

## ГАЗОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ СМОЛЫ КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) В НИТРИРУЮЩЕЙ АТМОСФЕРЕ

© 2023 г. С. А. Кулюхин\*, А. В. Гордеев, А. Ф. Селиверстов,  
А. Ю. Казберова, Г. В. Костикова, Е. П. Красавина, Ю. М. Неволин

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

Поступила в редакцию 21.02.2023, после доработки 05.04.2023, принята к публикации 07.04.2023

Рассмотрен новый подход к деструктивной переработке катионообменной смолы КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U), основанный на ее газофазной обработке в нитрирующей атмосфере с последующей химической обработкой продуктов конверсии. Показано, что выдержка образцов КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в атмосфере HNO<sub>3</sub>(пары)–воздух при температурах 403–443 К в течение 8 и 24 ч с последующим растворением продуктов конверсии в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH и озонированием полученных растворов позволяет провести эффективную утилизацию смолы КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U).  
**Ключевые слова:** катионообменная смола, КУ-2×8, газофазная обработка, азотная кислота, растворение, озонирование.

**DOI:** 10.31857/S0033831123040056, **EDN:** IKXBUZ

Катионит КУ-2×8 представляет собой высокомолекулярное полимерное соединение (сополимер стирола и дивинилбензола) трехмерной гелевой структуры, содержащее функциональные группы кислотного характера –SO<sub>3</sub>H<sup>+</sup>, способные к реакциям катионного обмена [1]. Катионит КУ-2×8 активно применяется в процессах водоподготовки, очистки сточных вод, как катализатор химических реакций во всех отраслях промышленности, включая атомную энергетику.

В настоящее время на АЭС накопилось значительное количество отработанных ионообменных смол (ОИОС), содержащих радиоактивные элементы [2–4]. За время работы установок водоочистки и очистки жидких радиоактивных отходов на объектах использования атомной энергии накоплено более 30 тыс. м<sup>3</sup> ОИОС, содержащих радиоактивные элементы (уран, ТУЭ, продукты деления ЯТ) и продукты коррозии конструкционных материалов [5]. Утилизация ОИОС сталкивается с рядом проблем, среди которых можно выделить следующие:

высокая гигроскопичность ОИОС при содержании воды ниже 10%, откуда увеличение объема ОИОС;

присутствие в составе ОИОС органических веществ, откуда оценка технологии с точки зрения возгораемости, огнестойкости и газообразования, вызванного радиолитическим и химическим воздействиями;

загрязнение ОИОС маслами, блокирующими зерно смол, откуда препятствие для доступа дезактивирующих реагентов к функциональным группам смол.

Из-за возникающих проблем переработка ионообменных смол является наиболее сложной и дорогостоящей операцией, и на сегодняшний день не существует готовых к тиражированию технологических установок для решения этой задачи.

Среди современных методов предварительной обработки и переработки ионитов можно выделить следующие [5–21]:

**иммобилизация:** прессование, невозвратные защитные железобетонные контейнеры;

**термическая обработка:** пиролиз, пирогидролит, комплекс плазменной переработки;

**регенерация:** глубокая дезактивация, сверхзвуковая гидродинамическая обработка;

**сушка:** термовакуумная сушка, концентрирование, центрифугирование;

**включение в матрицу:** цементирование, остекловывание, битумизация, омоноличивание (полимерные композиции);

**сверхкритическое водное окисление;**

**Фентон-процесс;**

**химико-биологическая переработка.**

Каждый из указанных методов имеет как свои преимущества, так и свои недостатки, к которым можно отнести использование дорогих газоочистительных систем, высоких давлений и температур, увеличение вторичных РАО и т.п. Кроме того, ряд методов (например, пиролиз) опасны для окружающей среды. Однако главными недостатками являются высокие экономические издержки.

С учетом специфики ионообменных смол необходимы разработка и внедрение в практику новых методов утилизации, базирующихся на передовом опыте и использовании достижений современной технологической науки, которые позволят уменьшить экономические затраты и будут безопасными для окружающей среды.

С учетом преимуществ и недостатков существующих методов переработки ОИОС цель работы состояла в исследовании нового, оригинального метода переработки катионита КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) (как имитатора отработанных катионообменных ионообменных смол) путем их газовой обработки в нитрирующей атмосфере с последующей утилизацией продуктов конверсии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaOH}$  марки х.ч. Кати-

онообменную смолу КУ-2×8, физико-химические характеристики которой приведены в работе [22], использовали в  $\text{Na}^+$ -форме.

Образцы смолы КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) получали путем выдержки смолы КУ-2×8 в 1 моль/л растворах азотнокислых солей металлов в течение 24 ч при комнатной температуре. Образцы смолы, содержащей металлы, промывали 3 раза дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния.

Для определения содержания металлов в образцах смолы предварительно проводили десорбцию металлов с помощью 12 моль·л<sup>-1</sup>  $\text{HNO}_3$ . Содержание металлов в азотнокислом растворе (рН ~7) определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies, США). Исходное содержание металлов в смоле КУ-2×8-М составило, мг/г смолы: Cs 182.5, Ni 52.9, Cu 51.5, Fe 23.0, Nd 63.8, U 92.5.

ИК спектры снимали на спектрофотометре Specord M80 (Carl Zeiss, Германия) в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>. Образцы для измерений ИК спектров готовили в виде таблеток с безводным, спектроскопически чистым КВг. Для приготовления таблеток брали 3–5 мг порошкообразных образцов смолы и 810–815 мг КВг. ИК спектры для каждого образца снимали по 3 раза при скорости сканирования 0.5 с<sup>-1</sup> и шаге сканирования  $\nu$ , равном 2 см<sup>-1</sup>.

Порошковые рентгенограммы получали на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS (Malvern Panalytical, Голландия) при следующих параметрах: излучение  $\text{CuK}_\alpha$  (длина волны 1.542 Å), Ni фильтр, 40 кВ, 15 мА. Для каждого образца порошковые рентгенограммы снимали по 3 раза при скорости сканирования 0.27 с<sup>-1</sup> и шаге сканирования  $2\theta$ , равном 0.011°.

В работе использовали озонаторы нового поколения (Лаборатория озоновых технологий, Россия), позволяющие получать высокую концентрацию озона (200 мг·л<sup>-1</sup> и более), производительностью 50 г·ч<sup>-1</sup>  $\text{O}_3$ . Скорость подачи озono-кислородной смеси (ОКС) в реактор составляла 7.0 мл·с<sup>-1</sup>. Изменения концентрации озона в газовой фазе регистрировали с помощью оптического УФ-анализатора

«Медозон». Озонолиз проводили в термостатируемом реакторе объемом 400 мл (отношение высоты к диаметру составляло 2 : 1) с механической мешалкой (900 об·мин<sup>-1</sup>).

Химический показатель кислорода (ХПК) растворов определяли на анализаторе жидкости «Флюорат 02-3М» со спектрофотометром UNICO 2020. Измерения проводили в Главном испытательном центре питьевой воды (ГИЦПВ, Москва).

Эксперименты по газофазной конверсии образцов КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) проводили в нитрирующей атмосфере, полученной в результате испарения 12 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> (далее – нитрирующая атмосфера), следующим образом. Навески образцов КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) (около 1.0 г) помещали в стеклянные чашки, фиксируя суммарную массу образца и чашки. Затем чашки размещали в эксикаторе объемом 2.5 л, в который предварительно устанавливали фарфоровую чашку с 10 мл 12 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. После этого плотно закрывали крышку эксикатора, которую одновременно прижимали специальным пружинным устройством. Затем эксикатор ставили во второй эксикатор, объемом 10 л, выполняющего роль внешнего защитного контейнера. Далее систему эксикаторов помещали в нагревательную печь марки PortLab NF-81 (Япония) с принудительной эвакуацией газовой фазы.

Проводили нагревание в течение 8 и 24 ч при изменении температуры от 403 до 443 К. В процессе нагрева происходило как испарение HNO<sub>3</sub>, так и ее разложение с образованием паров воды и NO<sub>2</sub>. В результате этого давление внутри первого эксикатора увеличивалось, что приводило к периодическому сбросу давления за счет поднятия крышки эксикатора. В результате избыточное давление внутри первого эксикатора не превышало 0.01 атм. Следует отметить, что первоначально из эксикатора удалялись воздух и пары воды, а затем только пары HNO<sub>3</sub> и NO<sub>2</sub>. Таким образом, в первом эксикаторе всегда поддерживалась нитрирующая атмосфера. После окончания эксперимента эксикаторы охлаждали, вскрывали, проветривали и вынимали образцы. Конечные продукты реакции взвешивали и, зная массу чашки, определяли массу конечного продукта.

Каждый образец до и после газофазной обработки взвешивали по 3 раза на весах марки Ohaus PA214C (Китай). Точность взвешивания 0.0001 г.

Далее для конечных продуктов газофазной конверсии смолы в нитрирующей атмосфере будет использовано обозначение КУ-2×8-М–HNO<sub>3</sub>–T/t, где T – температура среды, К; t – время выдержки образцов смолы в нитрирующей атмосфере, ч; М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U.

Для КУ-2×8-М–HNO<sub>3</sub>–T/t (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) отбирали навески для проведения ИК спектрофотометрических исследований. Кроме того, было изучено поведение продуктов конверсии смолы при обработке раствором 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH. С этой целью отобранные навески конечных продуктов заливали 40 мл раствора 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH и затем интенсивно встряхивали в течение 1–2 мин. При растворении КУ-2×8-М–HNO<sub>3</sub>–T/t (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH образовалась суспензия из желтого раствора и окрашенного осадка, за исключением образцов с цезием. Маточный раствор отделяли от осадка. Осадок промывали 2 раза водой и сушили при 333 К на воздухе. Для высушенного осадка снимали ИК-спектр и проводили рентгенофазовый анализ (РФА).

К маточному раствору добавили промывные растворы осадка, образовавшегося при обработке КУ-2×8-М–HNO<sub>3</sub>–T/t (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) раствором 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH. Из объединенного раствора (рН > 10) отбирали 5 мл и упаривали аликвоту досуха при 333 К. Для полученного осадка снимали ИК спектр и проводили РФА.

Кроме того, из объединенного раствора отбирали пробу объемом 4 мл, добавляли 0.5 мл 12 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> до рН 7 и образовавшийся раствор направляли на анализ методом ИСП-МС.

Для исследования возможности утилизации маточных растворов, полученных в результате растворения конечных продуктов в растворах щелочей, проводили озонирование объединенного раствора. Для барботирования использовали газовый поток, содержащий 150–200 мг·л<sup>-1</sup> O<sub>3</sub>. В результате барботирования O<sub>3</sub> в течение 30 мин со скоростью 0.5 л·мин<sup>-1</sup> желто-коричневый раствор обес-

**Таблица 1.** Данные по газофазной конверсии КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в нитрирующей атмосфере

Образец	T, °C/ время, ч	$\Delta m$ , %	Состояние через 24 ч после окончания процесса конверсии	Образец	T, °C/ время, ч	$\Delta m$ , %	Состояние через 24 ч после окончания процесса конверсии
КУ-2×8-Cs	130/24	-1.2	Ярко-желтая твердая масса	КУ-2×8-Fe	130/24	-3.2	Густая паста оранжево- желтого цвета с игольчатыми бесцветными кристаллами Желтая твердая масса с темными включениями
	150/8	-	-		150/8	-8.0	
	150/24	-7.1	Ярко-желтая твердая масса		150/24	-14.3	
	170/8	-	-		170/8	-14.9	
КУ-2×8-Ni	130/24	-5.7	Густая паста салатого цвета с игольчатыми бесцветными кристаллами	КУ-2×8-Nd	130/24	-4.2	Густая паста от бежевого до темно- коричневого цвета
	150/8	-8.2			150/8	-7.4	
	150/24	-15.3			150/24	-11.9	
	170/8	-16.1			170/8	-13.1	
КУ-2×8-Cu	130/24	-0.2	Густая паста салатого цвета	КУ-2×8-U	130/24	+3.7	Густая паста от ярко-жёлтого до темно-коричневого цвета
	150/8	-2.6	Густая паста светло-зеленого цвета		150/8	+1.4	
	150/24	-17.3	Густая паста светло- коричневого цвета		150/24	-4.9	
	170/8	-	-		170/8	-8.1	

цветивался. Для исходных растворов и растворов после барботирования были определены значения показателя ХПК (мг  $O_2$  на литр). Кроме того, растворы после озонирования упаривали на воздухе при температуре 333 К до воздушно-сухого состояния и для полученных осадков проводили рентгенофазовый анализ и ИК спектrophотометрические исследования.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно была исследована конверсия смолы КУ-2×8 в атмосфере  $H_2O$ (пар)–воздух [23]. Нагревание смолы в данной атмосфере при 423 К в течение 24 ч не привело к изменению цвета, однако масса смолы уменьшилась приблизительно на 25%. Нагревание образцов смолы при 443 К в течение 24 ч приводит как к изменению цвета с коричневого на черный, так и к уменьшению массы приблизительно на 44%. Наблюдаемое изменение цвета смолы связано с ее частичным пирогидроллизом, в результате которого на поверхности смолы образу-

ется слой углерода. Аналогичный эффект наблюдали при пирогидроллизе ОИОС на установке, разработанной фирмой NUKEM [24]. В зависимости от количества подаваемого пара объем катионита уменьшался до 50%. Главный недостаток – высокая температура процесса (300–500°C).

Сравнение ИК спектров необработанной смолы [25–27] и ее обработанных образцов показало их близкое сходство. Аналогичный набор полос, присутствующий в ИК спектрах образцов смолы, обработанных при разных температурах, и необработанной смолы, позволяет сделать вывод о сохранении структуры смолы и, возможно, ее свойств. Подтверждением данного предположения является тот факт, что при контакте обработанных образцов смолы с NaOH растворения смолы не происходит, маточный раствор имеет бесцветную окраску и гранулы сохраняют свою форму. Также для обработанных образцов смолы КУ-2×8 получены близкие данные термогравиметрического анализа.

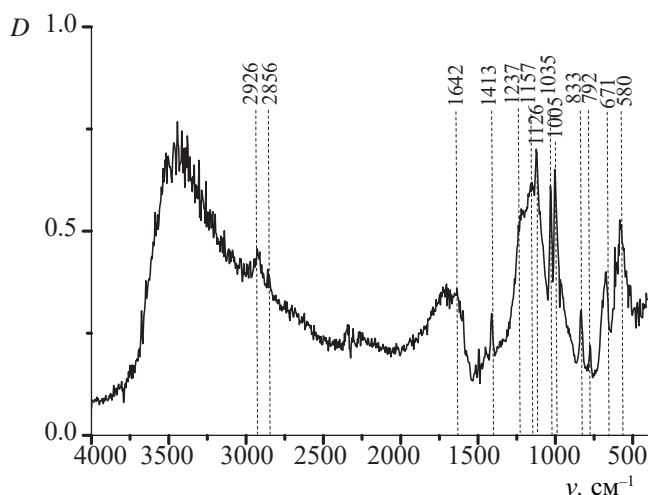


Рис. 1. ИК спектр исходной смолы КУ-2×8.

В то же время при нагревании образцов смолы в нитрирующей атмосфере масса смолы не только уменьшается, но в некоторых случаях, наоборот, увеличивается (табл. 1). Кроме того, после выдержки образцов в нитрирующей атмосфере изменяется также физическое состояние образцов. В зависимости от температуры и времени выдержки в нитрирующей атмосфере после окончания экспериментов образцы в горячем состоянии находятся либо в жидком, либо в пастообразном состоянии. После остывания до комнатной температуры они, в основном, находятся в виде пастообразной массы (табл. 1).

Наблюдаемые изменения массы образцов и их физического состояния при различных значениях температуры среды и времени выдержки в нитрирующей атмосфере позволяет предположить, что первой стадией конверсии образцов является присоединение  $\text{NO}_2$  к молекулам смолы. Присоединение может идти по двум механизмам:

- 1) нитрирование бензольного кольца стирольного фрагмента,
- 2) нитрирование двойных связей дивинилового фрагмента смолы с образованием нитросоединений.

При этом чем ниже температура среды, тем выше количество молекул  $\text{NO}_2$ , участвующих в реакции присоединения. Присоединенные молекулы  $\text{NO}_2$  могут способствовать окислительной термодеструкции смолы.

Окислительный разрыв молекул смолы приводит к образованию различных органических соединений, включая нитробензойные кислоты.

Анализ продуктов газовой конверсии различных образцов смолы в нитрирующей атмосфере при разных экспериментальных условиях был проведен методом ИК спектроскопии [28–30].

На рис. 1–4 приведены ИК спектр исходной смолы, а также ИК спектры конечных продуктов, полученных в результате выдержки различных образцов смолы в нитрирующей атмосфере при различных условиях экспериментов.

Сравнение ИК спектров необработанной смолы и различных образцов обработанной смолы показало следующее.

ИК спектры продуктов конверсии смолы, полученных в различных экспериментальных условиях (рис. 2–4), содержат полосы, наблюдаемые в необработанной смоле КУ-2×8. Так, в ИК спектрах присутствуют полосы поглощения, характерные как для самой сульфогруппы (1360–1330, 1250–1125, 1050–1000, 910–900  $\text{cm}^{-1}$ ), так и связей серы с углеродом бензольного кольца (590–570  $\text{cm}^{-1}$ ).

В противоположность необработанной смолы КУ-2×8 все продукты конверсии смолы, как содер-

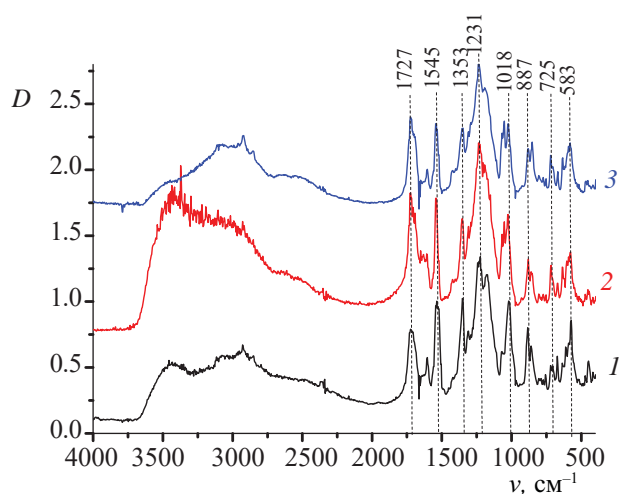


Рис. 2. ИК спектры продуктов конверсии смолы КУ-2×8 в нитрирующей атмосфере в течение 24 ч при разной температуре газовой среды (1 – 403 К, 2 – 423 К, 3 – 443 К). Здесь и далее ряд спектров сдвинут вдоль оси ординат для удобства восприятия.

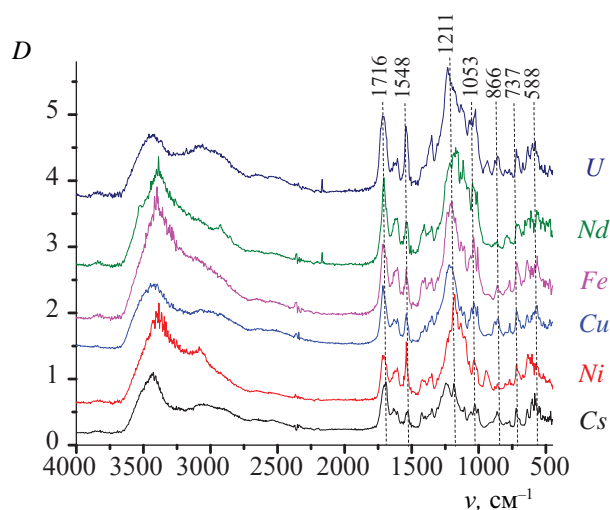


Рис. 3. ИК спектры продуктов конверсии смолы КУ-2×8-М-ННО<sub>3</sub>-423/24 (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U).

жащие, так и не содержащие ионы металлов, содержат дополнительные полосы в области 1720–1690, 1540–1520 и 880–870 см<sup>-1</sup> (рис. 2–4). Полосы в области 1720–1690 см<sup>-1</sup> могут быть отнесены к колебаниям недиссоциированной –СООН-группы, в области 1540–1520 см<sup>-1</sup> – к антисимметричным ( $\nu_{as}$ )

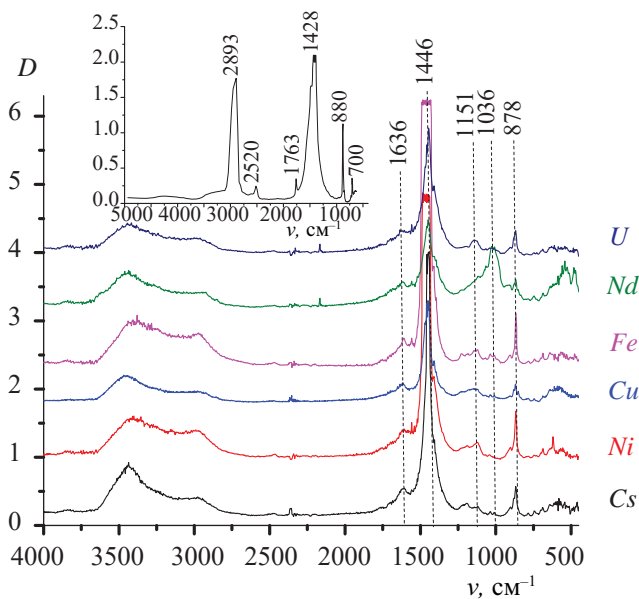


Рис. 5. ИК спектры осадков, полученных в результате упаривания при 333 К маточных растворов после отделения твердой фазы, а также маточный раствор, полученный в результате растворения КУ-2×8-Сs-ННО<sub>3</sub>-423/24. На вставке представлен ИК спектр Na<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> [31].

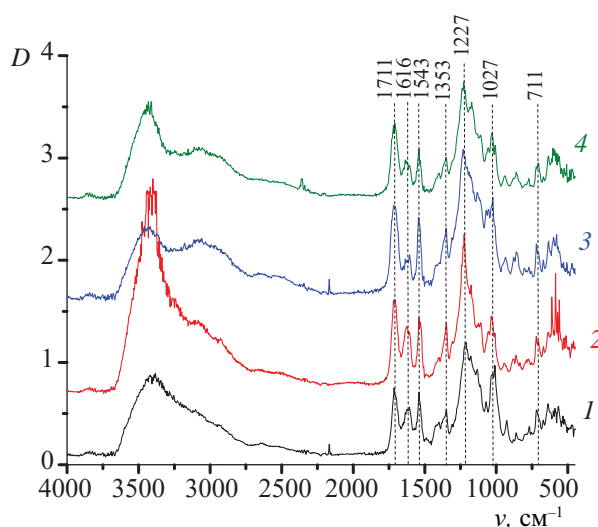


Рис. 4. ИК спектры продуктов конверсии смолы КУ-2×8-U(VI)-ННО<sub>3</sub>-Т/т (1 – Т = 403 К, t = 24 ч; 2 – Т = 423 К, t = 8 ч; 3 – Т = 423 К, t = 24 ч; 4 – Т = 443 К, t = 8 ч).

и симметричным ( $\nu_{as}$ ) валентным колебаниям связи N–O в ароматических нитросоединениях [28–30].

Помимо вышеуказанных связей N–O в ароматических нитросоединениях и –СООН-группы колебания в области 1720–1690, 1540–1520 и 880–870 см<sup>-1</sup> также могут быть отнесены к колебаниям С=О-связи.

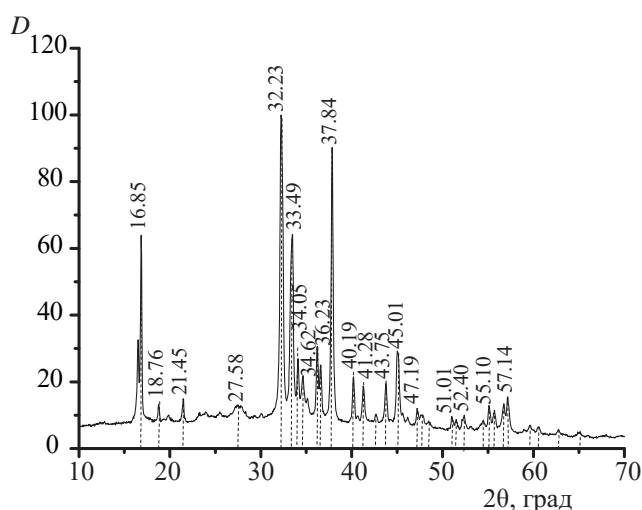
Присутствие данных связей в конечных продуктах, так же как и связей С–S сульфогруппы, связанной с бензольным кольцом, предполагает образование сульфонитробензойных кислот.

Таким образом, в процессе газофазной конверсии смолы КУ-2×8 в различной форме в нитрирующей атмосфере происходит одновременно два процесса – разрушение смолы с образованием бензойных кислот и нитрирование бензольных колец.

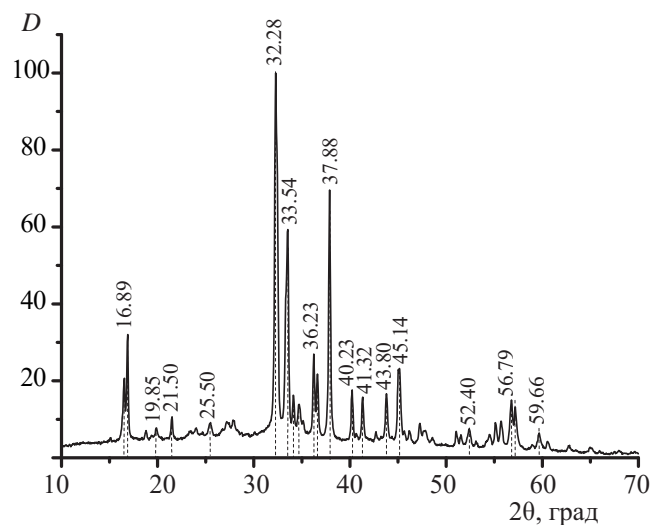
При этом важно отметить, что все спектры находятся в хорошем соответствии между собой и содержат практически одинаковый набор полос поглощения независимо от исходной формы смолы, природы металла, температуры газовой среды и времени выдержки.

После проведения конверсии представляло интерес исследовать возможность утилизации полученных конечных продуктов.

В отличие от образцов смолы КУ-2×8, выдержанных в водяном паре, КУ-2×8-М-ННО<sub>3</sub>-423/24 (М =



**Рис. 6.** Порошковые дифрактограммы осадка, полученного после упаривания маточного раствора, образованного при растворении КУ-2×8-Ni-HNO<sub>3</sub>-423/24 в растворе 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH. Штрих-дифрактограмма сравнения представлена для Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O [32].



**Рис. 7.** Порошковые дифрактограммы осадка, полученного после упаривания маточного раствора, образованного при растворении КУ-2×8-Fe-HNO<sub>3</sub>-423/24 в растворе 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH. Штрих-дифрактограмма сравнения представлена для Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O [32].

Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) имеют высокую растворимость в 0.5 моль/л NaOH (более 50 мг/мл). Их растворение в 0.5 моль/л NaOH протекает в течение 1–2 мин с образованием суспензий, состоящих из желто-коричневых растворов и осадков различного цвета. Исключение составляет растворение КУ-2×8-Cs-HNO<sub>3</sub>-T/t, в результате которого образуются растворы без осадков.

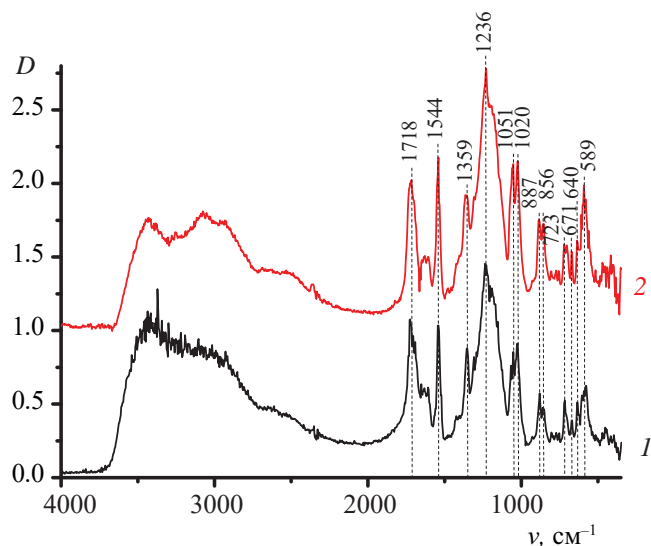
Представляло интерес исследовать состав жидкой и твердой фаз, образующихся после контакта КУ-2×8-М-HNO<sub>3</sub>-423/24 (М = Ni, Cu, Fe, Nd, U) с 0.5 моль/л NaOH.

На рис. 5 приведены ИК спектры осадков, полученных в результате упаривания при 333 К маточных растворов после отделения твердой фазы, а также маточный раствор, полученный в результате растворения КУ-2×8-Cs-HNO<sub>3</sub>-T/t.

Как видно из рис. 5, все ИК спектры близки между собой независимо от металла и, что самое интересное, содержат полосы, характерные для карбоната натрия [31].

РФА данных осадков показал, что их порошковые рентгенограммы в основном содержат полосы, характерные для гидрата карбоната натрия Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O [32]. В качестве примера на рис. 6 и

7 приведены порошковые рентгенограммы осадков, полученных в экспериментах с КУ-2×8-Ni-HNO<sub>3</sub>-423/24 и КУ-2×8-Fe-HNO<sub>3</sub>-423/24. При этом следует отметить, что на некоторых порошковых дифрактограммах также наблюдаются полосы, характерные для Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·2NaHCO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O и NaHCO<sub>3</sub>.



**Рис. 8.** ИК спектры КУ-2×8-Ni-HNO<sub>3</sub>-423/24 (1) и осадка, полученного после упаривания при 333 К раствора, образовавшегося после пропускания через колонку с КУ-2×8 в Ni<sup>+</sup>-форме маточного раствора, образовавшегося при растворении КУ-2×8-Ni-HNO<sub>3</sub>-423/24 в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH (2).

**Таблица 2.** Данные по озонированию растворов КУ-2×8-М-ННО<sub>3</sub>-Т/т (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH воздушным потоком, содержащим 200 мг·л<sup>-1</sup> O<sub>3</sub>, в течение 30 мин при скорости потока 0.5 л·мин<sup>-1</sup>

Образец	T, °C/t, ч	ХПК, мг O <sub>2</sub> /л		Образец	T, °C/t, ч	ХПК, мг O <sub>2</sub> /л	
		исходный	конечный			исходный	конечный
КУ-2×8-Cs	130/24	5800 ± 900	900 ± 130	КУ-2×8-Fe	130/24	3700 ± 600	1500 ± 200
	150/8	–	–		150/8	2900 ± 400	800 ± 100
	150/24	4300 ± 600	800 ± 100		150/24	3500 ± 500	–
	170/8	–	–		170/8	6200 ± 900	1000 ± 150
КУ-2×8-Ni	130/24	3400 ± 500	1100 ± 200	КУ-2×8-Nd	130/24	3800 ± 600	–
	150/8	3800 ± 600	1000 ± 100		150/8	4500 ± 600	1300 ± 200
	150/24	4600 ± 700	1100 ± 160		150/24	4000 ± 600	–
	170/8	3200 ± 500	1100 ± 170		170/8	3100 ± 500	1600 ± 200
КУ-2×8-Cu	130/24	3400 ± 500	1200 ± 200	КУ-2×8-U	130/24	3500 ± 500	–
	150/8	5100 ± 800	1300 ± 200		150/8	3150 ± 500	1300 ± 200
	150/24	3100 ± 500	900 ± 140		150/24	3000 ± 450	900 ± 100
	170/8	5500 ± 800	1150 ± 170		170/8	8000 ± 1200	1400 ± 200

Исходя из полученных ИК спектров и порошковых рентгенограмм можно было предположить, что в процессе высушивания маточных растворов в присутствии металлов происходит декарбонилирование кислот с образованием карбоната натрия в соответствии с реакцией [33]



С другой стороны, не исключено, что при высушивании на воздухе в результате реакции NaOH с CO<sub>2</sub> образовалось большое количество карбонатных соединений натрия, которые составили основную массу осадка. Данная гипотеза подтверждается тем фактом, что аналогичный ИК спектр был также получен в случае экспериментов с КУ-2×8 в Na- и H<sup>+</sup>-форме. Для удаления солевого фона маточных растворов их пропускали через колонку с КУ-2×8 в H<sup>+</sup>-форме. В результате получены растворы, не содержащие ионов натрия. Далее растворы были высушены на воздухе при 333 К, и для них были сняты ИК спектры (рис. 8). В качестве сравнения на рис. 8 одновременно приведен ИК спектр КУ-2×8-H<sup>+</sup>-ННО<sub>3</sub>-423/24. Как видно из рис. 8, оба ИК спектра содержат близкий набор полос, характерный для продуктов конверсии смолы КУ-2×8-М-ННО<sub>3</sub>-Т/т (рис. 2–4). Следует отметить, что аналогичные совпадения в ИК-спектрах наблюдалось независимо от условий эксперимента по газофазной конверсии.

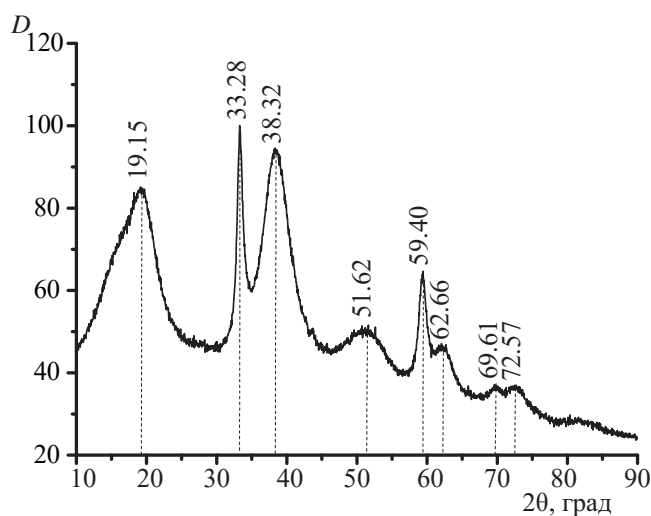
Таким образом, можно сделать вывод о том, что реакция (1) при высушивании маточного раствора не происходит.

Поскольку маточные растворы содержат органические соединения, то важной задачей является их утилизация. Для утилизации щелочных маточных растворов, содержащих различные бензойные кислоты, достаточно эффективно может быть применено озонирование [34]. Нами проведено озонирование как щелочных маточных растворов, полученных после отделения твердой фазы для систем с КУ-2×8-М-ННО<sub>3</sub>-Т/т (М = Ni, Cu, Fe, Nd, U), так и (в случае цезия) раствора, полученного в результате растворения КУ-2×8-Cs-ННО<sub>3</sub>-Т/т.

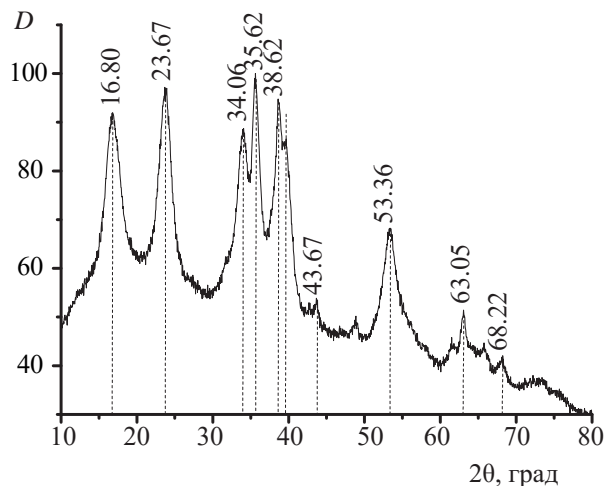
Барботирование маточных растворов, образованных при растворении в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH продуктов конверсии образцов смол, озono-кислородной смесью ([O<sub>3</sub>] = 150 мг·л<sup>-1</sup>) в течение 30 мин со скоростью 0.5 л·мин<sup>-1</sup> приводит к обесцвечиванию окрашенных растворов. Исчезновение окраски позволяет сделать вывод о том, что при озонировании происходит деструкция органических, главным образом ароматических, соединений.

Озонолиз проходит достаточно интенсивно. Это означает, что продукты конверсии смол содержат значительное количество легко окисляемых групп. Практически полное исчезновение окраски раствора через 30 мин свидетельствовало о том, что исход-





**Рис. 9.** Порошковые дифрактограммы твердой фазы, которая была отделена от маточного раствора при растворении КУ-2×8-Ni-HNO<sub>3</sub>-423/24 в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH. Штрих-дифрактограмма сравнения представлена для Ni(OH)<sub>2</sub> [35]



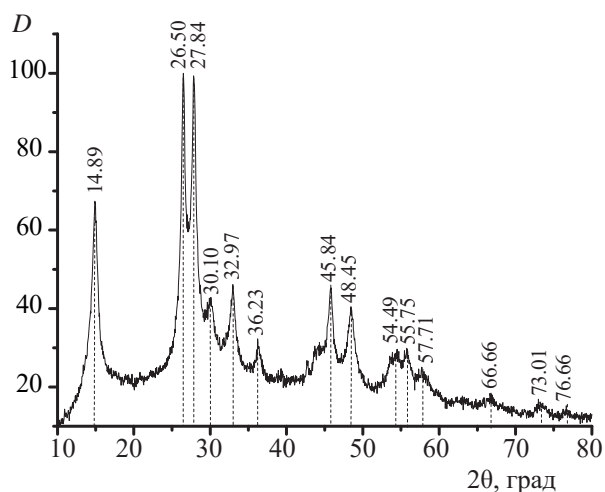
**Рис. 10.** Порошковые дифрактограммы твердой фазы, которая была отделена от маточного раствора при растворении КУ-2×8-Cu-HNO<sub>3</sub>-423/24 в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH. Штрих-дифрактограмма сравнения представлена для Cu(OH)<sub>2</sub> [36]

ные ароматические нитросоединения практически полностью окислились с образованием трудноокисляемых продуктов, для разрушения которых требуется либо более длительный период озонирования, либо более высокая концентрация O<sub>3</sub> в озono-кислородном потоке. Разложение продуктов растворения КУ-2×8-М-HNO<sub>3</sub>-T/t (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH может протекать не только до образования анионов низших органических кислот, например, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> и C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>, но и до CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Так, при добавлении кислоты к проозонированному маточному раствору наблюдается бурное газовыделение, что подтверждает образование CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> при деструкции продуктов растворения КУ-2×8-М-HNO<sub>3</sub>-T/t (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH.

Для исходных и проозонированных растворов был измерен ХПК, данные для которого приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, в результате озонирования ХПК раствора уменьшилось в 3–7 раз. Высокие остаточные значения ХПК (табл. 2) – около 1000 мг O<sub>2</sub>/л – подтверждают предположение о том, что в процессе озонирования происходит образование низших органических кислот, для разрушения которых требуется либо более длительный период

озонирования, либо более высокая концентрация O<sub>3</sub> в озono-кислородном потоке.

Помимо маточного раствора, образованного при растворении КУ-2×8-М-HNO<sub>3</sub>-423/24 (М = Ni, Cu, Fe, Nd, U) в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH, были исследованы также осадки, образующиеся в процессе растворе-



**Рис. 11.** Порошковые дифрактограммы твердой фазы, которая была отделена от маточного раствора при растворении КУ-2×8-U-HNO<sub>3</sub>-423/24 в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH. Штрих-дифрактограмма сравнения представлена для Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [37].

**Таблица 3.** Данные по распределению металлов при растворении продуктов газофазной конверсии КУ-2×8-М (М = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) в нитрирующей атмосфере

Образец	T, °C/t, ч	Содержание металла, %		Образец	T, °C/t, ч	Содержание металла, %	
		NaOH	осадок			NaOH	осадок
КУ-2×8-Cs	130/24	100	–	КУ-2×8-Fe	130/24	5.4	94.6
	150/8	100	–		150/8	15.9	84.1
	150/24	100	–		150/24	14.6	85.4
	170/8	100	–		170/8	12.9	87.1
КУ-2×8-Ni	130/24	1.0	99.0	КУ-2×8-Nd	130/24	1.6	98.4
	150/8	1.7	98.3		150/8	0.5	99.5
	150/24	1.0	99.0		150/24	0.5	99.5
	170/8	1.4	98.6		170/8	0.1	99.9
	130/24	13.2	86.8		130/24	42.4	57.6
КУ-2×8-Cu	150/8	15.4	84.6	КУ-2×8-U	150/8	26.6	73.4
	150/24	7.8	92.2		150/24	4.9	95.1
	170/8	11.9	88.1		170/8	27.1	72.9

ния. В качестве примера на рис. 9–11 приведены порошковые дифрактограммы твердой фазы, которая была отделена от маточного раствора при растворении КУ-2×8-М–HNO<sub>3</sub>–423/24 (М = Ni, Cu, U) в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH.

Анализ порошковых дифрактограмм осадков, образующихся в процессе растворения, показал, что для Ni, Cu, Fe и Nd твердая фаза представляет собой гидроксиды данных элементов. В случае U образуется диуранат натрия состава Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

В табл. 3 приведены данные по степени выделения металлов в виде твердой фазы из суспензий, полученных в процессе растворения продуктов конверсии смол в нитрирующей атмосфере.

Естественно, что в случае Cs весь цезий находится в фазе раствора. В случае Ni, Cu, Fe и Nd степень перехода в твердую фазу находится в интервале от 80 до 99%. В случае U степень перехода в твердую фазу очень сильно изменяется от эксперимента к эксперименту. Максимальная степень выделения урана в виде осадка составляет 95%, минимальная – 57%. По-видимому, высокая комплексообразующая способность урана по отношению к бензойным кислотам, образующимся в процессе конверсии, не позволяет ему количественно перейти в твердую фазу.

В заключение следует отметить, что после получения растворов или суспензий, образованных в результате растворения КУ-2×8-М–HNO<sub>3</sub>–T/t (М = Cs,

Ni, Cu, Fe, Nd, U) в 0.5 моль·л<sup>-1</sup> NaOH, возможны два направления их переработки.

Первый включает следующие стадии: 1) разделение твердой и жидкой фазы, 2) озонирование жидкой фазы, 3) концентрирование проозонированной жидкой фазы (упаривание; цементирование и т.д.). Твердая фаза направляется после отделения от раствора на захоронение (в зависимости от уровня активности – цементирование или остекловывание). К сожалению, данное направление не может быть реализовано в случае РАО, содержащих цезий.

Второе направление исключает стадию разделения фаз. Процесс начинается с озонирования суспензии или раствора (в случае цезия) с последующей иммобилизацией проозонированного раствора или суспензии.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенофазовый анализ на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы Malvern Panalytical (Нидерланды) и анализ выщелатов на содержание урана методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) на приборе Agilent 7500ce (Agilent Technologies, США) проводили в центре коллективного пользования физическими методами исследования в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978. 184 с.
2. Kamaruzaman N.S., Kessel D.S., Kim Ch.-L. // J. Nucl. Fuel Cycle Waste Technol. 2018. Vol. 16, N 1. P. 65–82. <https://doi.org/10.7733/jnfcwt.2018.16.1.65>
3. Особые радиоактивные отходы / Под ред. И.И. Линге. М.: САМ полиграфист, 2015. 240 с. ISBN 978-5-00077-364-2
4. Final Comparative Environmental Evaluation of Alternatives for Handling Low-Level Radioactive Waste Spent Ion Exchange Resins from Commercial Nuclear Power Plants: U. S. N. R. Commission Report. 2013.
5. Сорокин В.Т., Прохоров Н.А., Павлов Д.И. // Радиоактивные отходы. 2021. № 2(15). С. 39–48.
6. Савкин А.Е., Осташкина Е.Е., Павлова Г.Я., Карлина О.К. Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2016. № 3 (86). С. 40–49.
7. Wan Zh., Xu L., Wang L. // Chem. Eng. J. 2016. Vol. 284. P. 733–740. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.004>
8. Савкин А.Е., Карлина О.К. // Радиоактивные отходы. 2018. № 1 (2). С. 54–61.
9. Treatment of Spent Ion-Exchange Resins for Storage and Disposal: Tech. Report Ser. N 254. Vienna: IAEA, 1985. 103 p.
10. Смольников М.И., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Бобылев А.Е., Мокроусова О.А. // Бултеровские сообщения. 2017. Т. 49, № 3. С. 119–134. ROI: jbc-01/17-49-3-119
11. Hanaoka T., Arao Y., Kayaki Y., Kuwata S., Kubouchi M. // Polym. Degrad. Stab. 2021. Vol. 186. Article 109537. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2021.109537>
12. Ryu S., Noh K., Jang M., Kim S. // Nucl. Technol. 2021. Vol. 208, N 1. P. 154–159. <https://doi.org/10.1080/00295450.2020.1864174>
13. Palamarchuk M., Egorin A., Golikov A., Trukhin I., Bratskaya S. // J. Hazard. Mater. 2021. Vol. 416. Article 125880. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125880>
14. Huang C.-P., Tsai M.-T., Li Y.-J., Huang Y.-H., Chung T.-Y. // Prog. Nucl. Energy. 2020. Vol. 125. Article 103377. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103377>
15. Kozlova M.M., Markov V.F., Maskava L.N., Smol'nikov M.I., Savinykh S.D. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. Vol. 94, N 12. P. 2450–2458.
16. Milyutin V.V., Kharitonov O.V., Firsova L.A., Nekrasova N.N., Kozlitin E.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 325. P. 667–671. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07277-4>
17. Hanaoka T., Arao Y., Kayaki Y., Kuwata S., Kubouchi M. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2021. Vol. 9. P. 12520–12529. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c01737>
18. Feng W., Li J., Gao K., An H., Wang Y. // Prog. Nucl. Energy. 2020. Vol. 130. Article 103566. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2020.103566>
19. Андреева Е.В., Костов М.А., Наземцева Г.И., Чупрынин С.А. // Энергетические установки и технологии. 2015. Т. 1, № 1. С. 71–77.
20. Сорокин В.Т., Прохоров Н.А., Гатауллин Р.М., Бабкин А.Н., Березовский А.В., Павлов Д.И. // Радиоактивные отходы. 2022. № 2 (19). С. 25–34. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2022-2-25-34>
21. Осташкина Е.Е., Савкин А.Е., Камаева Т.С., Кузнецова Н.М. // Радиоактивные отходы. 2022. № 4 (21). С. 6–12. <https://doi.org/10.25283/2587-9707-2022-4-6-12>
22. Катионит КУ-2-8. Электронный ресурс: <https://waterhim.ru/ionoobmennyye-smoly/kationit-ku-2-8-02> (дата посещения: 20 февраля 2023 г.)
23. Kulyukhin S.A., Krasavina E.P., Gordeev A.V., Seliverstov A.F., Zakharova Yu.O., Nevolin Yu.M. // Prog. Nucl. Energy. 2022. Vol. 149. Article 104277. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2022.104277>
24. Brahler G., Slametschka R., Kanda M., Matsuzaki S. // Nucl. Environ. Safety. 2013. N 3–4. P. 62–66.
25. Selemenev V.F., Zagorodni A.A. // React. Funct. Polym. 1999. Vol. 39. P. 53–62. PII: S1381-5148(97)00173-9
26. Zagorodni A.A., Kotova D.L., Selemenev V.F. // React. Funct. Polym. 2002. Vol. 53. P. 157–171. PII: S1381-5148(02)00170-0
27. Ghosh S., Dhole K., Tripathy M.K., Kumar R., Sharma R.S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 304. P. 917–923. <https://doi.org/10.1007/s10967-014-3906-3>
28. Nakanishi K. Infrared Absorption Spectroscopy, Practical. San Francisco: Holden-Day, 1962. 233 p.

29. *Smith A.L.* Applied Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem-Solving. New York: Wiley, 1979. 336 p. ISBN: 978-0-471-04378-2
30. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2012. 55 с.
31. NIST Standard Reference Database Number 69 // Электронный ресурс: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата посещения: 20 февраля 2023 г.)
32. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-080-0845,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .
33. *Безрукова С.А.* Карбоновые кислоты и их функциональные производные. Северск: Северский технол. ин-т, 2011.
34. *Beltran F.J.* Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems. London: Lewis, 2003. 384 p. ISBN 9781566706292.
35. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-001-1047,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .
36. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-035-0505,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .
37. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-043-0347,  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

## Gas-Phase Conversion of Cation-Exchange Resin KU-2×8-M (M = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) in a Nitrating Atmosphere

S. A. Kulyukhin\*, A. V. Gordeev, A. F. Seliverstov,  
A. Yu. Kazberova, G. V. Kostikova, E. P. Krasavina, Yu. M. Nevolin

*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences  
Moscow, 119071 Russia  
\*e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru*

Received February 21, 2023; revised April 5, 2023; accepted April 7, 2023

A new approach to the destructive processing of the cation-exchange resin KU-2×8-M (M = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) based on its gas-phase treatment in a nitrating atmosphere with subsequent chemical treatment of the conversion products is considered. It is shown that exposure of KU-2×8-M samples (M = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U) in an  $\text{HNO}_3$ (vapour)–air atmosphere at temperatures of 403–443 K for 8 and 24 h followed by dissolution conversion products in  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH and ozonation of the resulting solutions allows efficient utilization of the KU-2×8-M resin (M = Cs, Ni, Cu, Fe, Nd, U).

**Keywords:** cation exchange resin, KU-2×8, gas-phase treatment, nitric acid, dissolution, ozonation.