



УДК 543.544

## Использование мелкодисперсных сульфокатионитов ТОКЕМ и Chromalite для хроматографического разделения РЗЭ и ТПЭ

Фирсова Л.А., Харитонов О.В., Козлитин Е.А.

*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Поступила в редакцию 20.12.2017 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/542>

В работе приведены результаты сравнительного изучения разделения РЗЭ с использованием сорбентов «Chromalite CGC» фирмы «Purolite» (Великобритания) и Российской компании «Токем», (г. Кемерово) методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии. Полученные результаты позволили рекомендовать данные сульфокатиониты для выделения и разделения РЗЭ и ТПЭ из растворов, полученных после переработки ОЯТ.

**Ключевые слова:** вытеснительная комплексообразовательная хроматография, радионуклиды, редкоземельные и трансплутониевые элементы, сульфокатиониты, комплексоны, разделение.

## Application of Fine Grain TOKEM and Chromalite Sulfocationites for Chromatographic Separation of REE and TPE

Firsova L.A., Kharitonov O.V., Kozlitin E.A.

*FSBIS Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences,  
Moscow*

In this paper the results of the comparative REE separation study using the method of the displacement chelating chromatography with Chromalite CGC (of Purolite Company, Great Britain) and TOKEM (TOKEM Company, Kemerovo City, Russia) sorbents were given. Holmium and neodymium separation experiments were run at the temperature of 70°C using the 2-column chromatographic setup. The 0.05 mole/L DTPA solution was used for the eluent. Holmium was used to simulate the behavior of curium and americium in macro quantities. Neodymium was chosen as a typical REE representative as its content of up to 40% in the initial mixture of fission products was the highest of all. With Chromalite CGC and TOKEM sorbent samples containing 8% of the cross-linking divinylbenzene (DVB) agent the REE concentrations in eluates were relatively high within the range of 4.5-5.5 g/L; the efficient separation and minimum mixing zone of neighbor elements were observed.

Chromalite CGC and TOKEM 304 cationites containing 4% of DVB possessed an insufficiently high capacity that was compensated by the 1.5-1.6 times higher velocity of the separation band along the column. The separation efficiency in the case is also high enough; however, no distinctive plateau on the holmium elution curve was observed. The phenomenon was associated with the fact that the less the cross-linking, the lower the ion exchange constants of Ho-Na elements with different charge, which resulted in the decreased pH of eluates and hence, the higher fraction of the betainic ions of the chelating agent. The gross change in the ion exchange constants of all exchangeable ions prevailed the displacement capabilities of the alkaline metal ion. Therefore, the heavy REE holmium ions and transplutonium ions were washed off in the elution mode characterized by the dome-shaped elution curve. The results obtained made it possible to recommend these sulfocationites for recovery and separation of REE and TPE from SNF reprocessing solutions.

**Keywords:** displacement chelating chromatography, radionuclides, rare earth and transplutonium elements, sulfocationites, chelating agents, separation

## Введение

Для разделения близких по свойствам элементов широкое распространение получили сорбционно-хроматографические методы, в частности, метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) с использованием сильнокислотных сульфокатионитов. Впервые данный метод был успешно использован для разделения и выделения индивидуальных природных редкоземельных элементов (РЗЭ) [1]. Особое значение метод ВКХ приобрел при выделении в чистом виде радиоактивных РЗЭ и трансплутониевых элементов (ТПЭ) из растворов от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [2-4].

На практике при разделении больших количеств радиоактивных РЗЭ и ТПЭ, например, при выделении Cm-244, сорбент и элюент получают дозы до  $10^7$  Грэй и начинают разрушаться. Одним из важнейших путей интенсификации хроматографических процессов является использование мелкодисперсных сорбентов и проведение процессов высокоскоростной хроматографии под давлением (ВХД), PИХ-method (Pressurized Ion Exchange Chromatographic Process) [5,6], Главное преимущество ВХД заключается в том, что при давлении в несколько десятков бар появляется возможность увеличения скорости элюирования в 4-5 раз до  $16-20 \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{см}^2$  пск (пск - поперечное сечение колонки) по сравнению с обычной ВКХ. В этом случае значительно уменьшается радиационное разрушение сорбента и элюента.

Фирма «Purolite» разработала новый класс сорбентов специально для хроматографии: «Chromalite CGC» (Chromalite CGC 200x8, Chromalite CGC 100x8, Chromalite CGC 50x8, Chromalite CGC 200x4 и др.). Российская компания «Токем», г. Кемерово выпускает монодисперсные катиониты марок «Токем 308» и «Токем 304» также предназначенные для хроматографического разделения элементов.

Целью данного исследования было сравнительное изучение разделения РЗЭ с использованием данных сорбентов.

## Эксперимент

Марки исследованных сульфокатионитов и некоторые их характеристики приведены в табл. 1.

Таблица 1. Марки исследованных сульфокатионитов

Марка катионита	Размер зерен		Емкость, мг-экв/см <sup>3</sup>	
	меш	мкм	по паспорту	эксперим.
Chromalite CGC 200x8	50-100	150-300	1.7	-
Chromalite CGC 100x8	100-200	75-150	1.9	-
Chromalite CGC 50x8	200-400	38-75	1.9	-
Chromalite CGC 200x4	50-100	150-300	1.1	-
Токем 308	60-70	220-240	2.0	1.93
Токем 304	55-60	269	1.26	1.18

Хроматографическая установка для разделения РЗЭ состояла из двух термостатированных стеклянных колонн высотой  $H_1=43$  см,  $H_2=70$  см и поперечным сечением  $S_1=S_2=0.3 \text{ см}^2$ . Общий объем колонн составлял  $32 \text{ см}^3$ . Для разделения брали эквимольную смесь РЗЭ в количествах, соответствующих емкости исследуемого сорбента, таким образом, чтобы сорбционный объем составлял  $8 \text{ см}^3$ , а число полос

для разделения  $v=V_p/V_c=3$ , где  $V_p$  – объем разделительной части колонн,  $V_c$  – объем сорбционной части колонн.

Опыты по разделению РЗЭ проводили при 70°C. В качестве удерживающих использовали  $H^+$  или  $Zn^{2+}$  -ионы. Элюент пропускали через колонку насосом марки Grundfos (Франция) со скоростью 4 см<sup>3</sup>/(мин·см<sup>2</sup>пск). Концентрации гольмия и неодима определяли спектрофотометрически. В качестве элюента использовали ДТПА – диэтилентриаминпентаацетат натрия с концентрацией 0.054 моль/дм<sup>3</sup> (20 г/дм<sup>3</sup>) pH 7.4-7.5.

В качестве имитатора макроколичеств кюрия и америция использовался гольмий [7]. А неодим был выбран объектом исследования в качестве типичного представителя РЗЭ, т.к. содержание его в исходной смеси осколочных РЗЭ максимально (до 40%).

Скорость движения фронта РЗЭ рассчитывали с помощью уравнения Вильсона:

$$v = 60 \cdot u \cdot \frac{\tilde{D}_p}{\varepsilon \cdot \tilde{D}_p + Q}, \quad (1)$$

где  $v$  - скорость движения фронта РЗЭ по колонке, см/час;  $\tilde{D}_p$  - концентрация иона-вытеснителя в элюенте, моль/дм<sup>3</sup>;  $Q$  - емкость катионита, г-экв/дм<sup>3</sup>;  $u$  - скорость подачи элюента, см<sup>3</sup>/мин·см<sup>2</sup> пск;  $\varepsilon$  - доля, приходящаяся на объем раствора между частицами смолы в колонне (обычно 0.3).

Количественной характеристикой эффективности разделения служило приведенное значение высоты, эквивалентной теоретической тарелке (ВЭТТ)  $h^*$ , которое определялось из кривой элюирования по уравнению (2), выведенному Тремийоном [8] из общей теории тарелок:

$$h^* = \left( \frac{BЭТТ}{\lg \alpha} \right) = \frac{\tilde{D}_p \cdot \Delta V}{S \cdot (Q + \varepsilon \cdot \tilde{D}_p) \lg \frac{C_A}{C_B}}, \quad (2)$$

где  $\Delta V$  – объем фильтрата, отсчитываемый от середины фронта разделяемых элементов, где  $C_A=C_B$ , см<sup>3</sup>;  $C_A, C_B$  – концентрации разделяемых элементов на кривой элюирования, соответствующие объему  $\Delta V$ , ммоль/см<sup>3</sup>;  $\alpha$  – коэффициент разделения;  $S$  – площадь поперечного сечения колонки, см<sup>2</sup>;

Результаты разделения РЗЭ на исследуемых сорбентах представлены в табл.2 и на рис.1- 5.

Таблица 2. Параметры хроматографического разделения РЗЭ на исследуемых сульфокатионитах

Марка катионита	Удерж. ион	Mr, моль/л		pH		v, см/час	h*, см
		Ho	Nd	Ho	Nd		
Chromalite CGC 200x8	H <sup>+</sup>	0.0321	0.0285	1.92	2.21	20.3	2.51
Chromalite CGC 100x8	H <sup>+</sup>	0.0327	0.0285	1.82	2.05	19.3	0.75
Chromalite CGC 50x8	H <sup>+</sup>	0.0319	0.0287	1.78	2.13	19.3	1.05
Chromalite CGC 200x4	H <sup>+</sup>	0.0326	0.0288	1.80	1.95	32.4	1.23
	Zn <sup>2+</sup>	0.0445	0.0315	1.82	2.02	32.4	3.98
Токем 308	H <sup>+</sup>	0.0329	0.0289	1.92	2.15	19.0	1.42
Токем 304	H <sup>+</sup>	0.0264	0.0307	1.91	2.15	30.6	1.31

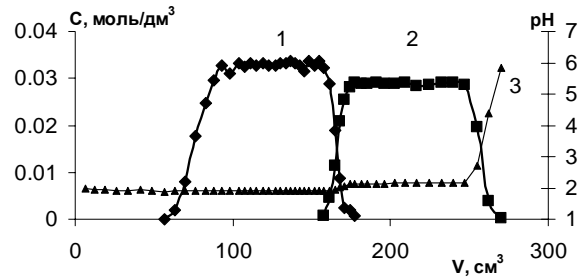


Рис. 1. Разделение РЗЭ на сульфокатионите Токем 308 в Н-форме (60-70 меш); 1- Ho, 2 - Nd, 3 – pH

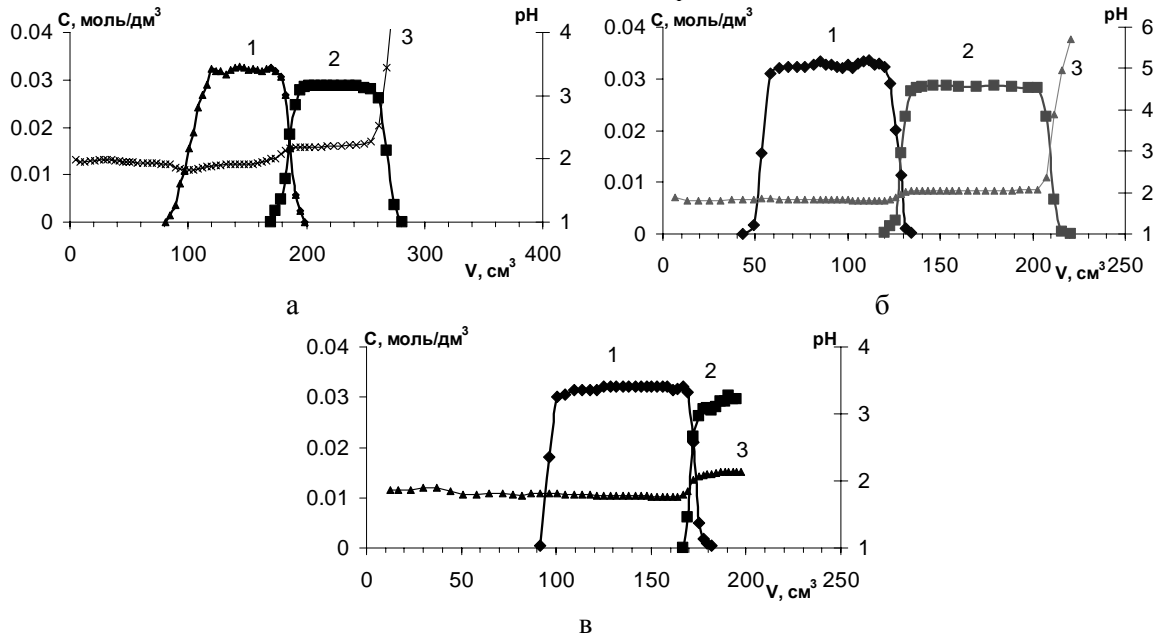


Рис. 2. Разделение РЗЭ на сульфокатионите Chromalite CGC 200x8 в Н-форме 50-100 (а), 100-200 (б), 200-400 (в) меш; 1- Ho, 2 - Nd, 3 – pH

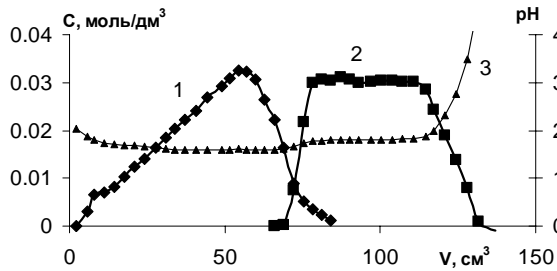


Рис. 3. Разделение РЗЭ на Chromalite CGC 200x4 в Н-форме (50-100 меш); 1- Ho, 2 - Nd, 3 – pH

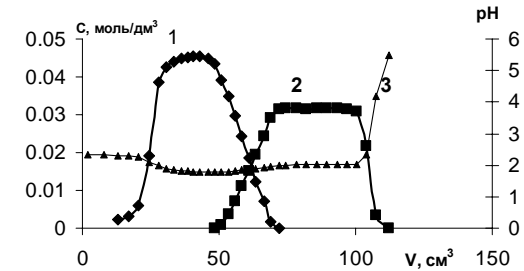


Рис. 4. Разделение РЗЭ на Chromalite CGC 200x4 в Zn<sup>2+</sup>-форме (50-100 меш); 1- Ho, 2 - Nd, 3 – pH

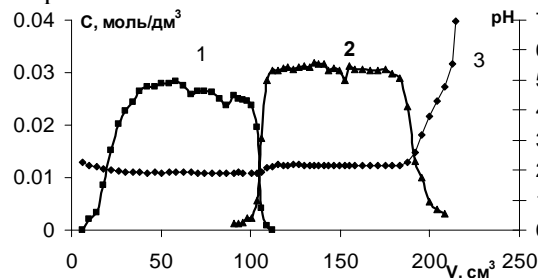


Рис. 5. Разделение РЗЭ на сульфокатионите Токем 304 в Н-форме (55-60 меш); 1- Ho, 2 - Nd, 3 – pH

## Обсуждение результатов

Из представленных данных следует, что при использовании сорбентов с 8% содержанием сшивающего агента дивинилбензола (ДВБ) наблюдаются достаточно высокие концентрации РЗЭ в элюатах от 4.5 до 5.5 г/дм<sup>3</sup>, минимальная зона смешивания и высокоэффективное разделение. Эффективность разделения возрастает с уменьшением размера зерна катионита, значение  $(ВЭТТ/l\alpha)$  при этом уменьшается от 2.5 до 1.0 см (рис.2).

Сорбенты Chromalite CGC 200x8 и монодисперсный сульфокатионит Токем-308 зернения 220 мкм могут быть рекомендованы к применению на установках для выделения таких радионуклидов как Pm-147, Am-241,243, изотопночистый Am-241, Cm-244, как аналог известных сорбентов Dowex 50x8 и КУ-2x8 [3,4, 9-11].

Сорбент Chromalite CGC 100x8 (100-200 меш) может быть рекомендован для препаративного выделения радионуклидов высокой степени химической и радиохимической чистоты, например, Gd-153 из облученных гадолиниевых и европиевых мишеней [12] и Yb-176 из лютециевой мишени [13].

Мелкодисперсный сорбент Chromalite CGC 50x8 зернения 30-70 мкм (200-400 меш) может быть рекомендован для проведения процессов ВХД, в том числе для выделения Cm и Am.

Катиониты с 4% ДВБ имеют недостаточно высокую емкость, что компенсируется возрастанием в 1.5-1.6 раза скорости движения полосы по колонке согласно формуле (1) – табл.2. При разделении РЗЭ на сульфокатионите Chromalite CGC 200x4 в H<sup>+</sup>-форме разделение достаточно эффективно, но отсутствует «плато» на кривой вымывания гольмия (рис.3). Это связано с тем, что с уменьшением степени сшивки уменьшаются константы обмена разнозарядных элементов Но-На, что приводит к уменьшению рН элюатов и, следовательно, возрастанию доли бетаиновых ионов комплексона. Совокупность изменения констант ионного обмена всех обменивающихся ионов приводит к тому, что элютивные свойства сорбированного комплексона превалируют над вытеснительными свойствами ионов щелочного металла [14]. Поэтому ионы тяжелых РЗЭ (гольмий) и ТПЭ вымываются в элютивном режиме, кривая элюирования имеет характерный колоколообразный вид. Использование смолы в Zn<sup>2+</sup>-форме приводит (рис.4) к уменьшению размытия переднего фронта гольмия, однако эффективность разделения РЗЭ при этом ухудшается:  $(ВЭТТ/l\alpha)$  увеличивается до 4 см.

Аналогичные результаты в целом получаются и для сорбента Токем 304 с 4% ДВБ, но размытие переднего фронта гольмия проявляется в меньшей степени, также отсутствует ярко выраженное «плато», а эффективность разделения в этом случае также достаточно высока ( $(ВЭТТ/l\alpha)=1.31$  см).

Сорбенты с 4 % ДВБ могут иметь ограниченное применение при разделении с использованием таких комплексонов как этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), ДТПА. При разделении на H<sup>+</sup>-форме необходимо вводить буферные добавки, повышающие рН элюатов, например лимонную кислоту, или использовать в качестве удерживающих ионы цветных металлов. Кроме того, возможно использование комплексонов, которые не образуют бетаиновых структур и поэтому не сорбируются на катионите, например нитрилотриуксусная кислота (НТА), иминодиуксусная кислота (ИДА) и др. Таким образом, данные сорбенты не могут быть рекомендованы при крупномасштабном производстве РЗЭ и ТПЭ, однако с успехом могут быть применены для препаративного разделения относительно небольших количеств элементов (от сотен мг до нескольких г), а также без всякого ограничения - для разделения РЗЭ, ТПЭ, ЩЗЭ в аналитических целях.

## Заключение

Проведенные исследования показывают, что сорбенты Chromalite с 8% ДВБ, а также Токем-308 могут быть рекомендованы для разделения смесей природных РЗЭ, выделения радионуклидов РЗЭ и ТПЭ из растворов после переработки ОЯТ, а также препаративного выделения радионуклидов высокой степени химической и радиохимической чистоты из облученных мишеней.

Сорбенты класса Chromalite с 8% ДВБ являются аналогами широко применяемых в 60-70-х годах 20 столетия в радиохимических технологиях сорбентов Dowex 50x8 с хорошо известными характеристиками по емкости, набуханию, константам ионного обмена и др..

## Список литературы

1. Spedding F.H., Powell J.E., Wheelwright E.J. // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. Vol. 76. No 2. pp. 612-613.
2. Харитонов О.В., Милютин В.В., Фирсова Л.А. и др. // *Вопросы радиационной безопасности.* 2016. № 3. С.52-60.
3. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Гелис В.М., Фирсова Л.А. // *Радиохимия.* 1998. Т. 40. № 2. С.125-127.
4. Гелис В.М., Маслова Г.Б. // *Радиохимия.* 1998. Т. 40. № 1. С. 52-54.
5. Harbour R.M., Hale W.H., Burney, Love J.T. // *Atomic Energy Review.* 1972. Vol. 10. No 3. pp.379-399.
6. Чмутов К.В., Назаров П.П., Чувелева Э.А., Харитонов О.В. // *Радиохимия.* 1977. Т. 19. № 4. С.431-435.
7. Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А. // *Радиохимия.* 1994. Т. 36. № 2. С. 167-170.
8. Трёмийон Б. Разделение на ионообменных смолах. Пер. с франц. М. Мир. 1967. 427 с.
9. Wheelwright E.J. // *Separation Science and Technology.* 1980. Vol. 15. No 4. pp. 783-798.
10. Харитонов О.В., Милютин В.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. и др. // *Вопросы радиационной безопасности.* 2016. № 3. С. 52-60.
11. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2017. Т. 17. № 2. С. 279-284.
12. Харитонов О.В., Чувелева Э.А., Фирсова Л.А., Пешков А.С.. // *Радиохимия.* 1998. Т.40. № 2. С. 140-141.
13. Фирсова Л.А., Чувелева Э.А., Гелис В.М. и др. // *Журн. физ. химии.* 2001. Т. 75. № 6. С. 1068-1071.
14. Харитонов О.В., Фирсова Л.А. // *Журн. физ. химии.* 2009. Т. 83. № 8. С. 1548-1552.

## References

1. Spedding F.H., Powell J.E., Wheelwright E.J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, Vol.76, No 2, pp.612 - 613.
2. Haritonov O.V., Miljutin V.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A. et.al., *Voprosy radiacionnoj bezopasnosti*, 2016, No 3, pp.52-60.
3. Haritonov O.V., Chuveleva Je.A., Gelis V.M., Firsova L.A., *Radiohimija*, 1998, Vol. 40, No 2, pp.125-127.
4. Gelis V.M., Maslova G.B., *Radiohimija.* 1998, Vol. 40, No 1, pp.52-54.
5. Harbour R.M., Hale W.H., Burney, Love J.T., *Atomic Energy Review*, 1972, Vol. 10, No 3, pp. 379-399.
6. Chmutov K.V, Nazarov P.P., Chuveleva Je.A., Haritonov O.V., *Radiohimija*, 1977, Vol. 19, No 4. pp. 431-435.
7. Chuveleva Je.A., Haritonov O.V., Firsova L.A., *Radiohimija*, 1994, Vol. 36, No 2, pp. 167-170.
8. Tremijon B. Razdelenie na ionoobmennyy smolah, Per. s franc., M., Mir, 1967, 427 p.
9. Wheelwright E.J., *Separation Science and Technology*, 1980, Vol. 15, No 4, pp. 783-798.
10. Haritonov O.V., Miljutin V.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A. et.al., *Voprosy radiacionnoj bezopasnosti*, 2016, No 3, pp.52-60.

11. Haritonov O.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2017, Vol. 17, No 2, pp.279-284.

12. Kharitonov O.V., Chuveleva E.A., Firsova L.A., Peshkov A.S., *Radiohimija*, 1998, Vol.40, No 2. pp.140-141.

13. Firsova L.A., Chuveleva E.A., Gelis V.M., Barabanov I.R., Gurentsov V.I., Kornoukhov

V.N., Yanovich E.A., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2001, Vol. 75, No 6, pp. 961-964.

14. Kharitonov O.V., Firsova L.A., *Russian Journal of Physical Chemistry A.*, 2009, Vol. 83, No 8, pp. 1380-1383.

**Фирсова Любовь Александровна** - к.х.н., ст. научн. сотр. ФГБУ Института физической химии и электрохимии им.А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва, тел. 8(499)7430177

**Харитонов Олег Викторович** - д.х.н., вед. научн. сотр. ФГБУ Института физической химии и электрохимии им.А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва

**Козлитин Евгений Анатольевич** - ст.научн. сотр. ФГБУ Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва

**Firsova Liubov A.** - Senior Researcher, Federal State Budget Science Institution Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow, Russia

**Kharitonov Oleg V.** - Leading Researcher Federal State Budget Science Institution Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow

**Kozlitin Evgeny A.** - Senior Researcher Federal State Budget Science Institution Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences (IPCE RAS), Moscow