увеличению гидродинамического сопротивления сорбционной колонны и осложнять проведение сорбции, в облученных образцах ТВЭКСа не обнаружена. Основная доля гранул находится в допустимых для проведения сорбции пределах от 0,5 до 1,3 мм.

Для оценки влияния γ -излучения на изменение структуры были сняты ИК спектры образцов облученного и необлученного образцов ТВЭКСа. ИК спектры поглощения приведены на рис. 1.

Таблица 3. Зависимость гранулометрического состава ТВЭКСа от поглощенной дозы γ -излучения

| Размер гранул, мм | Объемная доля фракции, %, при поглощенной дозе γ -излучения, МГр | | | |
|-------------------|---|-----|-----|-----|
| | 0 | 0,6 | 1,4 | 2,5 |
| 0,2–0,4 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| 0,5–0,6 | 40 | 49 | 53 | 60 |
| 1,0–1,3 | 53 | 44 | 40 | 36 |
| >1,3 | 5 | 5 | 5 | 2 |

На ИК спектрах облученных образцов ТВЭКСа отмечено появление полос поглощения с максимумами при волновых числах 1731 и 1714 см^{-1} , соответствующих валентным колебаниям карбоксильной группы COOH и альдегидной группы C=O , указывающих на разрушение матрицы ТВЭКСа. В условиях радиационного воздействия двойные углеродные связи являются неустойчивыми, в качестве побочного эффекта наблюдается возникновение окислительных процессов, приводящих к деструкции молекул полимера. Новые полосы с максимумом при волновых числах 1347 и 1552 см^{-1} указывают на возникновение нитрогрупп. Уменьшение интенсивности полосы поглощения с максимумом при волновом числе 1118 см^{-1} , по-видимому, указывает на сокращение длины полимерной цепочки.

Анализ ИК спектров показал, что получение ТВЭКСом дозы облучения от 1,4 до 2,5 МГр приводит к существенной радиационной деструкции сорбента, что, в свою очередь, может значительно снижать его сорбционные свойства.

На следующем этапе исследований оценивали изменение емкостных характеристик ТВЭКСа в зависимости от поглощенной дозы облучения в рамках отработки двухстадийной сорбционной технологии глубокой очистки жидких САО ХМП.

Таблица 4. Результаты экспериментов по сорбции и десорбции Am на ТВЭКСе в динамическом режиме

| Параметр | Значение при поглощенной дозе γ -излучения, МГр | | | |
|---------------------------------------|--|-----|-----|-----|
| | 0 | 0.6 | 1.4 | 2.5 |
| ЕДП _{Am} , г/л | 15 | 4.1 | 2.2 | 1.8 |
| ПДОЕ _{Am} , г/л | 20 | 6.1 | 5.7 | 4.3 |
| $\varphi(\text{Am})$, ^a % | 100 | 90 | 65 | 50 |

^a В 10 к.о. десорбирующего раствора.

Результаты экспериментов по извлечению Am из фильтратов, полученных после катионита Purolite S957, на необлученном и облученных образцах ТВЭКСа и десорбции в динамическом режиме приведены в табл. 4.

Полученные результаты показали, что при облучении ТВЭКСа дозой 0.6 МГр происходит резкое снижение значений ЕДП_{Am} и ПДОЕ_{Am} (более чем в 3 раза). При дальнейшем облучении с увеличением поглощенной дозы γ -излучения до 2.5 МГр наблюдается постепенное снижение данных характеристик. Полной десорбции Am из фазы ТВЭКСа, облученного до 1.4 и 2.5 МГр, не удалось достичь даже при пропуске 20 к.о. десорбирующего раствора. Значительное снижение показателей сорбции и десорбции при облучении ТВЭКСа дозой более 0.6 МГр связано, по-видимому, с радиационной деградацией экстрагента в составе ТВЭКСа. Потеря емкости ТВЭКСа может быть обусловлена не только разрушением и отщеплением групп экстрагента, но и их частичным или полным растворением [8].

Полученные в ходе исследований результаты показали, что ТВЭКС имеет невысокую радиационную стойкость – при облучении ТВЭКСа дозой 2.5 МГр происходит пятикратное снижение полной обменной емкости сорбента по Am. Во избежание значительного изменения физических свойств и снижения сорбционной емкости в процессе про-

мышленной эксплуатации целесообразно ограничивать время простоя ТВЭКСа, насыщенного Am, и не допускать его облучения до поглощенной дозы выше 0.6 МГр, проводить десорбцию при накоплении Am в фазе ТВЭКСа не более 4 г/л.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лызлова Е.В., Глухова А.В., Конников А.В., Логунов М.В. // Матер. Всерос. конф. «Радиохимия-2015». 2015. С. 116.
2. Лызлова Е.В., Логунов М.В. // Вопр. атом. науки и техники. Материаловедение и новые материалы. 2014. № 3 (78). С. 26–37.
3. Лызлова Е.В. Выделение и концентрирование актинидов из азотнокислых растворов с применением новых ионообменных материалов: Автореф. дис. ... к.т.н. 2015.
4. 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.
5. Чухланцева Е.В., Сергеева Н.Л., Усолкин А.Н., Неудачина Л.К., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16, № 2. С. 143–150.
6. Милютин В.В., Хесина З.Б., Лактюшина Л.А., Буряк А.К., Некрасова Н.А., Кононенко О.А., Павлов Ю.С. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 1. С. 55–58.
7. Егоров Е.В., Новиков П.Д. Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы. М.: Атомиздат, 1965. 398 с.
8. Егоров Г.Ф. Радиационная химия экстракционных систем. М.: Энергоатомиздат, 1986. 208 с.