

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ АМЕРИЦИЯ И УРАНА В ПРОЦЕССЕ ИХ СОРБЦИИ НА ТВЕРДОФАЗНОМ ЭКСТРАГЕНТЕ НА ОСНОВЕ ТОДГА

© 2020 г. А. А. Савельев^{1,2,*}, Н. В. Ключкова¹, В. И. Рачков²

¹ АО “Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии”, Москва, 115409, Россия

² Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, 115409, Россия

*e-mail: AASavelev@mephi.ru

Поступила в редакцию 20.05.2020 г.

После доработки 08.07.2020 г.

Принята к публикации 09.09.2020 г.

Целью настоящей работы является показать на основе расчета и сравнения величин коэффициентов диффузии америция-241 и урана на примере их сорбции из модельного раствора жидких радиоактивных отходов с использованием различных опытных образцов ТВЭКС ТОДГА возможность определения образца с наиболее высокими кинетическими характеристиками. Рассчитаны коэффициенты диффузии америция-241 и урана в процессе их сорбции для трех опытных образцов ТВЭКС ТОДГА. Проведена оценка зависимости скорости протекания реакции от величины коэффициентов диффузии. Основываясь на зависимости величины коэффициентов диффузии от характеристик опытных образцов ТВЭКС ТОДГА, расчетным путем определена увеличенная скорость протекания сорбции для америция-241 по сравнению с ураном. На основе расчета коэффициентов диффузии америция-241 и урана определен опытный образец ТВЭКС ТОДГА с наиболее высокими кинетическими характеристиками — № 2. Показана возможность сокращения объема и затрат при проведении экспериментов по сорбции при предварительном определении коэффициентов диффузии.

Ключевые слова: сорбция, кинетика сорбции, коэффициент диффузии, америций, жидкие радиоактивные отходы, ТОДГА

DOI: 10.1134/S2304487X20040070

Одной из задач для создания нитридного уран-плутониевого топлива является возвращение плутония и урана в ядерный топливный цикл из облученного топлива. Это топливо планируется использовать в реакторах на быстрых нейтронах с целью замыкания ядерного топливного цикла [1, 2]. Так как полученная активность облученного топлива должна быть строго нормирована [3], необходимо выделять наиболее высокоактивные дозообразующие актиноиды. Одним из таких актиноидов является америций [4]. В технологиях очистки жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности широко применяются методы сорбции и ионного обмена. Эти методы обладают высокой селективностью, что позволяет использовать их в задачах выделения заданных радионуклидов [5–7]. Необходимый высокий уровень селективности и избирательности, при экстремальных внешних условиях среды, присущ твердофазным экстрагентам, полученным с помощью лигандов [8–11]. Ранее было проведено исследование сорбции америция-241 и

урана из модельных растворов жидких радиоактивных отходов с использованием твердофазного экстрагента на основе N, N, N', N' – тетраоктилдигликольамида (ТВЭКС ТОДГА) [12]. В ходе исследования определены коэффициенты распределения америция-241 и урана на опытных образцах экстрагента и рассчитаны коэффициенты разделения пары америций-241/уран. В работе были опробованы семь опытных образцов ТВЭКС ТОДГА. Для уменьшения объема и сокращения затрат подобных исследований было решено показать возможность предварительного отбора образцов экстрагента на основе расчета и сравнения их коэффициентов диффузии в процессе сорбции. Для этого необходимо рассмотреть кинетику процесса, что предполагает определение скорости реакции. О скорости сорбции судят по кривым изменения концентрации экстрагируемого элемента из объема при контакте с экстрагентом от времени, которая зависит от величины коэффициента диффузии. Целью настоящей работы является показать на основе расчета

Таблица 1. Характеристики исследуемых образцов ТВЭКС ТОДГА

Образец	Функционал	Пористость, %	Удельная площадь зерна, м ² /г	Средний диаметр зерна, мм
1	катионит	33.8	87.0	1.0
2	катионит	57.7	11.8	1.25
3	нейтральный	54.3	83.2	0.7

и сравнения величин коэффициентов диффузии америция-241 и урана на примере их сорбции из модельного раствора жидких радиоактивных отходов с использованием различных опытных образцов ТВЭКС ТОДГА возможность определения образца с наиболее высокими кинетическими характеристиками.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование влияния величины коэффициентов диффузии на скорость протекания сорбции америция-241 и урана проводились для трех опытных образцов ТВЭКС ТОДГА из работы [12], характеристики которых представлены в табл. 1.

Поскольку сорбция является сложным и многостадийным процессом во времени, необходимо определить лимитирующую стадию, которая определяет общую скорость процесса при использовании опытных образцов ТВЭКС ТОДГА. Скорость ионного обмена определяется либо скоростью диффузии непосредственно в зерне (гелевая диффузия), либо скоростью диффузии в неподвижной пленке (пленочная диффузия). Таким образом, для определения лимитирующей стадии обмена и расчета коэффициента диффузии, необходимо уменьшить влияние одного из этих механизмов на кинетику сорбции. Поэтому, для оценки коэффициентов диффузии в кинетическом эксперименте, использовался метод ограниченного объема – обменный процесс происходит в некотором реакторе с постоянным объемом перемешиваемого раствора. Исходный раствор: 100 г/л NaNO₃, 1235 мг/л U и 0.043 мг/л Am-241, рН 3.4. Объемное соотношение раствора и ТВЭКС составляло 50:1.

Данный метод подразумевает достаточно высокую скорость переноса вещества из раствора к поверхности сорбента и отсутствие, или слабое влияние диффузионного пограничного слоя на диффузию. Для устранения внешних диффузионных ограничений, связанных с переносом сорбтива из объема раствора к поверхностной пленке жидкости, покрывающей зерно сорбента, эксперимент проводился при постоянном перемешивании раствора ($V_{\text{пост.}} \sim 200$ об/мин.) и температуре окружающей среды ($\sim 23^\circ\text{C}$). Исходя из заданных параметров эксперимента, предполагается, что концентрация америция-241 и урана во всех точках объема модельного раствора радиоактив-

ных отходов и у поверхности ТВЭКС ТОДГА постоянная.

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ

На основании выбранного метода, дающего возможность определить лимитирующую стадию процесса сорбции, рассмотрена кинетика процесса сорбции америция-241 и урана на опытных образцах ТВЭКС ТОДГА. Для расчета коэффициентов диффузии была использована модель гелевой диффузии из ограниченного объема в сферическое тело, основанная на связи динамики заполнения емкости сорбента и времени сорбции. Для расчета коэффициентов диффузии использовали уравнение [13]:

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Dn^2\pi^2 t/r_0^2), \quad (1)$$

где F – доля превращения вещества, которая является функцией параметра Dt/r_0^2 ; t – время, в течение которого достигается данная величина F ; n – число слагаемых (1, 2, 3, ...). Отношение $D\pi^2/r_0^2 = B$ константа скорости гелевой диффузии (с^{-1}); D – коэффициент гелевой диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$. Подставив B в уравнение (1), получим:

$$F(t) = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2), \quad (2)$$

где Bt – безразмерный параметр, определяющий диффузию в твердом сферическом теле радиуса r_0 . Расчет коэффициентов диффузии америция-241 и урана в зависимости от характеристик опытных образцов ТВЭКС ТОДГА проводился для экспериментальных данных кинетики сорбции америция-241 и урана [12]. Используя кинетические данные сорбции, была построена зависимость заполнения емкости экстрагента от времени для америция-241 (рис. 1) и урана (рис. 2) для всех образцов. Из построенных зависимостей следует, что время выхода на равновесие при сорбции ^{241}Am у всех исследованных образцов почти одинаковое и составляет ~ 240 мин, равновесная концентрация урана достигается в образцах $\sim$ через 1500 мин.

Линейный вид зависимости подтверждает лимитирующую стадию диффузии в фазе сорбента для обоих радионуклидов. Тангенс угла наклона

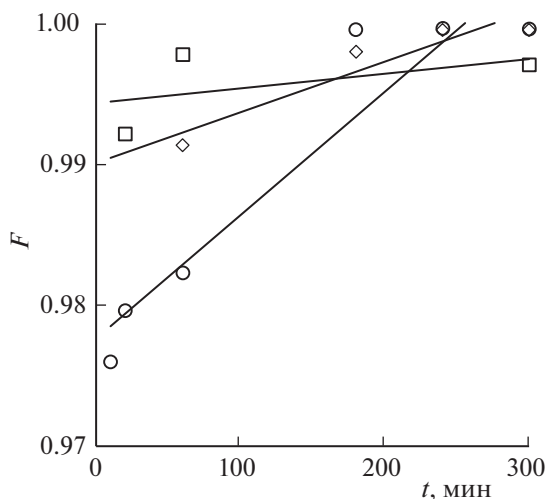


Рис. 1. Зависимость заполнения емкости экстрагента америцием-241 с образцами 1 (○), 2 (◇), 3 (□) от времени.

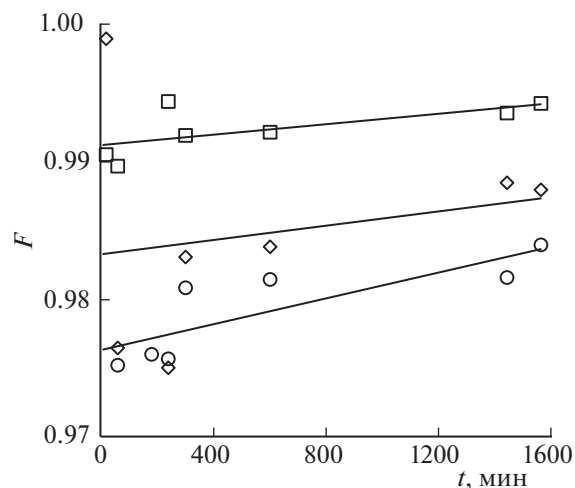


Рис. 2. Зависимость заполнения емкости экстрагента ураном с образцами 1 (○), 2 (◇), 3 (□) от времени.

этих прямых к оси абсцисс равен величине константы гелевой диффузии. Основываясь на полученных значениях константы гелевой диффузии, были рассчитаны коэффициенты диффузии для трех образцов ТВЭКС ТОДГА из модельного раствора. Результаты расчета представлены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты расчета коэффициентов диффузии америция-241 и урана для трех образцов ТВЭКС ТОДГА в процессе сорбции из модельного раствора жидких радиоактивных отходов совпадают с результатами кинетического эксперимента [12] по времени выхода на равновесие. Таким образом, механизм кинетики сорбции на ТВЭКС ТОДГА удовлетворительно описывается моделью гелевой диффузии, где определяющими скорость процесса является коэффициент диффузии обменивающихся ионов внутри опытных образцов. Коэффициенты диффузии америция-241 и урана на образцах ТВЭКС ТОДГА больше для образца № 2 с большим средним диаметром и большей пористостью экстрагента. Следует отметить, что значения коэффициента диф-

фузии для америция-241 на порядок выше, чем для урана для трех образцов ТВЭКС ТОДГА. Это согласуется с данными о более быстром заполнении емкости экстрагента америцием-241 в системе и более высокими значениями коэффициентов диффузии для него. Проанализировав результаты расчета коэффициентов диффузии для сорбции америция-241 и урана из модельного раствора жидких радиоактивных отходов с использованием опытных образцов ТВЭКС ТОДГА, был определен образец с наиболее высокой скоростью извлечения по обоим радионуклидам — № 2, что полностью согласуется с результатами кинетического эксперимента [12].

ВЫВОДЫ

Рассчитаны коэффициенты диффузии америция-241 и урана в процессе их сорбции для трех опытных образцов ТВЭКС ТОДГА. Проведена оценка зависимости скорости протекания реакции от величины коэффициентов диффузии. Основываясь на зависимости величины коэффициентов диффузии от характеристик опытных образцов ТВЭКС ТОДГА, расчетным путем определена увеличенная скорость протекания сорбции для америция-241 по сравнению с ураном. На основе расчета коэффициентов диффузии америция-241 и урана определен опытный образец ТВЭКС ТОДГА с наиболее высокими кинетическими характеристиками — № 2. Показана возможность сокращения объема и затрат при проведении экспериментов по сорбции при предварительном определении коэффициентов диффузии.

Таблица 2. Расчетные значения коэффициентов гелевой диффузии на образцах ТВЭКС ТОДГА

Образец	Коэффициент диффузии америция-241, $n \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$	Коэффициент диффузии урана, $n \times 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$
1	2.3	1.3
2	1.6	1.2
3	0.4	0.1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Адамов Е.О., Алексахин Р.М., Большов Л.А., Дедуль А.В., Орлов В.В., Першуков В.А., Рачков В.И., Толстоухов Д.А., Троянов В.М. Проект “Прорыв” — технологический фундамент для крупномасштабной ядерной энергетики. Известия Российской академии наук. Энергетика. 2015. № 1. С. 5–13.
2. Адамов Е.О., Рачков В.И. Новая технологическая платформа формирования национальной стратегии развития ядерной энергетики. Известия Российской академии наук. Энергетика. 2017. № 2. С. 3–12.
3. Иванов И.К., Чекин С.Ю., Меняйло А.Н., Максютин М.А., Туманов К.А., Кашеева П.В., Ловачев С.С., Адамов Е.О., Лопаткин А.В. Уровни радиологической защиты населения при реализации принципа радиационной эквивалентности: риск-ориентированный подход. Радиация и риск. 2018. Т. 27. № 3. С. 9–23.
<https://doi.org/10.21870/0131-3878-2018-27-3-9-23>
4. Иванов И.К., Чекин С.Ю., Меняйло А.Н., Максютин М.А., Туманов К.А., Кашеева П.В., Ловачев С.С., Адамов Е.О., Лопаткин А.В. Сравнительный анализ уровней “радиотоксичности” отдельных радионуклидов ОЯТ реакторов БРЕСТ и ВВЭР при различных временах выдержки на основе современных моделей “доза-эффект” МКРЗ. Радиация и риск. 2018. Т. 27. № 4. С. 8–27.
<https://doi.org/10.21870/0131-3878-2018-27-4-8-27>
5. Егорин А.М., Авраменко В.А. Динамика сорбции радионуклидов цезия на селективных ферроцианидных сорбентах. Распределение активности ^{137}Cs в неподвижной фазе. Радиохимия. 2012. Т. 54. № 5. С. 445–450.
6. Ерофеев В.А., Черкашина Н.И., Сулавко Д.Ю., Культенко Э.А. Изучение механизма процессов сорбции радионуклидов на ионообменных лигнинных сорбентах. Энергетические установки и технологии. 2016. Т. 2. № 2. С. 83–90.
7. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Яничева Н.Ю. и др. Сорбция радионуклидов цезия и стронция на кристаллических титаносиликатах щелочных металлов. Радиохимия. 2017. Т. 59. № 1. С. 59–62.
8. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Захарченко Е.А. Твердофазные экстрагенты для концентрирования и разделения радионуклидов. Новые возможности. Радиохимия. 2011. Т. 53. № 1. С. 34–41.
9. Ansari S.A., Pathak P.N., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. Chemistry of diglycolamides: promising extractants for actinide partitioning. Chem. Rev. 2012. V. 112. № 3. P. 1751–1772.
<https://doi.org/10.1021/cr200002f>
10. Ansari S.A., Pathak P.N., Manchanda V.K., Husain M., Prasad A.K., Paemar V.S. N, N', N' — tetraoctyl diglycolamide (TODGA): a promising extractant for actinide-partitioning from high-level waste (HLW). Solv. Extr. Ion Exch. 2005. V. 23. № 4. P. 463–479.
<https://doi.org/10.1081/SEI-200066296>
11. Sasaki Y., Tachimori S. Extraction of actinides (III), (IV), (V), (VI), and lanthanides (III) by structurally tailored diamides. Solv. Extr. Ion Exch. 2002. V. 20. № 1. P. 21–34.
<https://doi.org/10.1081/SEI-100108822>
12. Ключкова Н.В., Савельев А.А., Позднякова Н.Ю., Писаненко С.С., Ананьев А.В. Исследование сорбции америция из модельных растворов жидких радиоактивных растворов с использованием твердофазного экстрагента на основе TODGA. Атомная энергия. 2019. Т. 127. № 1. С. 35–39.
<https://doi.org/10.1007/s10512-019-00581-7>
13. Бойд Д.Е., Адамсон А.В., Майерс Л.С. Хроматография. Метод разделения ионов. М.: Мир, 1973. 375 с.

Vestnik Natsional'nogo issledovatel'skogo yadernogo universiteta “MIFI”, 2020, vol. 9, no. 4, pp. 293–297

Determination of the Diffusion Coefficients of Americium and Uranium in the Process of Their Sorption on a Solid-Phase Extractant Based on TODGA

A. A. Savelev^{a,b,#}, N. V. Klochkova^a, and V. I. Rachkov^b

^a All-Russia Research Institute of Chemical Technology, Moscow, 115409 Russia

^b National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, 115409 Russia

[#]e-mail: AASavelev@mephi.ru

Received May 20, 2020; revised July 8, 2020; accepted September 9, 2020

Abstract—It has been shown that the sample with the highest kinetic characteristics can be determined from the calculation and comparison of the values of the diffusion coefficients of americium-241 and uranium on the example of their sorption from a model solution of liquid radioactive waste using various experimental samples of solid-phase extractant based on TODGA. The diffusion coefficients of americium-241 and uranium during their sorption have been calculated for three experimental samples of solid-phase extractant based on TODGA. The dependence of the reaction rate on the diffusion coefficients has been estimated. An increased sorption rate for americium-241 in comparison with uranium has been calculated from the dependence of the diffusion coefficients on the characteristics of the experimental samples of solid-phase extractant

based on TODGA. Prototype no. 2 of solid-phase extractant based on TODGA with the highest kinetic characteristics has been determined from the calculation of the diffusion coefficients of americium-241 and uranium. The possibility of reducing the volume and costs of sorption experiments with preliminary determination of diffusion coefficients has been shown.

Keywords: sorption, sorption kinetics, diffusion coefficient, americium, liquid radioactive waste, TODGA

DOI: 10.1134/S2304487X20040070

REFERENCES

- Adamov E.O., Aleksakhin R.M., Bolshov L.A., Dedul A.V., Orlov V.V., Pershukov V.A., Rachkov V.I., Tolstoukhov D.A., Troyanov V.M. Projekt "Proryv" – tekhnologicheskii fundament dlya krupnomasshtabnoy yadernoy energetiki [The Breakthrough Project is the technological foundation for large-scale nuclear power]. *Izvestiya Rossiyskoy akademii nauk. Energetika*, 2015, no. 1, pp. 5–13 (in Russian).
- Adamov E.O., Rachkov V.I. Novaya tekhnologicheskaya platforma formirovaniya natsional'noy strategii razvitiya yadernoy energetiki [A new technological platform for the formation of a national strategy for the development of nuclear energy]. *Izvestiya Rossiyskoy akademii nauk. Energetika*, 2017, no. 2, pp. 3–12 (in Russian).
- Ivanov I.K., Chekin C.Yu., Menyailo A.N., Maksyutov M.A., Tumanov K.A., Kashcheeva P.V., Lovachev S.S., Adamov E.O., Lopatkin A.V. Urovni radiologicheskoy zashchity naseleniya pri realizatsii printsipa radiatsionnoy ekvivalentnosti: risk-oriyentirovanny podkhod [Levels of radiological protection of the population when implementing the principle of radiation equivalence: risk-based approach]. *Radiatsiya i risk*, 2018, vol. 27, no. 3, pp. 9–23 (in Russian). doi: 10.21870/0131-3878-2018-27-3-9-23
- Ivanov I.K., Chekin C.Yu., Menyailo A.N., Maksyutov M.A., Tumanov K.A., Kashcheeva P.V., Lovachev S.S., Adamov E.O., Lopatkin A.V. Sravnitel'nyy analiz urovney "radiotoksichnosti" ot del'nykh radionuklidov OYAT reaktorov BREST i VVER pri razlichnykh vremenykh vyderzhki na osnove sovremennykh modeley "doza-effekt" MKRZ [Comparative analysis of the levels of "radiotoxicity" of individual radionuclides of spent nuclear fuel from the BREST and VVER reactors at various holding times based on modern dose-effect models of the ICRP]. *Radiatsiya i risk*, 2018, vol. 27, no. 4, pp. 8–27 (in Russian). doi: 10.21870/0131-3878-2018-27-4-8-27
- Egorin A.M., Avramenko V.A. Dinamika sorbtzii radionuklidov tseziya na selektivnykh ferrotsianidnykh sorbentakh. Raspredeleniye aktivnosti ^{137}Cs v nepodvizhnoy faze. Radiokhimiya [Dynamics of sorption of cesium radionuclides on selective ferrocyanide sorbents. Distribution of ^{137}Cs activity in the stationary phase]. *Radiokhimiya*, 2012, vol. 54, no. 5, pp. 445–450 (in Russian).
- Erofeev V.A., Cherkashin N.I., Sulavko D.Yu. Kulenko E.A. Izucheniye mekhanizma protsessov sorbtzii radionuklidov na ionoobmennyykh ligninovykh sorbentakh [Study of the mechanism of sorption of radionuclides on ion-exchange lignin sorbents]. *Energeticheskkiye ustanovki i tekhnologii*, 2016, vol. 2, no. 2, pp. 83–90 (in Russian).
- Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Yanicheva N.Yu. Kallashnikova G.O., Ganicheva Y.Yu. Sorbtziya radionuklidov tseziya i strontsiya na kristallicheskiykh titanosilikatakh shchelochnykh metallov [Sorption of cesium and strontium radionuclides on crystalline alkali metal titanates]. *Radiokhimiya*, 2017, vol. 59, no. 1, pp. 59–62 (in Russian).
- Mokhodoeva O.B., Myasoedova G.V., Zakharchenko E.A. Tverdogaznyye ekstragenty dlya kontsentrirvaniya i razdeleniya radionuklidov [Solid phase extractants for the concentration and separation of radionuclides. New opportunities]. *Radiokhimiya*, 2011, vol. 53, no. 1, pp. 34–41 (in Russian).
- Ansari S.A., Pathak P.N., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. Chemistry of diglycolamides: promising extractants for actinide partitioning. *Chem. Rev.*, 2012, vol. 112, no. 3, pp. 1751–1772. doi: 10.1021/cr200002f
- Ansari S.A., Pathak P.N., Manchanda V.K., Husain M., Prasad A.K., Paemar V.S. N, N', N' – tetraoctyl diglycolamide (TODGA): a promising extractant for actinide-partitioning from high-level waste (HLW). *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2005, vol. 23, no. 4, pp. 463–479. doi: 10.1081/SEI-200066296
- Sasaki Y., Tachimori S. Extraction of actinides (III), (IV), (V), (VI), and lanthanides (III) by structurally tailored diamides. *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2002, vol. 20, no. 1, pp. 21–34. doi: 10.1081/SEI-100108822
- Klochkova N.V., Savelev A.A., Pozdnyakova N.Yu., Pisanenko S.S., Ananyev A.V. Issledovaniye sorbtzii ameritsiya iz model'nykh rastvorov zhidkikh radioaktivnykh rastvorov s ispol'zovaniyem tverdogaznogo ekstrakta na osnove TODGA [Investigation of Americium Sorption from Model Liquid Radwaste Solutions Using TODGA-Based Solid-Phase Extractant]. *Atomnaya energiya*, 2019, vol. 127, no. 1, pp. 35–39 (in Russian). doi: 10.1007/s10512-019-00581-7
- Boyd D.E., Adamson A.V., Myers L.S. *Khromatografiya. Metod razdeleniya ionov* [Chromatography. The method of separation of ions]. Moscow, Mir, 1973. 375 p.