

РАЗДЕЛЕНИЕ ТПЭ И РЗЭ МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗА, ХРОМА И АЛЮМИНИЯ

© 2022 г. О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова*, Г. В. Костикова, В. И. Жилов

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

Поступила в редакцию 02.11.2021, после доработки 16.01.2022, принята к публикации 20.01.2022

Изучено влияния примесей Fe, Cr и Al на разделение РЗЭ и ТПЭ методом вытеснительной комплексобразовательной хроматографии с использованием различных элюентов. Исследовано взаимное положение примесных элементов и разделяемых РЗЭ и ТПЭ на выходных кривых элюирования. Это положение нестабильно и зависит от вида элюента и числа полос разделения. Отмечены положительные и отрицательные стороны присутствия примесных элементов в исходном концентрате. Определены условия полного вымывания примесных элементов из катионита с использованием 3–4 моль/л азотной или 0.2–0.5 моль/л лимонной кислот.

Ключевые слова: вытеснительная комплексобразовательная хроматография, катионит, трансплутониевые элементы, редкоземельные элементы, железо, хром, алюминий, очистка, разделение.

DOI: 10.31857/S0033831122050057, **EDN:** JCGLHG

ВВЕДЕНИЕ

Для выделения радионуклидов РЗЭ и ТПЭ (^{241}Am , $^{241,243}\text{Am}$, $^{242-246}\text{Cm}$, ^{147}Pm , ^{151}Sm , ^{144}Ce – ^{144}Pr) из различных технологических растворов сложного состава используется метод вытеснительной комплексобразовательной хроматографии (ВКХ) [1–6]. Источником получения изотопночистого ^{241}Am являются растворы после переработки выдержанного плутония «ВФ» с высоким содержанием ^{241}Pu , при β -распаде которого образуется ^{241}Am . На хроматографический передел поступают растворы после растворения оксида плутония в азотной кислоте в присутствии озона и церия в качестве медиатора. Далее проводится сорбция плутония в виде гексанитратного комплекса на сильнокислотном анионите ВП-1АП. Фильтраты после сорбции, содержащие Am, Ce, а также Fe, Cr, Al и др., являются исходными растворами для получения ^{241}Am методом ВКХ [7]. Исходным сырьем для выделения $^{241,243}\text{Am}$, $^{242-246}\text{Cm}$ и других вышеперечисленных изотопов являются рафинаты Пурекс-процесса. Для отделения от продуктов коррозии аппаратуры, алю-

миния, щелочных и щелочноземельных элементов и других примесей в исходном концентрате проводится оксалатное осаждение РЗЭ и ТПЭ с последующей декантацией с осадка. Этот процесс на радиохимических производствах проводят в аппаратах с уровнем декантации 30–40% от объема аппарата. Таким образом, несмотря на то, что оксалатные комплексы железа, хрома, алюминия растворимы, даже при двух-трехкратной декантации содержание этих элементов остается значительным во всех концентратах РЗЭ и ТПЭ, поступающих на сорбцию.

Разделение РЗЭ и ТПЭ проводят на сульфокатионитах элюентами, содержащими соли диэтилен-триаминпентауксусной кислоты (ДТПА), а также смеси солей ДТПА, нитрилотриуксусной кислоты (НТА) и лимонной кислоты (Cit). Однако присутствующие в исходных растворах, кроме РЗЭ и ТПЭ, продукты коррозии аппаратуры, главным образом Fe и Cr, а также Al, являются достаточно сильными комплексобразователями и образуют устойчивые комплексы со всеми комплексонами, используемыми в ВКХ.

Таблица 1. Состав модельного раствора для сорбции

Элемент	Концентрация, мг/л
Al	43
Fe	369
Cr	40
La	116
Ce	263
Pr	106
Nd	370
Sm (+ Y)	55
Gd (+ Eu)	4
Ho (Am + Cm)	100
Na (+ K + Ca)	1380
HNO ₃	0.715 моль/л

Настоящая работа посвящена изучению влияния Fe, Al и Cr на разделение РЗЭ и ТПЭ методом ВКХ при различных условиях

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по разделению элементов в лабораторных условиях проводили на серии стеклянных колонок, термостатированных при 70°C.

При исследовании влияния числа полос на разделение РЗЭ и ТПЭ использовали трехкомпонентные смеси. Разделение проводили на трех колонках высотой $h_1 = 95$, $h_2 = 65$, $h_3 = 50$ см и сечением $S_1 = 0.55$, $S_2 = 0.33$ и $S_3 = 0.16$ см², заполненных сульфокатионитом КУ-2×8 зернения 125–250 мкм в Н-форме. Число полос разделения, определяемое как отношение объема катионита для разделения к объему катионита, занятого при сорбции из исходного раствора, составляло 0.33–4.4.

Опыты по разделению многокомпонентной смеси проводили на двух стеклянных колонках высотой 56 и 80 см и сечением от 2.1 и 0.53 см² соответственно, заполненных сульфокатионитом Токем-308 зернения 220 мкм (на разделительных колонках) и 545 мкм (на сорбционной колонке) в Н- или Ni-форме. Для изучения влияния Al, Cr и Fe на разделение многокомпонентной смеси использовали модельный раствор (табл. 1), который соответствовал реальному производственному раствору ПО «Маяк», образуемому после переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В данных экспериментах число полос разделения было одинаковым и равным 1. В модельном растворе аме-

риций и кюрий имитировали гольмием, европий – гадолинием, иттрий – самарием, что определялось близкими значениями соответствующих констант устойчивости комплексов с ДТПА и было проверено нами ранее [8].

Сорбцию исходных растворов проводили при комнатной температуре и при 70°C. Операцию разделения проводили при температуре 70°C. Скорость сорбции и элюирования составляла 4 мл/(мин·см² поперечного сечения колонны). В качестве элюентов использовались растворы 0.0509 моль/л ДТПА, а также смеси 0.0254 моль/л ДТПА и 0.0523 моль/л НТА, 0.0254 моль/л ДТПА и 0.0238 моль/л Cit. Фильтрат собирали по фракциям и анализировали.

Колонны после элюирования обрабатывали 3–4 моль/л HNO₃, а в экспериментах с модельным раствором дополнительно обрабатывали сульфокатионит 0.2–0.5 моль/л лимонной кислоты.

Концентрации Ho, Nd, Pr определяли спектрофотометрическим методом. Концентрации Fe, Al, Cr, Ni в случае их совместного присутствия определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies, США). Концентрацию ²⁴¹Am в растворе определяли радиометрическим методом по измерению интенсивности α - или γ -излучения. Концентрацию церия определяли методом радиоактивных индикаторов с использованием радионуклида ¹⁴⁴Ce.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены данные по элюированию Al и Cr при разделении смесями Am, Ce, Cr и Am, Ho, Ce, Al на катионите КУ-2×8 элюентом 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit.

Как следует из приведенных данных, часть Al и Cr вымывается элюентом, а часть после элюирования остается на смоле. Причем, чем больше число полос разделения, тем большее количество примесных элементов остается на сульфокатионите. Так, при числе полос $v = 0.33$ на смоле остается 20, а при $v = 4.4$ – до 84 % примесных элементов.

Такое поведение хрома связано, во-первых, с образованием координационной связи между кислотой сульфогруппой катионита КУ-2 и аквакомплексом хрома $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и, во-вторых, с низкой скоро-

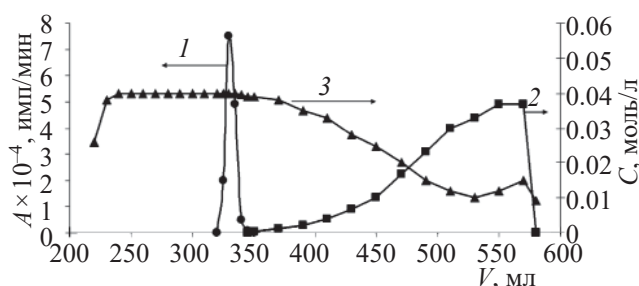


Рис. 1. Разделение ^{241}Am (1) и Ce (2) в присутствии Cr (3) на КУ-2 в Н-форме с помощью 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit, $\nu = 0.33$.

стью комплексообразования хрома с ДТПА [9]. Кроме того, хром и алюминий при контакте с элюентом, имеющим рН 7–8, склонны к образованию гидролизных форм и основных комплексов [10, 11], что при недостаточно высокой лабильности данных комплексов также может приводить к неполному элюированию хрома, а также алюминия и к постоянному подмыванию примесных элементов в зоне разделяемых элементов в виде подложек. Чем больше число полос разделения, тем дольше время контакта Cr и Al с элюентом. Поэтому с увеличением числа полос разделения больше примесных элементов остается на сорбенте после окончания процесса.

Полная десорбция Al осуществлялась при комнатной температуре 10 колонными объемами (к.о.) 3–4 моль/л HNO_3 , полная десорбция Cr аналогичным раствором проходит при нагревании до 70°C.

На рис. 1 и 2 представлено разделение трех-четырёхкомпонентных смесей, содержащих РЗЭ, ТПЭ и Al или Cr.

При разделении Am и Ce элюентом, содержащим 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit, хром вымывается перед зоной легких РЗЭ (Ce), проникает в зону Am и удерживающего иона (рис. 1). Основное количество вымываемого Cr распределяется по всей зоне удерживающего иона. Оставшееся количество Cr вымывается вместе с Am и Ce, но раздвигает зоны этих элементов, т.е. является интеркалятором между Am и Ce. Аналогично ведет себя и Al, который при небольшом числе полос разделения также является интеркалятором между Am–Ho и Ce (рис. 2). При небольшом числе полос разделения не достигается стационарного состояния процесса пе-

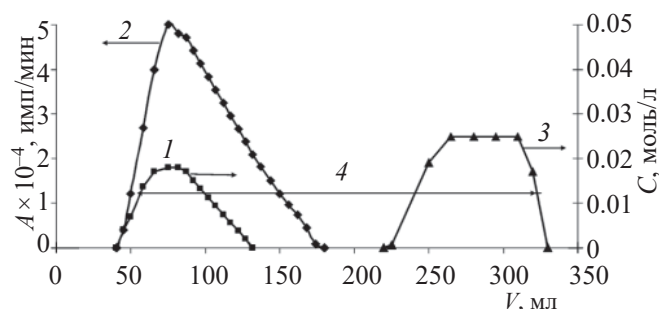


Рис. 2. Разделение Ho (1), ^{241}Am (2) и Ce (3) в присутствии Al (4) на КУ-2 в Н-форме с помощью 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit.

реноса фронтов разделения. В этом случае может меняться порядок вымывания элементов [12, 13].

Аналогичные результаты были получены на ПО «Маяк» при выделении 70.8 г ^{241}Am из растворов после переработки выдержанного плутония «ВФ» на хроматографической установке, состоящей из 7 колонн высотой 1 м с последовательно уменьшающимся диаметром от 8.1 до 0.8 см общим объемом 13.5 л (рис. 3). При отделении ^{241}Am от церия – медиатора растворения оксида плутония – хром, входящий в состав исходного сырья, вымылся между Am и Ce, что позволило получить ^{241}Am с высокими выходом и чистотой.

Таким образом, проведенные исследования показали, что примесные элементы, входящие в состав исходного сырья, при выделении ТПЭ и РЗЭ из растворов после переработки выдержанного плутония «ВФ», в случае присутствия в элюенте лимонной кислоты и при числе полос разделения меньше 1 могут служить интеркаляторами между Am и Ce. При этом увеличиваются выход и чистота целевого компонента.

Таблица 2. Распределение Al и Cr в элюатах и на катионите в зависимости от общего числа полос разделения при разделении Am и Ce на Н-форме КУ-2 для элюента 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit

Число полос разделения, ν	Al, %		Cr, %	
	в элюате	осталось на катионите	в элюате	осталось на катионите
0.33	–	–	80	20
1	44	56	–	–
2	40	60	26	74
3	27	73	–	–
4.4	19	84	–	–

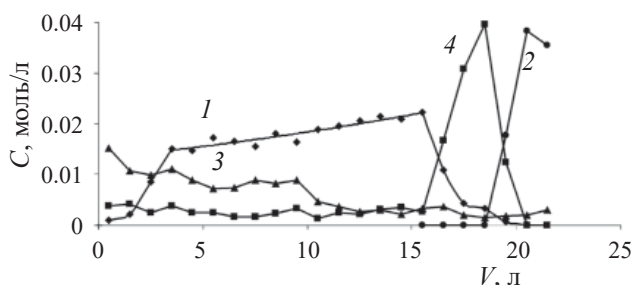


Рис. 3. Разделение ^{241}Am (1) и Ce (2) в присутствии Fe (3) и Cr (4) на КУ-2 в Н-форме с помощью 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit на хроматографической установке ПО «Маяк».

На рис. 4–6 представлены результаты разделения многокомпонентной смеси на катионите Токем-308 с использованием различных элюентов. В сорбционной колонне использовали Токем 308 зернением 545 мкм, а разделение проводили на том же катионите с зернением 220 мкм.

Как видно из приведенных данных, Fe и Cr вымываются в зоне удерживающего иона (никеля или водорода) и частично попадают в зоны РЗЭ и ТПЭ. Алюминий же при использовании элюентов ДТПА и ДТПА с лимонной кислотой вымывается, в основном, в зоне ТПЭ и тяжелых РЗЭ, а в зону легких РЗЭ попадает лишь частично. А при использовании смеси ДТПА + НТА Al вымывается, в основном, в зоне удерживающего иона, а в зоны РЗЭ и ТПЭ попадает в виде подложек. На эффективность разделения РЗЭ и ТПЭ Fe, Cr и Al практически не влияют.

Таблица 3. Распределение Al, Cr и Fe в элюатах и на катионите при различных условиях проведения хроматографического процесса

Температура сорбции	Элюент, моль/л	Элемент	Найдено в элюате, %	Осталось на катионите, %
Комнатная	0.0509 ДТПА	Al	99.1	0.9
		Cr	82.8	17.2
		Fe	98.0	2.0
70°C	0.0254 ДТПА + 0.0238 Cit	Al	97.9	2.1
		Cr	95.3	4.7
		Fe	98.6	1.4
	0.0509 ДТПА	Al	98.1	1.9
		Cr	72.9	27.1
		Fe	91.5	8.5
0.0254 ДТПА + 0.0238 Cit	Al	99.7	0.3	
	Cr	99.0	1.0	
	Fe	99.6	0.4	
0.0254 ДТПА + 0.0523 НТА	Al	99.3	0.7	
	Cr	96.4	3.6	
	Fe	97.6	2.4	

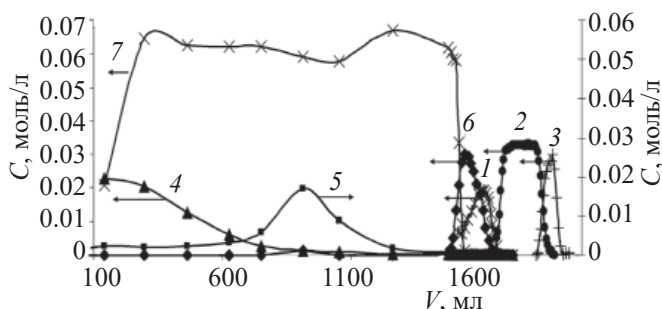


Рис. 4. Разделение исходной смеси элементов, включающей в себя, в том числе, No (1), Nd (2), Pr (3), Fe (4), Cr (5) и Al (6), с использованием элюента 0.0509 моль/л ДТПА на Ni (7)-форме катионита Токем-308, $\nu = 1$.

Возможно лишь снижение концентрации тех РЗЭ, в зоны которых проникают Fe, Cr и Al.

В результате проведенных экспериментов было установлено, что Fe, Cr и Al элюируются не полностью, часть их остается на катионите. В табл. 3 приведены данные по распределению Cr, Al и Fe после проведения разделения различными элюентами.

При разделении многокомпонентной смеси на Токем-308 (размер частиц в сорбционной колонке 545 мкм) на катионите остается меньше примесных элементов, чем при разделении трехкомпонентной смеси на более мелком сорбенте КУ-2×8 (табл. 2). Гидроксидные, метагидроксидные комплексы, которые образуют примесные элементы, сорбируются по механизму физической адсорбции, зависящей от величины сорбционной поверхности. Для более крупного сорбента с меньшей общей поверхностью

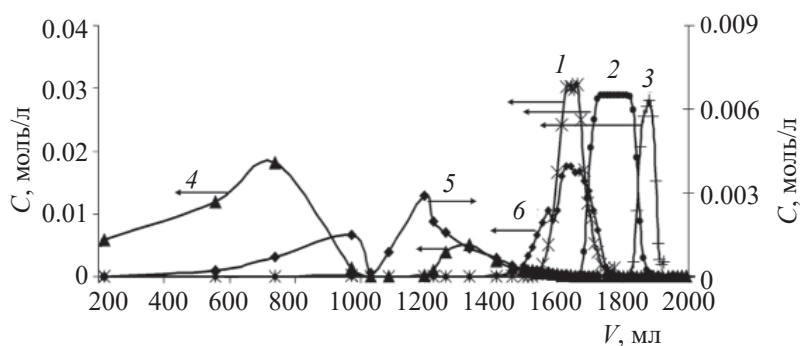


Рис. 5. Разделение исходной смеси элементов, включающей в себя, в том числе, Ho (1), Nd (2), Pr (3), Fe (4), Cr (5) и Al (6), на Н-форме катионита Токем-308 с использованием элюента 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit, $\nu = 1$.

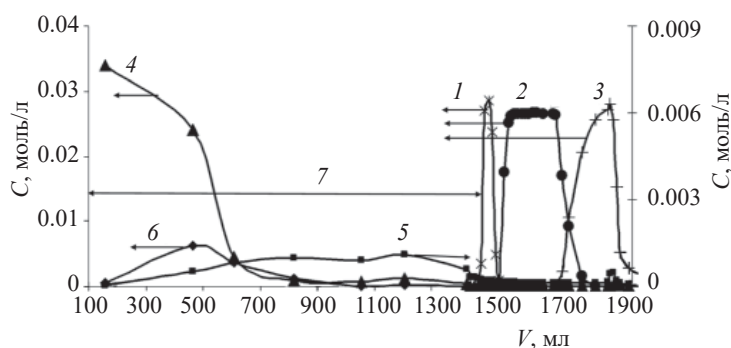


Рис. 6. Разделение исходной смеси элементов, включающей в себя, в том числе, Ho (1), Nd (2), Pr (3), Fe (4), Cr (5) и Al (6), на Ni (7)-форме катионита Токем-308 с использованием элюента 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0523 моль/л НТА, $\nu = 1$.

сорбента в колонке физическая адсорбция будет меньше.

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что при разделении многокомпонентной смеси на монодисперсном катионите Токем-308 количество оставшихся на катионите примесных элементов зависит от состава элюента, используемого для разделения и условий элюирования. Наибольшее количество примесных элементов на сорбенте остается при использовании элюента 0.0509 моль/л ДТПА.

Присутствие в элюенте добавок Cit или НТА, способствующих лучшей кинетике комплексообразования, приводит к уменьшению количеств оставшихся на сорбенте примесных элементов. Меньше всего элементов на сорбенте остается в случае присутствия в элюенте лимонной кислоты: Al 0.7, Fe 2.4, Cr 3.6%.

При использовании элюента ДТПА повышение температуры сорбции до 70°C приводит к тому, что на колонке остается больше примесных элементов, чем при сорбции при комнатной температуре. А для элюента ДТПА + Cit наблюдается обратная зависимость, что объясняется улучшением кинети-

ки комплексообразования в присутствии лимонной кислоты [14].

Для удаления оставшихся на катионите Fe, Cr и Al требуется специальная обработка сорбента. Условия для десорбции Cr и Al приведены выше. Если десорбцию проводить сразу после окончания элюирования, то при 70°C железо не десорбируется даже 15 к.о. 3–4 моль/л HNO_3 . Было определено, что для полной десорбции Fe необходимо выдерживать колонку, заполненную кислотой, в течение нескольких часов для перехода Fe в катионную форму. В этом случае Fe вымывается в 10–15 к.о. 4 моль/л HNO_3 . Другой вариант десорбции – промывка сорбента вначале при 70°C лимонной кислотой (10 к.о., 0.2–0.5 моль/л), затем при комнатной температуре HNO_3 (15 к.о., 4 моль/л).

Таким образом, не мешая разделению и выделению целевых компонентов, примесные элементы негативно влияют на свойства катионита при его повторном использовании. Находящиеся на колонке элементы в виде гидроксидных и метгидроксидных форм даже в небольшом количестве блокируют ионогенные группы катионита, снижая его емкость [15, 16].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что Fe, Cr и Al практически не влияют на эффективность разделения РЗЭ и ТПЭ. Возможно лишь снижение концентрации тех РЗЭ и ТПЭ, в зоны которых они проникают. В некоторых случаях Cr и Al могут служить интеркаляторами, которые улучшают эффективность разделения РЗЭ и ТПЭ.

При разделении РЗЭ и ТПЭ примесные элементы Fe, Cr и Al элюируются не полностью, часть их остается на катионите. Количество оставшихся после элюирования на колонке элементов возрастает с ростом числа полос разделения. На более мелком сорбенте количество оставшихся примесных элементов больше, чем на более крупном. При большом числе полос разделения количество Cr и Al, остающихся на сорбенте, может достигать 74 и 84% соответственно. Наибольшее количество примесных элементов остается на смоле при использовании элюента 0.0509 моль/л ДТПА, а наименьшее – при использовании 0.0254 моль/л ДТПА + 0.0238 моль/л Cit.

Для удаления оставшихся на катионите после элюирования Fe, Cr и Al требуется специальная обработка. Полная десорбция Al осуществлялась 10 к.о. 3–4 моль/л HNO₃, а десорбция Cr аналогичным раствором протекает при температуре 70°C. Для десорбции Fe необходимо выдерживать колонку, заполненную 3–4 моль/л HNO₃, в течение нескольких часов для перевода железа в катионную форму. Возможен другой вариант десорбции: вначале промывка сорбента 10 к.о. 0.2–0.5 моль/л лимонной кислотой при 70°C, затем 15 к.о. 4 моль/л HNO₃ при комнатной температуре.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием оборудования ЦКП ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А., Милютин В.В., Кудрявцева С.П., Некрасова Н.А., Кононенко О.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 3. С. 291.
2. 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.
3. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т. 17, № 2. С. 279.
4. Tret'yakova S.G., Vidanov V.L., Tkachenko V.A., Shmidt O.V., Kharitonov O.V., Kozlitin E.A., Firsova L.A. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 3. P. 263.
<https://doi.org/10.1134/S1066362218030074>
5. 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>
6. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 326, N 1. P. 627.
<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07336-w>
7. Kharitonov O.V., Chuveleva E.A., Gelis V.M., Firsova L.A. // Radiochemistry. 1998. Vol. 40, N 2. P. 130.
8. Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А. // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 2. С. 167.
9. Пайк Ж., Берд Г., Дево Дж., Клейнберг Д., Кауген Г. Радиохимия хрома, мышьяка, кадмия, галогенов. М.: Мир, 1964. 221 с.
10. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. Vol. 1: Amino Acids. New York: Plenum, 1974.
11. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука, 1979. 219 с.
12. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Фирсова Л.А., Пешков А.С. // Теория и практика сорбционных процессов: Сб. статей / Под ред. Г.А. Чикина. Воронеж: ВГУ, 1997. Вып. 22. С. 117.
13. Chuveleva E.A., Peshkov A.S., Kharitonov O.V., Firsova L.A. // Radiochemistry. 1999. Vol. 41, N 5. P. 454.
14. Мартыненко Л.И., Спицин В.И., Артюхина Г.А. // ЖНХ. 1970. Т. 15, № 4. С. 931.
15. Смирнов А.Л., Липунов И.Н., Пахолков В.С., Васильева Е.В., Винокуров М.В. // Теория и практика сорбционных процессов: Сб. статей / Под ред. Г.А. Чикина. Воронеж: ВГУ, 1997. Вып. 22. С. 101.
16. Славинская Г.В., Куренкова О.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13, № 3. С. 322.