



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2012100466/07, 10.01.2012**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
10.01.2012

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: **10.01.2012**(45) Опубликовано: **10.08.2012** Бюл. № 22(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: **EP 0135276 A1, 27.03.1985.**

**АМПЕЛОГОВА Н.И. и др. Дезактивация в
ядерной энергетике. - М.: Энергоатомиздат,
1982, с.198-200, 206. RU 2381580 C1,
10.02.2010. EP 0527416 A2, 17.02.1993.
EP 0135276 A1, 27.03.1985.**

Адрес для переписки:

**188540, Ленинградская обл., г. Сосновый
Бор, ФГУП "НИТИ им. А.П. Александрова"**

(72) Автор(ы):

**Москвин Леонид Николаевич (RU),
Кривобоков Виктор Васильевич (RU)**

(73) Патентообладатель(и):

**Федеральное государственное унитарное
предприятие "Научно-исследовательский
технологический институт имени А.П.
Александрова" (RU)**

**(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ
РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЙ АГЕНТ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к атомной энергетике. Способ удаления переходных металлов и радионуклидов из растворов, содержащих комплексообразующий агент, включающий циркуляцию очищаемого раствора через анионит, предварительно переведенный в форму комплексообразующего агента, с одновременной регенерацией этого агента и его последующим возвратом в основной объем очищаемого раствора при поддержании оптимальных диапазонов величин рН и температуры очищаемого раствора. В качестве комплексообразующего агента используют гидроксиэтилендифосфоновую кислоту. Определяют объемные коэффициенты распределения микропримесей ионов переходных металлов и радионуклидов между очищаемым раствором и анионитом в форме комплексообразующего агента и зависимости объемных коэффициентов распределения от

равновесных величин рН очищаемых растворов, при этом оптимальный диапазон величин рН растворов определяют из зависимостей объемных коэффициентов распределения ионов металлов и радионуклидов на анионите в форме комплексообразующего агента от равновесных величин рН очищаемых растворов и поддерживают в процессе очистки в диапазоне, соответствующем максимальным значениям объемных коэффициентов распределения микропримесей ионов переходных металлов и радионуклидов между очищаемым раствором и анионитом, а температуру раствора на анионите выдерживают в верхних пределах, соответствующих паспортным данным анионита по термостойкости. Изобретение позволяет повысить эффективность сорбции, увеличить емкость сорбентов в форме комплексообразующих агентов по металлам. 2 з.п. ф-лы, 10 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2012100466/07, 10.01.2012**(24) Effective date for property rights:
10.01.2012

Priority:

(22) Date of filing: **10.01.2012**(45) Date of publication: **10.08.2012 Bull. 22**

Mail address:

**188540, Leningradskaja obl., g. Sosnovyj Bor,
FGUP "NITI im. A.P. Aleksandrova"**

(72) Inventor(s):

**Moskvin Leonid Nikolaevich (RU),
Krivobokov Viktor Vasil'evich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe
predpriyatje "Nauchno-issledovatel'skij
tehnologicheskij institut imeni A.P.
Aleksandrova" (RU)**(54) **METHOD FOR REMOVING TRANSITION METALS AND RADIONUCLIDES FROM SOLUTIONS
CONTAINING COMPLEXING AGENT**

(57) Abstract:

FIELD: power industry.

SUBSTANCE: method for removing transition metals and radionuclides from solutions containing complexing agent including circulation of cleaned solution through anionite, converted to shape of complexing agent, with simultaneous recovery of that agent and with its further return to the main volume of cleaned solution at maintaining optimum ranges of pH and temperature values of cleaned solution. Hydroxyethylidenediphosphonic acid is used as complexing agent. Volume distribution coefficients of trace contaminants of ions of transition metals and radionuclides between cleaned solution and anionite in the form of complexing agent and dependences of volume distribution coefficients on equilibrium pH values of cleaned solutions are

determined; at that, optimum ranges of pH values of solutions are determined from dependences of volume distribution coefficients of ions of metals and radionuclides on anionite in the form of complexing agent on equilibrium pH values of cleaned solutions and maintained during cleaning in the range corresponding to maximum values of volume distribution coefficients of trace contaminants of ions of transition metals and radionuclides between cleaned solution and anionite, and temperature of solution on anionite is maintained in upper limits corresponding to rated values of anionite as to thermal stability.

EFFECT: invention allows improving sorption efficiency, enlarging the capacity of sorbents in the form of complexing agents as to metals.

3 cl, 10 tbl

Изобретение относится к атомной и тепловой энергетике, а именно к сорбционной очистке растворов, содержащих комплексобразующий агент, от переходных металлов и радиоактивных элементов. Изобретение может быть использовано в практике химической дезактивации и отмывки оборудования и контуров ядерных энергетических установок (ЯЭУ), для очистки жидких радиоактивных отходов.

Эксплуатация ЯЭУ сопровождается накоплением на внутренних поверхностях первых контуров радиоактивных загрязнений (РЗ). Это приводит к росту мощности доз гамма-излучения от оборудования, осложняет проведение планово-предупредительных работ. Формирование радиационной обстановки обуславливается процессами адсорбции, сорбции и соосаждения радионуклидов, образующихся в теплоносителе, на коррозионных отложениях первого контура. В состав радионуклидов входят продукты нейтронной активации элементов конструкционных материалов (КМ) контура и продукты деления (ПД) урана, которые поступают в теплоноситель с поверхностей и из оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) активной зоны (АЗ) реактора. Среди мероприятий, направленных на нормализацию радиационной обстановки, улучшение условий поддержания водно-химических режимов контуров, выделяют дезактивацию, целью которой является удаление РЗ

/Технологии обеспечения радиационной безопасности на объектах с ЯЭУ: Монография / Под общ. ред. В.А.Василенко. - СПб.: ООО «НИЦ «Моринтекс», 2010 г., стр.153-154, 122-129/.

Накопление отложений связано с процессами коррозии КМ. Наиболее широко в ядерной энергетике используются аустенитные и перлитные стали. Кроме железа, в состав сталей входят хром (Cr), никель (Ni), кобальт (Co), марганец (Mn), молибден (Mo), титан (Ti), ниобий (Nb) и др. Содержание металлов в сталях различно. Продукты коррозии (ПК) представляют собой смешанные оксиды переходных металлов (ПМ), которые примерно на 98% откладываются на поверхностях контура и ТВЭЛ-ов АЗ. В основном в состав оксидов входят магнетит (Fe_3O_4), магемит ($\gamma-Fe_2O_3$), гематит ($\alpha-Fe_2O_3$). Оксиды могут отвечать шпинельным структурам, например: $FeO \cdot Cr_2O_3$; $NiO \cdot Cr_2O_3$; $FeO \cdot \alpha-Fe_2O_3$; $CoO \cdot Fe_2O_3$ и др. Количественно состав оксидов определяется железом и никелем /Н.И.Ампелогова, Ю.М.Симановский, А.А.Трапезников. Дезактивация в ядерной энергетике. - М.: Энергоиздат, 1982 г., стр.38, 76-78/.

Образующиеся радионуклиды включаются в структуру оксидов в виде катионов: $^{60}Co^{2+}$, $^{58}Co^{2+}$, $^{59}Fe^{2+}$, $^{59}Fe^{3+}$, $^{51}Cr^{3+}$, $^{54}Mn^{2+}$, $^{65}Zn^{2+}$ и др. Основной вклад в дозы облучения вносят долгоживущие нуклиды: ^{60}Co , ^{58}Co , ^{54}Mn , ^{65}Zn /Пик М., Сегал М. Химическая дезактивация водо-водяных реакторов в Великобритании. - Атомная техника за рубежом. 1984 г., №12, стр.26-27/.

Наибольшие эффекты по снижению уровней мощности доз ионизирующих излучений от оборудования ЯЭУ достигаются при использовании процессов химической дезактивации, когда РЗ удаляют с поверхностей путем растворения отложений ПК, для чего используют растворы минеральных, органических, комплексобразующих кислот (комплексонов) и их солей. Эффективность химического воздействия на оксиды повышают введением в кислотные растворы восстановительных или окислительных агентов. Среди характеристик растворов выделяют железоемкость или максимальную концентрацию железа, удерживаемого в растворах, так как железо определяет состав ПК, а также стабильность или устойчивость соединений катионов металлов (Me) с анионами или лигандами (L) кислот. Устойчивость соединений MeL в растворах характеризуют величинами констант нестойкости (pK), определяемыми как отрицательные десятичные

логарифмы отношения произведения концентраций ионов металлов [Me] и лигандов [L] к концентрации образующихся в растворах соединений [MeL].

$$pK = -\lg([Me] \cdot [L]) / [MeL] \quad (1)$$

Чем больше величина pK, тем стабильнее в растворе соединение MeL.

Многолетними исследованиями, направленными на поиск растворов реагентов, обладающих большей железоемкостью и устойчивостью соединений MeL, показаны преимущества использования растворов комплексонов. Анионы комплексообразующих агентов образуют более устойчивые соединения с катионами ПМ по сравнению с анионами минеральных (азотная, фосфорная) и органических (уксусная, щавелевая, лимонная) кислот. Разница в устойчивости достигает 10-15 порядков /Н.И.Ампелогова, Ю.М.Симановский, А.А.Трапезников. Дезактивация в ядерной энергетике. - М.: Энергоиздат, 1982 г., стр.123-130, табл.9.5 стр.126/.

Наибольшее применение при растворении оксидов ПК нашли моноаминные и полиаминные комплексоны алифатического ряда с карбоксильными группами, в первую очередь, этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) и растворы на ее основе. Устойчивость соединений катионов металлов с комплексонами (комплексонатов металлов), формы комплексонатов зависят от величин pH растворов, наличия в растворах других реагентов и т.д. /Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: «Химия», 1988 г., стр.99-105, 456-458/.

Независимо от состава растворов технологии химической дезактивации включают: ввод растворов реагентов в первый контур; обеспечение их циркуляции, химических, теплофизических параметров процессов растворения ПК и РЗ; вывод отработанных растворов; доведение качества воды в контуре до нормируемых показателей чистоты. «Подводным» камнем дезактиваций является их завершающий этап. Решение, повсеместно используемое в технологиях, заключается в дренаже отработанных растворов. При этом их циркуляцию прекращают. Дренажи занимают значительное время, за которое взвеси ПК с радионуклидами осаждаются в отдельных участках, особенно тупиковых. Последующие заполнения контуров ЯЭУ водой высокой чистоты (ВВЧ) для разбавления остатков растворов, возобновление циркуляции для их перемешивания, повторение дренажей с целью доведения качества воды до норм чистоты, не могут обеспечить эффективное удаление осевших взвесей /В.М.Седов, А.Ф.Нечаев, В.А.Доильницын, П.Г.Крутиков. Химическая технология теплоносителей ядерных энергетических установок. - М.: Энергоатомиздат, 1985 г., стр.264-266/. Это приводит к ухудшению результатов по снижению уровней РЗ. Массоперенос взвесей ПК по контуру при выводе ЯЭУ на мощность после дезактивации может приводить к снижению расхода теплоносителя в реакторе и, как следствие, к температурным аномалиям в АЗ /Н.И.Ампелогова, Ю.М.Симановский, А.А.Трапезников. Дезактивация в ядерной энергетике. - М.: Энергоиздат, 1982 г., стр.198-199/.

Недостатком технологий, в которых растворы дренируют, также является образование больших объемов высокоактивных жидких радиоактивных отходов (ЖРО). Они подлежат сбору, далее переработке с целью очистки от РЗ, локализации радионуклидов в формах, пригодных для хранения в виде твердых радиоактивных отходов (ТРО). Так как все этапы переработки требуют значительных затрат, уменьшение объемов ЖРО признано одним из приоритетных направлений совершенствования технологий дезактивации ЯЭУ /Decontamination of Nuclear Facilities to Permit Operation, Inspection, Maintenance, Modification or Plant Decommissioning. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1985. Technical Reports Series, No. 249, page 41-

43/.

Неоднократно отмечалось, что снижение объемов ЖРО при дезактивациях ЯЭУ возможно при очистке растворов от реагентов, металлов и радионуклидов на ионообменных фильтрах. Реализация такого подхода требует учета, как свойств
 5 реагентов, так и особенностей растворения ПК. Если подобрать и обосновать формы ионитов, позволяющие эффективно удалять ПМ и радионуклиды в процессе растворения ПК, то объемы сбросов ЖРО и их объемная активность могут быть значительно снижены /J.A.AYRES. DECONTAMINATION OF NUCLEAR REACTORS and
 10 EQUIPMENT. THE RONALD PRESS COMPANY. NEW YORK, 1970, page 568-571/.

Подбор загрузки фильтров для решения таких задач зависит от технологий дезактивации ЯЭУ, регламентирующих требования, которые обосновывают в лабораторных, а затем уточняют в промышленных условиях. В первую очередь, к ним
 15 относятся составы (рецептуры) растворов, которые должны эффективно растворять ПК при допустимых коррозионных потерях КМ. Важны концентрации реагентов, величины рН растворов, их допускаемые диапазоны. Они же влияют на сорбционные процессы. В отечественной практике для очистки водных теплоносителей используют ионообменные смолы ядерного класса: сильнокислотный катионит КУ-2-8 чС;
 20 сильноосновный анионит АВ-17-8 чС. Аналогами данных гелевых ионитов являются катионит «АМБЕРЛАЙТ-IRN77», анионит «АМБЕРЛАЙТ-IRN78» /В.М.Седов, А.Ф.Нечаев, В.А.Доильницын, П.Г.Крутиков. Химическая технология теплоносителей ядерных энергетических установок. - М.: Энергоатомиздат, 1985 г., стр.132-133/.

Учитывая большое разнообразие химических рецептур, форм соединений MeL в
 25 растворах, однозначных решений по выбору загрузок фильтров, ионитов и их форм, применимых для всех технологий, на сегодняшний день нет. Даже для одних и тех же растворов рекомендуемые загрузки часто значительно различаются. Известны примеры использования и исследования процессов сорбционного удаления ПМ из
 30 растворов и теплоносителей.

Так, для снижения объемов ЖРО, очистки теплоносителей до норм сорбционные методы используют в конце дезактивации ЯЭУ. Выведение ПМ и шлама проводят на механических и ионообменных фильтрах, либо только ионообменных, после дренажей и снижения
 35 содержания солей в контуре до 1 г/л и менее /В.М.Седов, А.Ф.Нечаев, В.А.Доильницын, П.Г.Крутиков. Химическая технология теплоносителей ядерных энергетических установок. - М.: Энергоатомиздат, 1985 г., стр.267/. Это позволяет снизить объем ЖРО, но не является кардинальным решением проблем, связанных с проведением дренажей.

При дезактивации корзины транспортировки сборок ТВЭЛ растворами минеральных кислот $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ с концентрациями 0,5-1,0 и 0,05% вес. для удаления металлов (Fe, Cr) и радионуклидов из растворов используют сильнокислотный катионит в H^+ -форме. Очистку растворов совмещают с растворением РЗ /AAMIR HUSAIN. A process for
 40 decontaminating stainless steels to release limits. - Nuclear technology, vol.85, apr. 1989, page 66-73/.

Из растворов органической щавелевой кислоты ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$), широко применяемой при дезактивации контуров ЯЭУ, ^{60}Co , никель и одно-, двухвалентные катионы других радионуклидов эффективно сорбируются катионитом КУ-2 в H^+ -форме. В то же время
 50 трехвалентные катионы железа и хрома в основном сорбируются на анионите АВ-17 /Н.И.Ампелогова, Ю.М.Симановский, А.А.Трапезников. Дезактивация в ядерной энергетике. - М.: Энергоиздат, 1982 г., стр.198-200, 206/.

Для очистки растворов, содержащих комплексообразующий агент, полученных при

5 дезактивации реакторной петли в ИАЭ им. И.В.Курчатова, использовали отдельные
слои сульфогля и иониты: КУ-2 в H^+ -форме, АВ-17 в OH^- -форме. Дезактивацию
проводили раствором ЭДТА и лимонной кислоты с концентрациями агентов 2 и 1 г/л
при начальной величине рН раствора 3,0. Показано, что сорбция железа из растворов
происходит в основном на катионите и в меньшей мере на анионите /Т.Х.Маргулова.
Применение комплексонов в теплоэнергетике. - М.: Энергоатомиздат, 1986 г., стр.241/.

10 Известны результаты исследований сорбции железа из конденсата в присутствии
Трилона Б (двухзамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты) на
анионите АВ-17-8 чС. Емкость анионита по комплексононату железа была оценена
величиной 4,8 г/л, а по ЭДТА - от 100 до 120 г/л /Т.Х.Маргулова. Применение
комплексонов в теплоэнергетике. - М.: Энергоатомиздат, 1986 г., стр.229-230/.

15 Широкое применение получил «CAN-DECON» процесс дезактивации контуров,
разработанный для ЯЭУ с тяжеловодным теплоносителем, включающий сорбционную
очистку растворов, содержащих этилендиаминтетрауксусную, лимонную и щавелевую
кислоты. Суммарная концентрация кислот отвечает 1-2 г/л. При дезактивации
растворы очищают на ионитах для регенерации реагентов. Загрузка фильтров
включает катионит (90%) и анионит (10%) /Alexander P.Murray. Modeling nuclear
20 decontamination processes. - Nuclear Technology, vol.77, may 1987, page 197/.

На практике было выявлено, что ЭДТА, образующая с ПМ, в том числе Fe^{3+} ,
прочные комплексы, неохотно отдает их катиониту, что приводит к росту
концентрации железа в растворе. При этом величина рН раствора возрастает, что
ухудшает условия связывания Fe^{3+} в комплекс с ЭДТА, так как для этого процесса
25 оптимальна кислая среда /Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. Комплексоны и
комплексононаты металлов. М.: «Химия», 1988 г., стр.457-458/. Это вызывает
необходимость дозирования в контур дополнительного количества ЭДТА, что не
исключает осаждения комплексона, плохо растворимого в воде, в тупиковых участках
30 и осложняет заключительную очистку теплоносителя.

На устранение данных проблем направлен способ удаления ПМ из растворов,
содержащих комплексобразующий агент, имеющий константу равновесия с
ионами Fe^{3+} выше 10^{22} (или константу нестойкости более 22), заключающийся в том,
35 что используют анионообменную смолу с этим комплексобразующим агентом или
его солью и производят циркуляцию очищаемого раствора через такую
анионообменную смолу /ЕР №0135276. Способ удаления переходных металлов из
растворов, содержащих комплексобразующий агент. Westinghouse Electric Corporation,
1983 г., пункт 1 формулы/. Данный способ является наиболее близким к заявляемому и
40 принят за прототип.

В способе используют анионит, переведенный в форму комплексобразующего
агента, которым является этилендиаминтетрауксусная кислота или соль щелочного
металла кислоты (пункт 2 формулы). Требования к типу ионообменной смолы не
45 предъявляются. В описании способа указывается, что для использования способа
пригодна любая анионообменная смола. Анионит переводится в форму
комплексобразующего агента путем пропускания через него раствора соли ЭДТА до
тех пор, пока рН вытекающего раствора не будет меньше 6,0 (пункт 3 формулы).
Переходным металлом, удаляемым на таком анионите, является ион трехвалентного
50 железа (пункт 4 формулы). Температура раствора поддерживается в диапазоне от 40
до $100^{\circ}C$ (пункт 5 формулы). Нижний предел температуры обоснован плохой
растворимостью ЭДТА. Его нарушение может привести к выпадению комплексона из
раствора на поверхностях контура, что нежелательно. Раствор ЭДТА также содержит

лимонную и щавелевую кислоту (пункт 6 формулы). Величина рН очищаемых растворов, как указано в описании способа, не имеет существенного значения. Отмечено, что обычно она соответствует диапазону от 2 до 2,5 для большинства дезактивирующих растворов, что обусловлено кислотностью реагентов.

5 Недостатки способа-прототипа заключаются в следующем.

1. Анионообменная смола, переведенная в форму этилендиаминатетрауксусной кислоты (пункты 2 и 3 формулы), позволяет удалять из растворов только ионы Fe^{3+} (пункт 1 и 4 формулы), но не позволяет выводить ионы Fe^{2+} из восстановительных растворов.

10 Ранее было обнаружено, что сорбция ионов Fe^{2+} на анионитах в ЭДТА-форме невозможна, так как сопровождается выделениями газов и разрывом столба сорбента. Это связывают с увеличением восстановительной способности ионов Fe^{2+} в фазе такой формы анионита, что приводит к разложению воды /В.М.Седов, А.Ф.Нечаев, В.А.Доильницын, П.Г.Крутиков. Химическая технология теплоносителей ядерных энергетических установок. - М.: Энергоатомиздат, 1985 г., стр.258/.

15 В то же время использование восстановительных потенциалов ионов металлов в низкой степени окисления положено в основу целого ряда современных «низкоконцентрационных» процессов дезактивации контуров ЯЭУ. Их принятая по классификации МАГАТЭ аббревиатура - «ЛОМИ» (low oxidation metal ion). Технологии разработаны в Великобритании и широко используются с 80-х годов прошлого столетия. Основными реагентами растворов являются комплексообразующий агент и ион металла в низкой степени окисления, используемый как восстановитель, 25 повышающий эффективность растворения ПК. Используют двухвалентные ионы ванадия, хрома, железа /Пик М., Сегал М. Химическая дезактивация водо-водяных реакторов в Великобритании. - Атомная техника за рубежом. 1984 г., №12, стр.30-31/. Соответственно, эффективное сорбционное выведение ионов металлов в низкой 30 степени окисления, в том числе Fe^{2+} , из растворов комплексообразующих агентов, является одной из актуальных задач, связанных с совершенствованием технологий дезактивации, не решаемых прототипом.

2. Вторым недостатком прототипа является ограничение, связанное с 35 величинами рК комплексов с ПМ. Способ применим для удаления ионов металлов, константа нестойкости которых с комплексообразующим агентом выше 22 (пункт 1 формулы).

40 Из данных по константам нестойкости /Н.И.Ампелогова, Ю.М.Симановский, А.А.Трапезников. Дезактивация в ядерной энергетике. - М.: Энергоиздат, 1982 г., стр.123-130, табл.9.5 стр.126/ следует, что анионит в ЭДТА-форме не будет эффективно сорбировать ионы Co^{2+} , Ni^{2+} , величины рК которых с ЭДТА определены значениями 16,31 и 18,62, что ниже 22. При этом установлено, что радионуклиды ^{60}Co , ^{58}Co в значительной степени определяют активность отложений ПК и, следовательно, 45 растворов при дезактивации, а никель является одним из элементов, определяющем состав рыхлых ПК в контурах /Пик М., Сегал М. Химическая дезактивация водо-водяных реакторов в Великобритании. - Атомная техника за рубежом. 1984 г., №12, стр.26-27/.

50 Само определение констант нестойкости комплексов металлов является отдельной и сложной задачей. Величины рК зависят от многих факторов, в том числе состава растворов, величин рН. На устойчивость комплексов влияет присутствие в растворах лигандов-«гостей», сопутствующих основному лиганду-«хозяину» (в прототипе -

ЭДТА). В качестве «гостей» используют лимонную, винную и другие кислоты. В результате, величины констант нестойкости комплексонов металлов, полученные разными исследователями, значительно отличаются друг от друга. Так, известные значения pK для этилендиаминтетраацетата Cr^{3+} , а именно 23,0 и 12,8, отличаются на 10 порядков (10^{10}) /Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: «Химия», 1988 г., стр.100-101, 104/.

3. К недостаткам прототипа относится низкая технологичность подготовки анионита для сорбции ПМ. Для перевода смолы в форму ЭДТА рекомендовано пропускание через нее двухзамещенной натриевой соли ЭДТА - Трилона Б (пункт 3 формулы). Это вызвано низкой растворимостью ЭДТА в воде. При 20°C она равна 283 мг/л, а при температурах от 60 до 70°C составляет от 1,2 до 2,0 г/л /Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: «Химия», 1988 г., стр.122-123/. Емкость, например, анионита АВ-17 - 8 чС по ЭДТА составляет от 100 до 120 г/л /Т.Х.Маргулова. Применение комплексонов в теплоэнергетике. - М.: Энергоатомиздат, 1986 г., стр.229-230/. Учитывая емкость ионита и растворимость ЭДТА, для приготовления 1 л смолы при 20°C через нее необходимо пропустить не менее 430 л раствора комплексона. Использование двухзамещенной натриевой соли ЭДТА (Трилона Б), растворимость которой выше и составляет 108 г/л при 20°C, незначительно улучшает процесс подготовки, что следует из примера 1 прототипа. В то же время для очистки растворов при дезактивациях ЯЭУ на 1 м³ объема контура необходимо 30-40 литров ионитов /Пик М., Сегал М. Химическая дезактивация водо-водяных реакторов в Великобритании. - Атомная техника за рубежом. 1984 г., №12, стр.33/. Объемы контуров промышленных ЯЭУ составляют от сотен до тысяч кубометров. Учитывая низкую технологичность подготовки анионита в ЭДТА-форме, приготовление необходимых количеств анионита требует наличия специальных технологических систем и значительного времени.

4. Еще одним недостатком прототипа является нестабильность регенерации комплексообразующего агента в очищаемом растворе в процессе удаления ионов ПМ.

При пропускании через анионит в ЭДТА-форме раствора, содержащего ионы Fe^{3+} , щавелевую, лимонную и этилендиаминтетрауксусную кислоты, концентрации кислот, их соотношения в растворе после фильтра постоянно меняются. На анионите сорбируется щавелевая кислота и частично лимонная, а ЭДТА смывается (пример 3 прототипа). Таким образом, в растворе после фильтра, предназначенном для следующих актов растворения ПК и РЗ, соотношение концентраций лигандов «гостей» и «хозяина» меняется и нестабильно, что влияет на устойчивость комплексов ПМ с ЭДТА и условия растворения ПК /Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. Комплексоны и комплексоны металлов. М.: «Химия», 1988 г., стр.100-101, 104/.

Задачей настоящего изобретения является создание способа удаления переходных металлов и радионуклидов из растворов, содержащих комплексообразующий агент, на ионитах позволяющего:

- повысить эффективность сорбции переходных металлов и радионуклидов из растворов, содержащих комплексообразующие агенты;
- расширить ряд ионов переходных металлов и радионуклидов, которые можно удалять из растворов, содержащих различные комплексообразующие агенты, на ионообменных смолах в процессе дезактивации контуров ЯЭУ;
- обеспечить возможность эффективного удаления ионов переходных металлов и радионуклидов из растворов комплексообразующих агентов, дополнительно

содержащих восстановительные агенты;

- расширить диапазон рН растворов, отвечающий условиям эффективного удаления ПМ и радионуклидов из растворов, содержащих комплексообразующие агенты;
- увеличить емкость формы анионита по основному, исчерпывающему емкость ионита сорбату, соответственно, повысить эффективность регенерации комплексообразующих агентов в растворах в процессе их очистки от переходных металлов и радионуклидов при дезактивациях.

Для решения поставленной задачи и достижения указанных технических результатов в способе удаления переходных металлов из растворов, содержащих комплексообразующий агент, включающем циркуляцию очищаемого раствора через анионит, предварительно переведенный в форму комплексообразующего агента, с одновременной регенерацией этого агента и его последующим возвратом в основной объем очищаемого раствора при поддержании оптимальных диапазонов величин рН и температуры очищаемого раствора, предлагается:

- в качестве комплексообразующего агента для модификации анионита использовать один из комплексонов с фосфоновыми группами - алкилдифосфоновый комплексон, а именно гидроксиэтилидендифосфоновую кислоту (ОЭДФ);
- определять объемные коэффициенты распределения микропримесей ионов переходных металлов и радионуклидов между очищаемым раствором и анионитом в форме комплексообразующего агента и зависимости объемных коэффициентов распределения от равновесных величин рН очищаемых растворов;
- оптимальный диапазон величин рН растворов определять из зависимостей объемных коэффициентов распределения ионов металлов и радионуклидов на анионите в форме комплексообразующего агента от равновесных величин рН очищаемых растворов и поддерживать в процессе очистки в диапазоне, соответствующем максимальным значениям объемных коэффициентов распределения микропримесей ионов переходных металлов и радионуклидов между очищаемым раствором и анионитом;
- температуру раствора на анионите выдерживать в верхних пределах, соответствующих паспортным данным анионита по термостойкости;
- в качестве анионита, который переводят в форму комплексообразующего агента, использовать сильноосновный анионит в OH^- -форме.

Применение ОЭДФ для ионообменной очистки растворов, содержащих различные агенты, в том числе комплексообразующие, от переходных металлов и радионуклидов ранее не рассматривалось и не изучалось. Этилендиаминтетрауксусная кислота, используемая в прототипе, является полиаминным комплексоном и относится к комплексонам с карбоксильными группами /Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: «Химия», 1988 г., стр.122 (ЭДТА) и стр.204 (ОЭДФ)/.

Заявляемый способ удаления переходных металлов и радионуклидов из растворов, содержащих комплексообразующие агенты, на анионите в форме алкилдифосфонового комплексона, например ОЭДФ, осуществляется следующим образом.

Предварительно, в лабораторных условиях определяют показатели сорбционного удаления катионов ПМ и радионуклидов из растворов:

- объемные коэффициенты распределения (K_p) микропримесей ионов металлов между очищаемыми растворами и формами ионитов и зависимости K_p от химического состава и равновесных величин рН очищаемых растворов;

- оптимальный диапазон величин рН растворов из зависимостей объемных коэффициентов распределения ионов металлов и радионуклидов на анионите в форме комплексообразующего агента от равновесных величин рН очищаемых растворов, соответствующий максимальным значениям объемных коэффициентов распределения микропримесей ионов переходных металлов и радионуклидов между очищаемым раствором и анионитом;

- обменную емкость форм ионитов по отношению к основному, исчерпывающему емкость ионита сорбату.

В способе-прототипе указанные характеристики не рассматривались и не определены.

Величины объемных коэффициентов распределения позволяют оценить объемы растворов, которые можно максимально пропустить через ионит до элюирования (смывания) элементов, ранее сорбированных на ионите. Чем более K_p , тем больший объем растворов может быть пропущен через ионит до начала элюирования. Объемный коэффициент распределения связан с объемом элюента, отвечающим максимуму кривой элюирования, соотношением:

$$V_{эл}^{макс} / V_{эф} = K_p + \varepsilon, \quad (2)$$

где $V_{эл}^{макс}$ - объем раствора, отвечающий максимуму кривой элюирования;

$V_{эф}$ - эффективный объем загрузки фильтра;

K_p - объемный коэффициент распределения элемента;

ε - доля свободного объема фильтра /О.Самуэльсон. Ионообменные разделения в аналитической химии. Издательство «Химия», Москва, 1966, Ленинград, - стр.120-121/.

Для определения K_p можно использовать один из методов с применением радиоактивных индикаторов, который заключается в следующем. Готовят растворы с заданными концентрациями реагентов и различными исходными величинами рН.

Корректировку рН проводят щелочными агентами. В растворы вводят одну из меток радионуклидов ^{59}Fe , ^{51}Cr , ^{60}Co и определяют исходную активность. Затем в растворы вносят набухшую смолу в исследуемой форме. В статических условиях выдерживают раствор и ионит до равновесия радионуклидов между ними, стабилизации активности растворов. Фиксируют равновесную величину рН и активность растворов. Объемный коэффициент распределения (K_p) микропримесей ионов металлов между раствором и ионитом рассчитывают по формуле:

$$K_p = [(N_{исх.} - N_{равн.}) / V_{смолы}] \cdot [V_{раствора} / N_{равн.}], \quad (3)$$

где $N_{исх.}$, $N_{равн.}$ - исходная и равновесная активность раствора по соответствующему радионуклиду, имп./мин·мл; $V_{смолы}$, $V_{раствора}$ - объем смолы и раствора, мл.

Строят графики зависимости величин объемных коэффициентов распределения микропримесей ионов переходных металлов и радионуклидов на анионите в форме комплексообразующего агента от равновесных величин рН очищаемых растворов.

На основании зависимостей определяют оптимальный диапазон величин рН очищаемых растворов для удаления из них ПМ металлов и радионуклидов, который соответствует максимальным значениям объемных коэффициентов распределения микропримесей ионов ПМ и радионуклидов между очищаемым раствором и анионитом.

Для определения емкости форм ионита его выдерживают в растворе с известной концентрацией железа. Емкость рассчитывают по разности концентраций примеси в растворе до и после установления между ними ионообменного равновесия по

уравнению:

$$COE = (C_1 - C_2) \cdot V / V_{\text{ИОНИТА}}, \quad (4)$$

где COE - сорбционная емкость ионита по примеси, г/л ионита;

C_1 и C_2 - начальные и конечные концентрации примеси, г/л;

V - объем раствора в контакте с ионитом, л; $V_{\text{ИОНИТА}}$ - объем набухшего ионита, л.

Перед очисткой растворов производится перевод анионита в необходимую форму.

Авторами заявляемого способа экспериментально установлено, что наиболее эффективно сорбция ПМ и радионуклидов на ионитах в форме комплексонов

протекает при использовании именно сильноосновных анионитов, например анионитов АВ-17-8 чС, «АМБЕРЛАЙТ-IRN78». Перевод анионитов в форму алкилдифосфоновых комплексонов, например ОЭДФ, можно проводить в динамических или статических условиях: в первом случае, пропуская

концентрированный раствор ОЭДФ через слой анионита в ОН⁻-форме до достижения величины рН раствора, вытекающего из колонки (элюата), равной величине рН исходного раствора (элюента); во втором - вводя в над товарную воду над слоем анионита в ОН⁻-форме концентрированный раствор ОЭДФ и выдерживая ионит до стабилизации величины рН в над товарной воде.

Учитывая высокую растворимость ОЭДФ (до 600 г/л при 20°С) /Н.М.Дятлова, В.Я.Темкина, К.И.Попов. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: «Химия», 1988 г., стр.206-207/, перевод в статических условиях более прост и удобен. Набухший сильноосновный анионит в ОН⁻-форме несколько раз промывается ВВЧ. Путем внесения навески ОЭДФ в известный объем ВВЧ готовится концентрированный раствор ОЭДФ. Исходя из полученной концентрации комплексона, рассчитывается объем раствора, необходимый для перевода анионита в форму комплексона. При проведении расчета учитывается емкость анионита по комплексону. Например, для АВ-17-8 чС она экспериментально определена авторами величиной ~97,5 г ОЭДФ на литр набухшего ионита. Рассчитанный объем раствора ОЭДФ порциями (для исключения излишнего разогрева смолы) при перемешивании вносится в над товарную воду анионита. Анионит выдерживается в растворе. Периодически контролируется величина рН раствора над ионитом. После стабилизации рН раствора в кислой области (~2÷3) форма анионита готова к использованию. Время выдержки не превышает нескольких (1÷3) часов.

Анионит в ОЭДФ-форме загружается в ионообменную колонну (фильтр). Проводится очистка раствора, содержащего комплексобразующий агент и ион переходного металла, например Fe³⁺ или Fe²⁺ (в случае восстановительной среды раствора) на анионите, при этом раствор нагревается до температур, соответствующих верхним пределам паспортных данных анионита по термостойкости. Например, для анионита АВ-17-8 чС до 60-70°С /Иониты. Аниониты. Технические условия - ОСТ 95 291-86/. Организуется циркуляция части раствора из объема, подвергаемого очистке, например контура ЯЭУ, через фильтр с возвратом после него элюата (фильтрата) в объем контура (байпасная очистка). Линейная скорость фильтрации растворов поддерживается в диапазоне, рекомендованном для проведения сорбционных процессов (оптимально от 15 до 25 м/час).

В процессе очистки в контуре периодически контролируется величина рН очищаемого раствора и концентрация ПМ, удаляемого из раствора. Величина рН раствора в контуре должна соответствовать диапазону максимальных значений объемных коэффициентов распределения ионов ПМ между ионитом и раствором. Для

сорбции Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} на АВ-17-8 чС в ОЭДФ-форме из растворов, содержащих ОЭДФ, оптимальный диапазон величин рН определен авторами границами от 2,5 до 6,0. В случае отклонения величины рН раствора от оптимального диапазона производится ее корректировка путем внесения в контур щелочного агента или кислотного, в качестве которого может быть использован концентрированный раствор ОЭДФ.

Очистку раствора завершают при начале элюирования с фильтра ранее сорбированных ионов переходных металлов, максимально исчерпывающих емкость анионита в форме комплексообразующего агента, а именно когда концентрация этих переходных металлов в очищаемом растворе (до фильтра) становится равной концентрации металлов после фильтра. В случае растворения оксидов ПК, формируемых в водном теплоносителе на поверхностях аустенитных и перлитных сталей, таким переходным металлом является железо. При растворении оксидов титана или циркония сорбатами, максимально исчерпывающими емкость анионита, будут титан или цирконий, соответственно. Количество анионита, необходимое для полного удаления иона металла из растворов известного объема, определяется из емкости формы анионита по ПМ и ожидаемой максимальной концентрации сорбата при растворении смешанных оксидов переходных металлов. Для ионов железа статическая обменная емкость АВ-17-8 чС в ОЭДФ-форме определена авторами средней величиной 17,5 г/л, а динамическая - величиной ~15 г/л.

Преимущества заявляемого авторами способа иллюстрируются экспериментальными данными, полученными в лабораторных условиях, по определению основных показателей, характеризующих возможности сорбционных процессов удаления катионов ПМ и радионуклидов из растворов, содержащих комплексообразующие агенты, на анионитах в форме комплексообразующих агентов для способа-прототипа и заявляемого.

Примеры осуществления заявляемого способа и его сравнение со способом-прототипом.

В таблицах 1, 2, 3 приведены данные по объемным коэффициентам распределения (K_p) микропримесей катионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} из растворов, содержащих ЭДТА, лимонную и щавелевую кислоты, на анионите в форме ЭДТА, полученные авторами для способа-прототипа.

В таблицах 4, 5, 6, 7 приведены данные по объемным коэффициентам распределения (K_p) микропримесей катионов Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , а также Fe^{2+} из растворов, содержащих ОЭДФ, на анионите в форме ОЭДФ для заявляемого способа.

Условия опытов: статика, $T=20\div 25^{\circ}C$, $V_{\text{раствора}}=100$ мл, $V_{\text{смоля}}=2$ мл. Корректировка величин рН растворов ЭДТА проводилась введением в них аммиака (NH_4OH), растворов ОЭДФ введением аммиака или, при исследовании сорбции ионов Fe^{2+} , гидразина (N_2H_4) и аммиака. Для подготовки форм ионитов использовали гелевый сильноосновный анионит марки АВ-17-8 чС в OH^- -форме. Перевод анионита в форму ЭДТА проводили в динамических условиях раствором Трилона Б согласно пункта 3 формулы способа-прототипа. Перевод анионита в ОЭДФ-форму проводили в статических условиях.

Таблица 1

Способ-прототип. K_p микропримесей ионов $^{59}Fe^{3+}$ на анионите АВ-17-8 чС в ЭДТА-форме в зависимости от равновесных величин рН растворов состава, г/л: 1,4 ЭДТА+1 H_3Cit +1 $H_2C_2O_4$ (раствор CAN-DECON процесса - исходный раствор).

№ п/п	Состав раствора	рН исх.	рН равн.	Lg K_p
-------	-----------------	---------	----------	----------

1	Исходный + NH ₄ OH	3,45	3,50	2,68
2	Исходный + NH ₄ OH	4,45	4,10	2,20
3	Исходный + NH ₄ OH	5,37	4,89	1,30
4	Исходный + NH ₄ OH	6,27	5,54	0,90
5	Исходный + NH ₄ OH	7,87	6,06	0,15

Таблица 2

Способ-прототип. K_p микропримесей ионов ⁶⁰Co²⁺ на анионите АВ-17-8 чС в ЭДТА-форме в зависимости от равновесных величин рН растворов состава, г/л: 1,4 ЭДТА+1 Н₃Сит+1 Н₂С₂О₄ (раствор CAN-DECON процесса - исходный раствор).

№ п/п	Состав раствора	рН исх.	рН равн.	Lg K _p
1	Исходный	2,82	3,07	1,14
2	Исходный + NH ₄ OH	3,35	3,45	1,12
3	Исходный + NH ₄ OH	3,85	3,96	0,99
4	Исходный + NH ₄ OH	4,40	4,72	1,05
5	Исходный + NH ₄ OH	5,03	5,27	0,95
6	Исходный + NH ₄ OH	6,18	6,08	0,92
7	Исходный + NH ₄ OH	7,88	6,70	0,67
8	Исходный + NH ₄ OH	8,63	8,04	0,84

Таблица 3

Способ-прототип. K_p микропримесей ионов ⁵¹Cr³⁺ на анионите АВ-17-8 чС в ЭДТА-форме в зависимости от равновесных величин рН растворов состава, г/л: 1,4 ЭДТА+1 Н₃Сит+1 Н₂С₂О₄ (раствор CAN-DECON процесса - исходный раствор).

№ п/п	Состав раствора	рН исх.	рН равн.	Lg K _p
1	Исходный	2,82	3,06	1,60
2	Исходный + NH ₄ OH	3,35	3,38	1,77
3	Исходный + NH ₄ OH	3,85	3,84	1,75
4	Исходный + NH ₄ OH	4,40	4,56	1,53
5	Исходный + NH ₄ OH	5,03	5,14	1,52
6	Исходный + NH ₄ OH	6,18	6,00	1,12
7	Исходный + NH ₄ OH	7,88	6,55	1,62
8	Исходный + NH ₄ OH	8,63	7,86	1,23

Таблица 4

Заявляемый способ. K_p микропримесей ионов ⁵⁹Fe³⁺ на анионите АВ-17-8 чС в ОЭДФ-форме в зависимости от равновесных величин рН растворов состава, г/л: 2,0 ОЭДФ (исходный раствор).

№ п/п	Состав раствора	рН исх.	рН равн.	Lg K _p
1	Исходный	2,12	2,10	4,50
2	Исходный + NH ₄ OH	3,70	2,96	4,95
3	Исходный + NH ₄ OH	5,90	3,21	4,66
4	Исходный + NH ₄ OH	7,34	4,23	4,88
5	Исходный + NH ₄ OH	8,10	5,23	4,77
6	Исходный + NH ₄ OH	8,88	6,55	4,86
7	Исходный + NH ₄ OH	9,80	9,31	1,20

Таблица 5

Заявляемый способ. K_p микропримесей ионов ⁶⁰Co²⁺ на анионите АВ-17-8 чС в ОЭДФ-форме в зависимости от равновесных величин рН растворов состава, г/л: 2,0 ОЭДФ (исходный раствор).

№ п/п	Состав раствора	рН исх.	рН равн.	Lg K _p
1	Исходный	2,62	2,50	2,70
2	2 г/л ОЭДФ+N ₂ H ₄	4,55	3,12	2,77

3	2 г/л ОЭДФ+N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	6,57	3,33	2,70
4	2 г/л ОЭДФ+N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	7,35	4,82	2,97
5	2 г/л ОЭДФ+N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	8,00	6,34	2,79
6	2 г/л ОЭДФ+N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	8,25	6,60	2,70
7	2 г/л ОЭДФ+N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	9,60	8,83	1,73

Таблица 6

Заявляемый способ. K_p микропримесей ионов ⁵¹Cr³⁺ на анионите АВ-17-8 чС в ОЭДФ-форме в зависимости от равновесных величин рН растворов состава, г/л: 2,0 ОЭДФ (исходный раствор).

№ п/п	Состав раствора	рН исх.	рН равн.	Lg K _p
1	Исходный	2,20	1,97	1,20
2	Исходный + 0,60 г/л N ₂ H ₄	4,05	2,72	2,00
3	Исходный + 0,60 г/л N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	6,80	2,95	3,40
4	Исходный + 0,60 г/л N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	7,40	3,42	4,16
5	Исходный + 0,60 г/л N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	7,54	5,65	4,10
6	Исходный + 0,60 г/л N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	8,82	6,52	3,70
7	Исходный + 0,60 г/л N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	8,14	6,58	3,65
8	Исходный + 0,60 г/л N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	8,72	7,20	2,70

Таблица 7

Заявляемый способ. K_p микропримесей ионов ⁵⁹Fe²⁺ на анионите АВ-17-8 чС в ОЭДФ-форме в зависимости от равновесных величин рН растворов, содержащих ОЭДФ, гидразингидрат, аммиак.

№ п/п	Состав раствора, г/л	рН исх.	рН равн.	Lg K _p
1	5 ОЭДФ+1,9 N ₂ H ₄ -H ₂ O	3,23	2,78	3,80
2	5 ОЭДФ+1,9 N ₂ H ₄ -H ₂ O+NH ₄ OH	6,78	4,49	3,60
3	5 ОЭДФ+1,9 N ₂ H ₄ -H ₂ O+NH ₄ OH	7,11	5,73	3,20
4	5 ОЭДФ+2,4 N ₂ H ₄ -H ₂ O+NH ₄ OH	7,09	6,03	3,20
5	5 ОЭДФ+1,9 N ₂ H ₄ -H ₂ O+NH ₄ OH	7,50	6,32	2,30
6	5 ОЭДФ+2,4 N ₂ H ₄ -H ₂ O+NH ₄ OH	7,96	6,97	1,50
7	2,5 ОЭДФ+1,2 N ₂ H ₄ -H ₂ O	6,00	3,15	3,95
8	1 ОЭДФ+0,4 N ₂ H ₄ -H ₂ O	4,49	3,21	3,85

Различия в степенях окисления катионов железа в таблицах 1, 4, 7 объясняются тем, что они соответствуют окислительно-восстановительному потенциалу сред, из которых сорбируется железо.

В таблице 8 приведены экспериментальные данные по определению СОЕ анионита АВ-17-8 чС в ОЭДФ-форме по железу из растворов, содержащих ОЭДФ. Условия опытов: статика, V раствора=100 мл, V ионита=2 мл.

Таблица 8

Заявляемый способ. Изменение концентрации железа в растворах состава, г/л: 5 ОЭДФК+2,2 N₂H₄-H₂O+NH₄OH в контакте с анионом АВ-17-8 чС в ОЭДФ-форме от равновесной величины рН и температуры растворов.

рН исх.	Т, °С	C _{Fe²⁺} исх., мг/л	Время контакта растворов с ионитом (час), концентрация Fe в растворе (мг/л).											рН равн.	СОЕ по Fe, г/л
			6	8	11	13	26	36	47	68	84	186	209		
2,04	20	640				523		446		410	375		298	1,99	17,1
3,54	20	729				558		473		437	419		354	3,32	18,7
4,17	20	740				602		507		502	482		415	3,69	16,2
4,95	20	751				598		512		488	410		417	4,26	16,7
6,30	20	765				600		410		500	430		440	4,92	17,2
8,44	20	745					544		532			368		6,42	18,8
9,55	20	739					586		567			359		8,38	19,0
6,30	70	765	462	390	382	400								4,70	18,2

5,96	70	400	151	78	85	80							4,45	16,0
------	----	-----	-----	----	----	----	--	--	--	--	--	--	------	------

Авторами экспериментально установлено:

1. Объемные коэффициенты распределения катионов переходных металлов (Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+}) из растворов ЭДТА+ H_3Cit + $H_2C_2O_4$ на анионите в ЭДТА-форме (табл.1, 2, 3) намного меньше K_p для тех же катионов из растворов ОЭДФ на анионите в ОЭДФ-форме (табл.4, 5, 6) при всех равновесных значениях рН растворов. Полученные данные по коэффициентам распределения не были предсказуемы, так как они не коррелируют с известными из литературы величинами констант нестойкости комплексов с катионами переходных металлов (рК). Прочность комплексов кобальта с ОЭДФ уступает прочности комплексов с ЭДТА как минимум на семь порядков (в 10^7 раз) /Н.И.Ампелогова, Ю.М.Симановский, А.А.Трапезников. Деактивация в ядерной энергетике. - М.: Энергоиздат, 1982 г., табл.9.5 стр.126/. В то же время авторами установлено, что селективность анионита в ОЭДФ-форме по кобальту или прочность сорбции кобальта на данной форме анионита выше прочности сорбции на анионите в ЭДТА-форме не менее чем в 65 раз, что следует из данных табл.2 и 5.

2. Заявляемая форма анионита проявляет более высокую селективность ко всем исследованным ионам ПМ и радионуклидам, которые включаются в коррозионные отложения ПК контуров и определяют уровни мощности доз от оборудования, в сравнении с формой анионита способа-прототипа. Выявленные закономерности свидетельствуют, что через анионит в ОЭДФ-форме можно пропустить значительно больший объем раствора до момента элюирования металлов.

3. Высокие значения K_p катионов переходных металлов и радионуклидов на заявляемой форме анионита сохраняются в диапазоне рН растворов от 2,5 до 6,0 (табл.4, 5, 6, 7). Напротив, сорбция ПМ на анионите в ЭДТА-форме (способ-прототип) резко ухудшается даже при незначительных смещениях рН растворов из кислой области в щелочную область, что выражается в уменьшении значений K_p (табл.1, 2, 3).

4. Емкость анионита АВ-17-8 чС в ОЭДФ-форме по железу больше емкости анионита в ЭДТА-форме. Статическая обменная емкость анионита в ОЭДФ-форме определена авторами средней величиной 17,5 г на литр набухшего ионита (табл.8), динамическая - не менее 15 г/л. Динамическая обменная емкость анионита в ЭДТА-форме, равная 4,8 г/л /Г.Х.Маргулова. Применение комплексонов в теплоэнергетике. - М.: Энергоатомиздат, 1986 г., стр.229-230/, уступает ОЭДФ-форме более чем в три раза.

Таким образом, заявляемая форма анионита обеспечивает выведение большего количества катионов ПМ из растворов при растворении оксидов ПК, и, соответственно, повышение эффективности регенерации действующих агентов, в том числе комплексообразующих, при растворении ПК и РЗ. Это подтверждается изменением величин рН растворов, содержащих железо, после их выдержки в контакте с анионитом АВ-17-8 чС в ОЭДФ-форме, которое выражается в смещении рН растворов в кислотную область от $pH_{исх.}$ до $pH_{равн.}$.

5. Повышение температур растворов, содержащих комплексоны, от 20 до 70°C значительно сокращает время достижения равновесия между ионитом и раствором примерно с 200 часов до 10, что свидетельствует об улучшении кинетики сорбции ПМ на анионитах в форме комплексообразующих агентов с ростом температуры (табл.8). Поэтому, для повышения эффективности сорбции ПМ и радионуклидов, регенерации комплексонов при растворении ПК, температуру растворов, содержащих комплексообразующие агенты, при их очистке на анионите в форме комплексона

необходимо поддерживать в верхних пределах паспортных ограничений ионитов по термостойкости. Так, для анионита АВ-17-8 чС не выше 70°C и в пределах от 60 до 70°C. Снижение температуры не критично, но значительно увеличивает время, необходимое для удаления ПМ из растворов, содержащих комплексообразующие агенты.

6. Величины рН растворов, содержащих комплексообразующие агенты, при которых возможно эффективное и стабильное удаление ПМ (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+}) и радионуклидов на анионите в ОЭДФ-форме с целью регенерации агентов и поддержания оптимальных условий растворения ПК, находятся в диапазоне от 2,5 до 6,0.

Изменения величин рН растворов в указанном диапазоне для заявляемого способа по сравнению со способом-прототипом не существенно влияют на возможность сорбционного удаления из растворов переходных металлов и радионуклидов. Поддержание оптимальных величин рН растворов, содержащих комплексообразующие агенты, в процессе очистки растворов и дезактивации поверхностей значительно упрощается.

7. На заявляемой ОЭДФ-форме анионита из растворов, содержащих, наряду с комплексообразующими агентами, восстановители (N_2H_4), достигается эффективное выведение ионов Fe^{2+} (табл.7, 8), что принципиально, как указывалось, неосуществимо на анионите в ЭДТА-форме. Таким образом, при использовании ОЭДФ-формы анионита ряд катионов ПМ, входящих в состав ПК, которые могут быть эффективно удалены на ионите, в сравнении со способом-прототипом значительно расширяется.

Наиболее явное различия в селективности ЭДТА-формы анионита способа-прототипа и заявляемой ОЭДФ-формы при сорбции на них катионов ПМ и радионуклидов из растворов, содержащих комплексообразующие агенты, при сопоставимых величинах равновесных рН очищаемых растворов видны из полученных экспериментальных данных, представленных в табл.9. В таблице приведены значения объемных коэффициентов распределения микропримесей катионов металлов, а не логарифмы их значений, используемые для удобства построения графических зависимостей K_p от величин рН растворов. Условия опытов: статика, $T=20\div 25^\circ\text{C}$, $V_{\text{раствора}}=100$ мл, $V_{\text{смоля}}=2$ мл. Корректировка величины рН исходного раствора 2,5 г/л ЭДТА+0,25 г/л N_2H_4 проводилась введением аммиака (NH_4OH).

Установлено, что селективность сильноосновных анионитов, например анионита АВ-17-8 чС, переведенного в форму алкилдифосфоновых кислот, например в ОЭДФ-форму, выше селективности ЭДТА-формы анионита по переходным металлам и радионуклидам на два-четыре порядка (табл.9).

Таблица 9.

Значения K_p микропримесей ионов ПМ (Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+}) между растворами состава, г/л: 1,4 ЭДТА+1 H_3Cit +1 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ и анионитом АВ-17-8 чС в ЭДТА-форме (способ-прототип) и растворами состава 2 ОЭДФ и анионитом АВ-17-8 чС в ОЭДФ-форме (заявляемый способ) при разных равновесных величинах рН.

Ион ПМ	Способ-прототип			Заявляемый способ		
	Состав раствора, г/л	рН равн.	K_p	Состав раствора, г/л	рН равн.	K_p
Fe^{3+}	1,4 ЭДТА+1 H_3Cit +1 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	3,41	$4,7 \cdot 10^2$	2 ОЭДФ	3,21	$4,6 \cdot 10^4$
	1,4 ЭДТА+1 H_3Cit +1 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	4,10	$1,5 \cdot 10^2$	2 ОЭДФ	4,23	$7,6 \cdot 10^4$
	1,4 ЭДТА+1 H_3Cit +1 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	4,89	1,8-10	2 ОЭДФ	5,23	$5,9 \cdot 10^4$
	1,4 ЭДТА+1 H_3Cit +1 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	6,06	1,3	2 ОЭДФ	6,55	$7,3 \cdot 10^4$

5	Co ²⁺	1,4 ЭДТА+1 Н ₃ Cit+1 Н ₂ C ₂ O ₄	3,07	1,4-10	2 ОЭДФ	3,12	6,0·10 ²
		1,4 ЭДТА+1 Н ₃ Cit+1 Н ₂ C ₂ O ₄	3,96	9,7	2 ОЭДФ	3,33	5,0·10 ²
		1,4 ЭДТА+1 Н ₃ Cit+1 Н ₂ C ₂ O ₄	5,27	9,0	2 ОЭДФ	4,82	9,4·10 ²
		1,4 ЭДТА+1 Н ₃ Cit+1 Н ₂ C ₂ O ₄	6,08	8,4	2 ОЭДФ	6,34	6,2·10 ²
5	Cr ³⁺	1,4 ЭДТА+1 Н ₃ Cit+1 Н ₂ C ₂ O ₄	3,06	4,0-10	2 ОЭДФ	2,95	2,6·10 ³
		1,4 ЭДТА+1 Н ₃ Cit+1 Н ₂ C ₂ O ₄	3,84	5,7-10	2 ОЭДФ	3,42	1,5·10 ⁴
		1,4 ЭДТА+1 Н ₃ Cit+1 Н ₂ C ₂ O ₄	4,56	3,4-10	2 ОЭДФ	5,65	1,3·10 ⁴
		1,4 ЭДТА+1 Н ₃ Cit+1 Н ₂ C ₂ O ₄	6,00	1,3-10	2 ОЭДФ	6,52	5,1·10 ³

10 Также в результате экспериментов установлено, что заявляемая алкилдифосфоновая форма сильноосновных анионитов, например ОЭДФ-форма, позволяет эффективно удалять ПМ и радионуклиды из восстановительных растворов, содержащих ЭДТА, например, из растворов состава ЭДТА+N₂H₄+NH₄OH. Объемные
15 коэффициенты распределения катионов Fe²⁺ на анионите в ОЭДФ-форме из растворов, содержащих ЭДТА и восстановитель, представлены в таблице 10. Условия опытов: статика, T=20÷25°С, V_{раствора}=100 мл, V_{смолы}=2 мл. Корректировка величины рН исходного раствора 2,5 г/л ЭДТА+0,25 г/л N₂H₄ проводилась введением аммиака (NH₄OH).
20

Таблица 10				
Заявляемый способ. К _p микропримесей катионов ⁵⁹ Fe ²⁺ на анионите АВ-17-8 чС в ОЭДФ-форме в зависимости от равновесных величин рН растворов, содержащих ЭДТА, состава, г/л: 2,5 ЭДТА+0,25 N ₂ H ₄ +NH ₄ OH.				
№ п/п	Состав раствора, г/л	рН _{равн}	lg K _p	
25	1	2,5 ЭДТА+0,25 N ₂ H ₄	3,08	3,50
	2	2,5 ЭДТА+0,25 N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	3,45	3,49
	3	2,5 ЭДТА+0,25 N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	4,07	3,07
	4	2,5 ЭДТА+0,25 N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	4,67	2,90
	5	2,5 ЭДТА+0,25 N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	6,32	3,02
30	6	2,5 ЭДТА+0,25 N ₂ H ₄ +NH ₄ OH	8,35	2,60

Экспериментально выявлено, что эффективное выведение Fe²⁺ на заявляемой форме анионита из восстановительных растворов, содержащих ЭДТА, возможно и
35 эффективно в диапазоне равновесных рН растворов от 3,0 до 6,0. Изменения рН растворов в указанном диапазоне незначительно сказываются на селективности ОЭДФ-формы анионита по отношению к Fe²⁺ и, таким образом, не существенно влияют на сорбцию данного катиона.

Также в результате экспериментов выявлена возможность удаления ПМ и
40 радионуклидов на заявляемой форме анионита из растворов, содержащих, наряду с комплексообразующими и восстановительными агентами, лиганды различных минеральных или органических кислот. Установлено, что введение лигандов уксусной, лимонной, азотной кислот в растворы комплексонов, например ОЭДФ, ЭДТА, не
45 приводит к ухудшению характеристик сорбционных процессов ПМ и радионуклидов на анионите в ОЭДФ-форме, а в ряде случаев, наоборот, результатом наличия в растворах дополнительных лигандов является улучшение характеристик сорбции. Например, объемные коэффициенты распределения микропримесей катионов Fe²⁺ из
50 растворов состава 2,5 г/л ОЭДФ+1,25 г/л CH₃COONH₄+0,75 г/л N₂H₄ на анионите АВ-17-8 чС в ОЭДФ-форме в диапазоне равновесных рН растворов от 4,00 до 5,50 меняются в интервале от 5,1·10⁴ до 1,3·10⁴. Данные величины не меньше, а в некоторых случаях больше значений K_p для катионов Fe³⁺ и Fe²⁺, которые определены

авторами для сорбции на анионите в ОЭДФ-форме из растворов, содержащих:

- ОЭДФ+NH₄OH;
- ОЭДФ+N₂H₄+NH₄OH;
- ЭДТА+NH₄OH;
- ЭДТА+N₂H₄+NH₄OH.

Принципиально, что в заявляемом способе, в отличие от способа-прототипа, не вводятся ограничения, связанные с величинами констант нестойкости комплексов, образуемых комплексообразующими агентами, входящими в состав растворов, с ионами переходных металлов. Способ-прототип распространяется на сорбцию только ионов ПМ, конкретно Fe³⁺, имеющих величины констант нестойкости соединений в растворах выше 22. В заявляемом способе формам комплексов ОЭДФ с Fe²⁺ (MeH₂L, MeHL) и Co²⁺ (MeH₂L, MeHL) соответствуют величины констант нестойкости 5,31 и 9,05 для Fe²⁺; 5,29 и 9,36 для Co²⁺ /Н.И.Ампелогова, Ю.М.Симановский, А.А.Трапезников. Дезактивация в ядерной энергетике. - М.: Энергоиздат, 1982 г., стр.123-130, табл.9.5 стр.126/. Из этого же источника следует, что константа нестойкости комплекса Cr³⁺ с ОЭДФ пока не определена, что не мешает эффективной сорбции Cr³⁺ на заявляемой форме анионита и подтверждается данными таблицы 6. Преимущества, которые открываются при сорбции Cr³⁺ из растворов, содержащих комплексообразующие агенты, следуют из известных данных по вкладу радионуклида ⁵¹Cr в мощность доз гамма-излучений от растворов при дезактивации первых контуров ЯЭУ сразу после останова реактора. Вклад ⁵¹Cr находится в пределах 30-50%.

Таким образом, заявляемый способ удаления переходных металлов и радионуклидов из растворов, содержащих комплексообразующие агенты, на сильноосновном анионите, переведенном в форму алкилдифосфонового комплексона, например гидроксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ), обеспечивает:

- повышение эффективности сорбции переходных металлов и радионуклидов из растворов, содержащих комплексообразующие агенты;
- расширение ряда ионов переходных металлов и радионуклидов, которые можно удалять из растворов, содержащих различные комплексообразующие агенты, на ионообменных фильтрах в процессе дезактивации контуров ЯЭУ;
- возможность эффективного удаления ионов переходных металлов и радионуклидов из растворов комплексообразующих агентов, дополнительно содержащих восстановительные агенты;
- расширение диапазона рН растворов, отвечающего условиям эффективного удаления ПМ и радионуклидов из растворов, содержащих комплексообразующие агенты;
- увеличение емкости формы анионита по основному, исчерпывающему емкость ионита сорбату, соответственно, повышение эффективности регенерации комплексообразующих агентов в растворах в процессе их очистки от переходных металлов и радионуклидов при дезактивациях.

Дополнительным преимуществом заявляемой формы анионита является удобство ее подготовки путем внесения концентрата раствора ОЭДФ в над товарную воду ионита и выдержки в статических условиях до наступления равновесия. Подготовка не требует специальных технологических систем и оборудования, легко осуществима в отдельных емкостях из материалов, инертных по отношению к растворам ОЭДФ, например полимерных.

Предложенный способ может быть использован при химических дезактивациях и отмывках контуров ядерных энергетических и теплоэнергетических установок. Способ обеспечивает возможность сорбционной очистки растворов и ЖРО, содержащих комплексоны, восстановители, лиганды минеральных или органических кислот, снижения количества и объемной активности ЖРО, сокращения затрат на прием, хранение и переработку отходов.

Формула изобретения

1. Способ удаления переходных металлов и радионуклидов из растворов, содержащих комплексобразующий агент, включающий циркуляцию очищаемого раствора через анионит, предварительно переведенный в форму комплексобразующего агента, с одновременной регенерацией этого агента и его последующим возвратом в основной объем очищаемого раствора при поддержании оптимальных диапазонов величин рН и температуры очищаемого раствора, отличающийся тем, что в качестве комплексобразующего агента используют гидрооксиэтилидендифосфоновую кислоту, определяют объемные коэффициенты распределения микропримесей ионов переходных металлов и радионуклидов между очищаемым раствором и анионитом в форме комплексобразующего агента и зависимости объемных коэффициентов распределения от равновесных величин рН очищаемых растворов, при этом оптимальный диапазон величин рН растворов определяют из зависимостей объемных коэффициентов распределения ионов металлов и радионуклидов на анионите в форме комплексобразующего агента от равновесных величин рН очищаемых растворов и поддерживают в процессе очистки в диапазоне, соответствующем максимальным значениям объемных коэффициентов распределения микропримесей ионов переходных металлов и радионуклидов между очищаемым раствором и анионитом, а температуру раствора на анионите выдерживают в верхних пределах, соответствующих паспортным данным анионита по термостойкости.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве анионита, который переводят в форму комплексобразующего агента, используют сильноосновный анионит в ОН⁻ форме.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что оптимальный диапазон величин рН растворов составляет 2,5-6,0.