

Научная статья

УДК 542.61 : 66.022.51 : 66.011

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-4-663-672>



## Влияние механохимической активации на растворение трилоном Б модельных отложений продуктов коррозии, образованных на ионообменных смолах

Марина Сергеевна Паламарчук, Дарья Хамитовна Шлык,  
Светлана Юрьевна Братская

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток, Российская федерация

Автор, ответственный за переписку: Паламарчук Марина Сергеевна, [marina\\_p@ich.dvo.ru](mailto:marina_p@ich.dvo.ru)

**Аннотация.** При химической дезактивации отработанных ионообменных смол фильтров спецдоочистки атомных электростанций возникает проблема удаления из них радионуклидов, входящих в состав неорганических отложений, образованных в процессе эксплуатации и промежуточного хранения. Как правило, в таких отложениях радионуклиды коррозионной группы ( $^{58,60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ) зафиксированы в кристаллической решетке труднорастворимых оксидов железа. Цель работы – исследование возможности применения механохимической активации при дезактивации отработанных ионообменных смол, загрязненных отложениями активированных продуктов коррозии конструкционных материалов. В качестве модельных отложений использован образец природного магнетита и магнетит, синтезированный на поверхности катионита КУ-2-8 в присутствии метки  $^{57}\text{Co}$ . Показано, что увеличение времени механохимической активации приводит к увеличению скорости растворения магнетита в модельных дезактивирующих растворах на основе динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б) и азотной кислоты. Показано, что при использовании трилона Б магнетит растворяется более эффективно, что объясняется особенностями взаимодействия поверхности оксида с органическими комплексообразующими агентами. Предположено, что при механохимической активации магнетита в присутствии сухих реагентов (трилона Б, щавелевой, аскорбиновой и лимонной кислот) протекают твердофазные реакции, приводящие к образованию на поверхности оксида труднорастворимой оболочки, что затрудняет растворение при невысоких соотношениях магнетит/раствор. Для магнетита, активированного в присутствии щавелевой кислоты, показано, что увеличение отношения раствор/магнетит способствует растворению оксидов железа по сравнению с безреагентной активацией. На примере модельного катионита показано, что скорость и эффективность дезактивации отработанных ионообменных смол, загрязненных отложениями активированных продуктов коррозии, существенно возрастает после механохимической активации в присутствии щавелевой кислоты.

**Ключевые слова:** отработанные ионообменные смолы, радионуклиды кобальта, продукты коррозии, оксиды железа, дезактивация

**Благодарности.** Рентгенофазовый анализ и определение содержания железа методом атомно-абсорбционной спектроскопии выполнены на оборудовании ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» (Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия).

**Финансирование.** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 18-73-10066, <https://rscf.ru/project/18-73-10066/>).

**Для цитирования:** Паламарчук М. С., Шлык Д. Х., Братская С. Ю. Влияние механохимической активации на растворение трилоном Б модельных отложений продуктов коррозии, образованных на ионообменных смолах // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. N 4. С. 663–672. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-4-663-672>.

## Influence of mechanochemical activation on dissolving model corrosion films formed on ion-exchange resins using Trilon B

Marina S. Palamarchuk, Darya Kh. Shlyk,  
Svetlana Yu. Bratskaya

Institute of Chemistry FEB RAS, Vladivostok, Russian Federation

Corresponding author: Marina S. Palamarchuk, marina\_p@ich.dvo.ru

**Abstract.** Inorganic deposits formed during operation and intermediate storage contain radionuclides, whose removal during the chemical decontamination of spent ion-exchange resins used in filters for special water purification at nuclear power plants has proved to be a challenge. In such deposits, radionuclides of the corrosion group ( $^{58,60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ) are typically located in the crystal lattice of poorly soluble iron oxides. The present work discusses the possibility of using mechanochemical activation in the decontamination of spent ion-exchange resins polluted with deposits of activated corrosion products from structural materials. Samples of natural and synthesised on the surface of the KU-2-8 cation exchanger in the presence of the  $^{57}\text{Co}$  label magnetites were used as model deposits. It was shown that an increase in the duration of mechanochemical activation leads to an increase in the dissolution rate of magnetite in model decontamination solutions based on ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt (Trilon B) and nitric acid. It was shown that, when using Trilon B, magnetite dissolves more efficiently, which is explained by the interaction between the oxide surface and organic complexing agents. It can be assumed that solid-phase reactions occur during the mechanochemical activation of magnetite in the presence of dry reagents (Trilon B, oxalic, ascorbic and citric acids). Therefore, a poorly soluble shell formed on the oxide surface hinders the dissolution at a low magnetite/solution ratio. Unlike the reagent-free activation, for magnetite activated in the presence of oxalic acid, an increase in the solution/magnetite ratio promotes the dissolution of iron oxides. Using the example of a model cation exchanger, it was shown that the rate and efficiency of decontamination of spent ion-exchange resins polluted with deposits containing activated corrosion products increase significantly after mechanochemical activation in the presence of oxalic acid.

**Keywords:** spent ion-exchange resins, cobalt radionuclides, corrosion products, iron oxides, decontamination

**Acknowledgements.** XRD investigations and atomic absorption analysis were conducted using equipment of Far East Center of Structural Studies (Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia).

**Funding.** The study was financially supported by the Russian Science Foundation (project 18-73-10066P, <https://rscf.ru/project/18-73-10066/>).

**For citation:** Palamarchuk M. S., Shlyk D. Kh., Bratskaya S. Yu. Influence of mechanochemical activation on dissolving model corrosion films formed on ion-exchange resins using Trilon B. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(4):663-672. (In Russian). <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-4-663-672>.

### ВВЕДЕНИЕ

Выведенные из эксплуатации отработанные ионообменные смолы (ОИОС) из фильтров спецводоочистки относятся к радиоактивным отходам и нуждаются в кондиционировании, то есть мероприятиях, направленных на иммобилизацию радионуклидов при долговременном хранении (захоронении) [1]. В настоящее время предложен ряд методов кондиционирования ОИОС от прямого отверждения с включением в неорганические и органические компаунды (цемент, битум, пластмассы) [2, 3] до переработки с полной деструкцией органической матрицы смол (сжигание, пиролиз, жидкофазное окисление) [4–6]. Весьма перспективным является подход, включающий глубокую дезактивацию смол, то есть отмывку органической матрицы ОИОС специ-

ально подобранными растворами с переводом ОИОС в нерадиоактивные отходы [7]. Однако при дезактивации ОИОС возникает проблема удаления из них радионуклидов, входящих в состав неорганических отложений, образованных в процессе эксплуатации и промежуточного хранения смол [8, 9]. Значительную проблему представляет загрязнение смол активированными продуктами коррозии (ПК), вынесенными из активной зоны в виде частиц, в которых радионуклиды коррозионной группы ( $^{58,60}\text{Co}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ) зафиксированы в кристаллической решетке труднорастворимых оксидов железа [10, 11].

Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) является аминополикарбоксилатным комплексонном, образующим устойчивые комплексы с радионуклидами коррозионной группы и ионами

железа. Так, логарифм константы устойчивости комплексов Со-ЭДТА достигает 16 и 41 для Со(II) и Со(III), а комплексов Fe-ЭДТА – 14 и 25,7 для Fe(II) и Fe(III) соответственно. Благодаря этому ЭДТА и ее соли (главным образом, трилон Б) широко используются в атомной энергетике в составе дезактивирующих растворов для удаления продуктов коррозии с конструкционных материалов и механически загрязненных катионитов.

В последнее время для переработки отходов все чаще предлагаются методы, включающие механохимическую активацию (МХА) [12–16]. В процессе МХА может происходить снижение размера частиц, образование новых поверхностей, точечных дефектов, изменение кристаллической структуры [14, 15]. В настоящей работе исследовано влияние МХА на растворимость модельных железооксидных отложений в модельных дезактивирующих растворах, содержащих трилон Б.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали концентрат природного магнетита и синтетический магнетит, нанесенный на поверхность катионита КУ-2-8. Синтез магнетита на поверхности катионита проводили в присутствии метки  $^{57}\text{Co}$  по методике, описанной в работе [9]. Затем катионит перенесли в колонку и обрабатывали раствором 4 М азотной кислоты и раствором, содержащим нитрат натрия и гидроксид натрия (2,25 и 0,75 М соответственно) до удаления всех обменно-связанных с матрицей катионита радионуклидов с установлением постоянной удельной активности, не снижаемой последующими обработками. После отмывки дистиллированной водой катионит обезвоживали в течение 5 ч в сушильном шкафу при 120 °С. Удельная активность полученного катионита составила 154 Бк/г.

МХА образцов оксида и катионита проводили в вертикальной планетарной мельнице (Changsha Tianchuang Powder Technology Co Ltd., КНР) при скорости 800 об./мин, материал стаканов и шаров – карбид вольфрама, диаметр шара – 10 мм, масса шара – 7 г.

Эксперименты по растворению и дезактивации проводили в полипропиленовых емкостях с герметичной крышкой в статических условиях при перемешивании на шейкере. Растворение оксида проводили при соотношении Ж:Т, равном 100, 250, 320 и 500 мл/г (для образцов, полученных после МХА с реагентами, объем раствора относили к исходной массе оксида в смеси с реагентом). Для определения содержания железа в растворе отбирали аликвоты объемом 0,2 мл. Дезактивацию катионита приводили при соотношении раствор/катионит – 50 мл/г. Для определения активности отбирали пипеткой половину объема раствора и измеряли активность раствора ( $A_p$ ), а также оставшейся смеси катионита и

раствора ( $A_{к+р}$ ). После измерений раствор возвращали в емкость и продолжали эксперимент. Активность катионита,  $A_k$ , определяли по формуле

$$A_k = A_{п+к} - A_p. \quad (1)$$

Степень дезактивации катионита рассчитывали по формуле

$$S\% = (1 - (A_k / A_0)) \times 100, \quad (2)$$

где  $A_k$  – активность образца, Бк;  $A_0$  – исходная активность образца, Бк.

Перед отбором проб для анализа проводили центрифугирование при скорости 2000 об./мин в течение 2 мин с использованием центрифуги MT-45 (Hangzhou MIU Instruments Co Ltd., КНР). Содержание железа в растворах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре Solaar M6 (Thermo Scientific, США). Активность радионуклидов  $^{57}\text{Co}$  определяли с использованием гамма-бета-спектрометра МКС-АТ1315 (УП «Атомтех», Беларусь). Рентгенограммы образцов записывали на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker, Германия), идентификацию кристаллических фаз проводили с использованием программы Qualx2.0 [17] и открытой кристаллографической базы (COD, SQLITE3). Распределение по размеру и медианное значение размера частиц ( $d_{0,5}$ ) после ультразвуковой обработки определяли методом лазерной дифракции на анализаторе Mastersizer 2000 с модулем Hydro 2000S (Malvern, Великобритания).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве модельных отложений, вынесенных на ОИОС из активной зоны, был использован образец природного магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Рентгенограмма образца приведена на рис. 1 (спектр 1). Можно увидеть, что магнетит содержит примеси гематита  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , обедненных по титану ильменитов состава  $\text{Fe}_{1+x}\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  и шпинелидов состава  $\text{Fe}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_4$ . Уже после 10 мин МХА наблюдается снижение рефлексов примесей (спектр 2), а при увеличении времени обработки до 30 мин происходит полная аморфизация примесей, о чем свидетельствует изменение соотношения пиков в спектрах: после 30–60 мин МХА наблюдаются дифракционная картина, характерная для чистых фаз магнетита и гематита.

Анализ распределения частиц магнетита в зависимости от продолжительности МХА показал, что в первые 10 мин происходит наиболее резкое снижение медианного размера ( $d_{0,5}$ ), в дальнейшем наряду с увеличением доли частиц с размером менее 10 мкм, появляются крупные вторичные агрегаты (рис. 2). Такое поведение, характерное для мелкодисперсного магнетита и описанное в литературе [18], затрудняет изме-

рение реального размера частиц, однако плавное снижение медианного размера частиц с увеличением времени МХА показывает, что процесс измельчения магнетита продолжается.

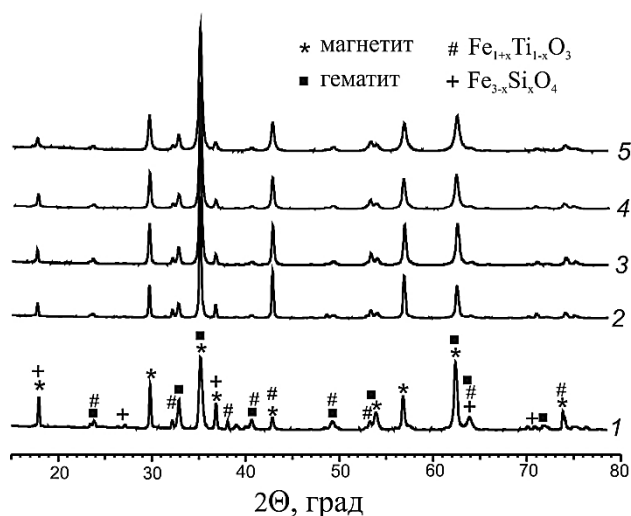


Рис. 1. Рентгенограммы магнетита: исходный образец (1); образцы после МХА в течение 10 (2), 20 (3), 30 (4) и 60 (5) мин

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of magnetite: initial sample (1); samples after MCA for 10 (2), 20 (3), 30 (4), and 60 (5) minutes

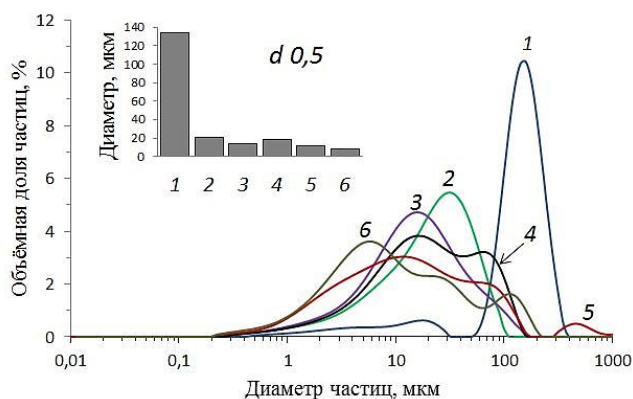


Рис. 2. Распределение и медианное значение размера частиц (врезка) магнетита: исходный образец (1); образцы после МХА в течение 10 (2), 20 (3), 30 (4), 60 (5) и 90 (6) мин

Fig. 2. Distribution and median values of the particle size (insert) for magnetite after MCA for 10 (2), 20 (3), 30 (4), 60 (5), and 90 (6) minutes

На рис. 3, а представлены результаты эксперимента по растворению магнетита трилоном Б до и после МХА. Влияние МХА выражается в резком возрастании концентрации железа в растворе пропорционально времени МХА в первые трое суток эксперимента. Данный эффект связан, вероятнее всего, с разрушением труднорастворимых примесных фаз, содержащих титан и кремний. Далее в наклоне кинетических кривых не обнаруживается зависимости от времени МХА для активированных образцов. Это можно объяснить разнонаправленным влиянием двух

факторов: с одной стороны, снижением размера частиц, с другой – усилением процессов агрегации мелкодисперсной фракции магнетита. При использовании 3 М азотной кислоты происходит постепенное возрастание концентрации железа в растворе, изломов на кинетических кривых не наблюдается. После 60 суток контакта в азотно-кислый раствор переходит в 3–4 раза больше ионов железа, чем в раствор трилона Б, однако, относительное содержание железа, отнесенное к количеству молей кислоты, значительно ниже, чем в эксперименте с трилоном Б (рис. 3, б). Наибольшая разница в относительном содержании железа в растворах трилона Б и азотной кислоты наблюдалась на третьи сутки эксперимента: в 155 раз для 10 мин МХА с плавным снижением до разницы в 80 раз для 90 мин МХА. Такое различие в относительном содержании железа объясняется различием механизмов растворения оксида железа в зависимости от состава раствора. В присутствии минеральных кислот (азотной, серной) растворение происходит главным образом при участии протонов, в то время как в присутствии органических лигандов на растворение в основном влияют процессы комплексообразования и переноса заряда [19].

Согласно литературным данным, процесс растворения оксидов железа в присутствии органических лигандов включает комплексообразование в растворе и на поверхности. Адсорбция, в результате которой образуется поверхностный комплекс, ослабляет связь металл-кислород на поверхности кристаллической решетки. Кроме того, комплексообразование с поверхностным Fe(III) облегчает перенос электронов между растворенным Fe(II) и поверхностным Fe(III) и способствует растворению поверхностного Fe(III) [20]. Эксперимент по растворению активированного магнетита органическими кислотами показывает, что эффективность растворения снижается в ряду щавелевая кислота > аскорбиновая > лимонная (табл. 1). Константы устойчивости комплексов железа со щавелевой и лимонной кислотами ( $\log K_1$ ) различаются незначительно для Fe(II)/Fe(III) и составляют 4,7/9,4 и 3,2/11,85 соответственно. Существенное различие в растворении магнетита объясняется не только химией растворов этих кислот (диссоциация и комплексообразование), но и влиянием их структурных различий на поверхностное комплексообразование: щавелевая кислота занимает меньшую площадь на поверхности оксида, поэтому концентрация поверхностных комплексов выше [22], а в отношении аскорбиновой кислоты преобладает механизм восстановительного растворения (для щавелевой он дополняет поверхностное комплексообразование). Поэтому в щавелевой и аскорбиновой кислотах растворение протекает с большей эффективностью [23].

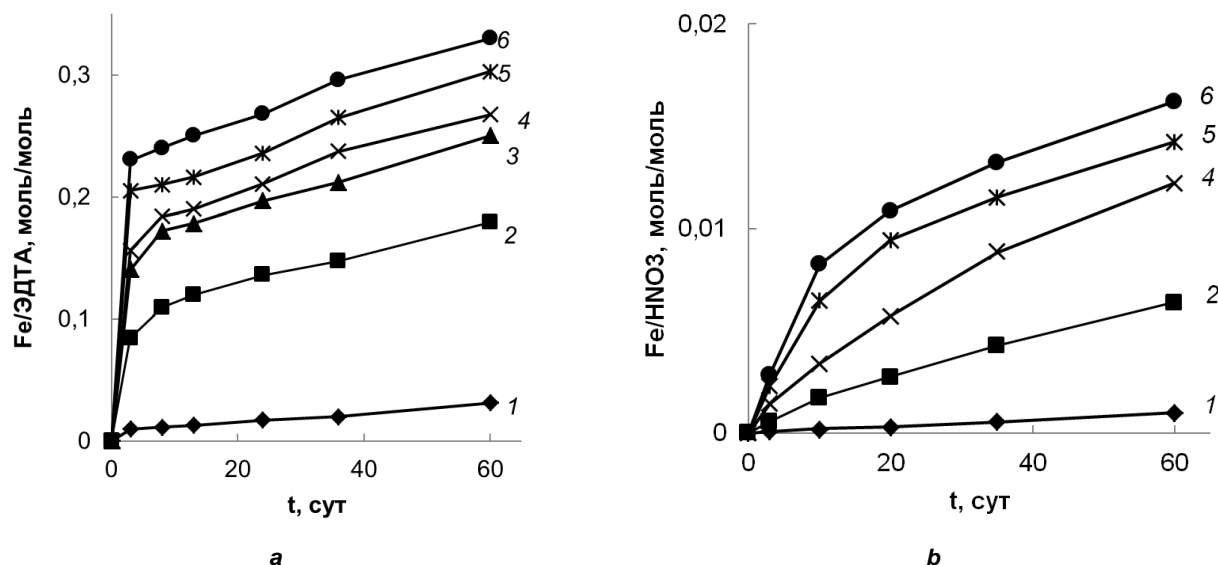


Рис. 3. Относительное содержание железа в 0,02 М раствора трилона Б (а) и 3 М раствора  $\text{HNO}_3$  (б) в зависимости от времени растворения образцов: исходного магнетита (1) и магнетита после МХА в течение 10 (2), 20 (3), 30 (4), 60 (5) и 90 (6) минут. Ж:Т – 250 мл/г

Fig. 3. Relative iron content in 0.02 M solution of Trilon B (a) and 3 M solution of  $\text{HNO}_3$  (b) depending on the dissolution time of the samples: initial magnetite (1) and magnetite after MCA for 10 (2), 20 (3), 30 (4), 60 (5), and 90 (6) minutes. L:S – 250 ml/g

Таблица 1. Относительная концентрация железа, перешедшего в 0,05 М растворы кислот при растворении магнетита, активированного в течение 30 мин (Ж:Т – 100 мл/г)

Table 1. Relative concentration of iron transferred to 0.05 M acids solutions at dissolution of magnetite activated for 30 minutes (L:S – 100 ml/g)

Кислота	$\text{pH}_{\text{исх}}$	Железо/кислота, моль/моль					
		$t$ , сут.					
		1	3	7	10	20	30
Щавелевая	1,55	0,584	0,610	0,641	0,650	0,603	0,599
Аскорбиновая	2,78	0,148	0,340	0,455	0,510	0,524	0,529
Лимонная	2,22	0,033	0,063	0,097	0,131	0,165	0,227

Исходя из результатов эксперимента по растворению оксида кислотами было сделано предположение, что при МХА в присутствии органических кислот, добавленных в виде сухих реагентов, возможны твердофазные реакции, приводящие к

повышению эффективности растворения оксидов в присутствии трилона Б. В качестве активирующих добавок использовали сухие реагенты – щавелевую, аскорбиновую, лимонную кислоты, а также трилон Б (табл. 2).

Таблица 2. Относительная концентрация железа, перешедшего в 0,02 М раствор трилона Б при растворении магнетита, активированного в течение 30 мин

Table 2. Relative concentration of iron transferred to 0.02 M solution of Trilon B at dissolution of magnetite activated for 30 minutes

МХА		Растворение		Железо/трилон Б*, моль/моль			
Реагент (кислота)	Массовая доля реагента в смеси, %	Ж:Т, мл/г	Расчетная концентрация реагента в растворе, моль/л	$t$ , сут.			
				1	7	20	30
Щавелевая	50	100	0,079	0,312	0,399	0,483	0,498
Аскорбиновая	50	100	0,056	0,091	0,128	0,202	0,205
Лимонная	50	100	0,052	0,127	0,171	0,286	0,271
Трилон Б	50	100	0,027	0,023	0,055	0,095	0,107
Щавелевая	50	500	0,016	0,717	0,897	0,942	0,962
Щавелевая	20	312	0,006	0,455	0,494	0,582	0,622
Без реагентов	–	100	–	0,033	0,122	0,174	0,208
Без реагентов	–	500	–	0,234	0,263	0,277	0,307

\* Отнесено к количеству трилона Б, содержащемуся в 0,02 М растворе при указанных отношениях Ж:Т.

Как видно из данных, представленных в табл. 2, количество перешедшего в раствор железа, отнесенное к содержанию в растворе трилона Б, увеличивается. Однако при сопоставлении данных, представленных в табл. 1 и 2, обнаруживается, что фактически происходит снижение растворимости оксида железа по сравнению с оксидом, активированным без реагентов: суммарная концентрация комплексообразующих агентов (добавленных при МХА кислот и содержащегося в растворе трилона Б) увеличивается (см. табл. 2) по сравнению с безреагентной МХА (см. табл. 1), а относительное содержание железа в растворе с учетом добавленных кислот снижается. Этот эффект хорошо виден на примере МХА с трилоном Б: после безреагентной МХА в раствор переходит больше железа, чем после МХА с трилоном Б, несмотря на то что в последнем случае суммарная концентрация трилона Б выше. Данное явление мы связываем с образованием труднорастворимой оболочки на поверхности частиц магнетита в результате твердофазной реакции с комплексообразующим реагентом.

Как видно из рентгенограмм образцов (рис. 4), после МХА с реагентами обнаруживается новая кристаллическая фаза. Для магнетита, активированного с трилоном Б, лимонной и аскорбиновой кислотами, она не идентифицирована, а в случае применения щавелевой кислоты идентифицируется оксалат железа (II) и остатки непрореагировавшей кислоты. При отмывке водой остатки реагента растворяются, а рефлексы оксалата железа сохраняются. Подобный случай описан в работе [24]: на поверхности частиц металлического железа образовалась оболочка оксалата железа (II) в результате взаимодействия сухой щавелевой кислоты и поверхностного гематита. Низкая растворимость образованных оболочек, вероятно, препятствует переходу железа в раствор, особенно при низких величинах Ж:Т. Увеличение отношения Ж:Т способствует растворению оксида железа, что показано для образца, активированного в присутствии щавелевой кислоты: относительная концентрация железа существенно возрастает по сравнению с безреагентной МХА (см. табл. 2).

Для исследования влияния МХА на эффективность дезактивации ОИОС был использован модельный катионит КУ-2-8, загрязненный радионуклидами  $^{57}\text{Co}$ , входящими в состав магнитных

отложений и не удаляемыми при кислотно-щелочной регенерации. Как видно из табл. 3, МХА смолы незначительно повышает десорбцию радионуклидов  $^{57}\text{Co}$  из магнетитовых отложений по сравнению с неактивированным образцом. При этом для образца, активированного в присутствии щавелевой кислоты, после 24 ч контакта с раствором степень дезактивации ниже, чем для неактивированного образца. Однако визуально, несмотря на низкую десорбцию радионуклидов в раствор, в образце, активированном в присутствии щавелевой кислоты, наблюдалось полное растворение отложений в течение первых часов. Низкая степень десорбции в данном случае объясняется вторичной сорбцией радионуклидов кобальта, высвобожденных при растворении отложений, на функциональных группах катионита. Данный эффект устраняется добавлением в раствор конкурирующих ионов: после добавления в растворы нитрата натрия до концентрации 200 г/л происходит десорбция этих радионуклидов из матрицы катионита.

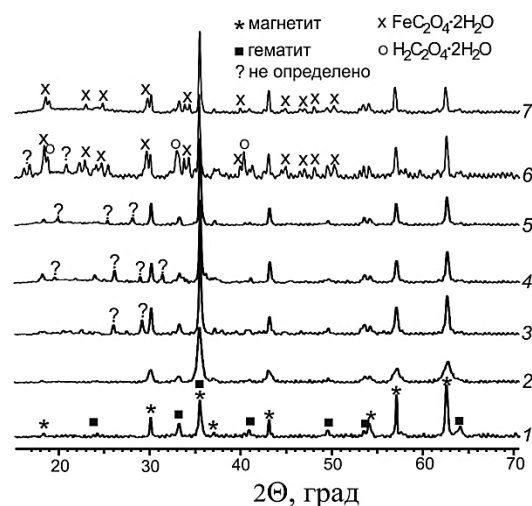


Рис. 4. Рентгенограммы магнетита: исходный образец (1); образцы после МХА без реагентов (2); с трилоном Б (3); лимонной (4), аскорбиновой (5), щавелевой (6) кислотами; после МХА со щавелевой кислотой и отмывки водой (7)

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of magnetite: initial sample (1), samples after MCA without reagents (2); with Trilon B (3); with citric acid (4), with ascorbic acid (5), with oxalic acid (6); after MCA with oxalic acid and washing with water (7)

Таблица 3. Зависимость степени дезактивации (S, %) модельного катионита от условий предварительной обработки

Table 3. Dependence of the decontamination degree of the model cation-exchanger on the pretreatment conditions

Предварительная обработка катионита		S, %				
		Трилон Б, 0,02 М			NaNO <sub>3</sub> , 200 г/л	
		t, ч			t, ч	
МХА	Реагент	1	3	24	1	24
-	-	9,08	11,8	13,9	20,5	23,2
+	-	19,8	20,1	21,2	26,9	33,6
+	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	12,3	14,2	16,3	98,9	99,5



Следует отметить, что добавление щавелевой кислоты в дезактивирующий раствор при дезактивации катионита, активированного в отсутствие реагентов, интенсифицирует растворение модельных отложений. Однако скорость растворения отложений при использовании щавелевой кислоты в качестве активатора значительно выше. Так, в табл. 4 приведены результаты эксперимента по дезактивации модельного катионита с использованием одинакового коли-

чества реагента, но в первом случае щавелевая кислота вводилась при МХА, а во втором – в дезактивирующий раствор. Видно, что наиболее эффективной дезактивации можно достичь предварительной МХА отложений в присутствии сухой щавелевой кислоты. Небольшое снижение степени дезактивации по сравнению с экспериментом, результаты которого приведены в табл. 3, связано, вероятно, с более низким pH раствора.

**Таблица 4.** Зависимость степени дезактивации ( $S$ , %) катионита от способа введения щавелевой кислоты при дезактивации раствором, содержащим 0,02 моль/л трилона Б и 200 г/л  $\text{NaNO}_3$

**Table 4.** Dependence of the degree of decontamination ( $S$ , %) of the cation-exchange resin on oxalic acid introducing mode at decontamination by solution containing 0.02 mol/L of Trilon B and 200 g/L of  $\text{NaNO}_3$

Способ введения щавелевой кислоты	$S$ , %		
	$t$ , ч		
	1	3	24
При МХА	84,5	95,7	95,9
В дезактивирующий раствор	18,5	28,9	90,9

## ВЫВОДЫ

Установлено, что при МХА модельного магнетита происходит значительное уменьшение объема частиц и разрушение примесных фаз ильменита и шпинелита, в результате чего ускоряется растворение оксидов железа в растворах трилона Б и азотной кислоты. Эффективность перехода железа в растворы кислот увеличивается пропорционально времени МХА. Предположено, что МХА в присутствии органических

кислот приводит к образованию на поверхности частиц оксида оболочек, затрудняющих растворение при невысоких значениях соотношения Ж:Т. Для образцов после МХА со щавелевой кислотой наблюдали растворение оболочек при повышении Ж:Т. МХА катионита КУ-2-8, загрязненного модельными отложениями, содержащими радионуклиды  $^{57}\text{Co}$ , с последующей дезактивацией растворами на основе трилона Б позволила снизить активность катионита на 95–99,5%.

## СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- Hussain A., Al-Othmany D. Treatment and Conditioning of Spent Ion Exchange Resin from Nuclear Power Plant // *Advances in Physics Theories and Applications*. 2013. Vol. 15. P. 79–90.
- Wang J., Wan Z. Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry // *Progress in Nuclear Energy*. 2015. Vol. 78. P. 47–55. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.08.003>.
- Abdel Rahman R. O., Zaki A. A. Comparative analysis of nuclear waste solidification performance models: Spent ion exchanger-cement based wasteforms // *Process Safety and Environmental Protection*. 2020. Vol. 136. P. 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.038>.
- Leybros A., Ruiz J. C., D'Halluin T., Ferreri E., Grandjean A. Treatment of spent ion exchange resins: Comparison between hydrothermal and acid leaching processes // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020. Vol. 8, no. 4. Article number 103873. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103873>.
- Xu T., Wang S., Li Y., Zhang J., Li J., Zhang Y., Yang C. Optimization and mechanism study on destruction of the simulated waste ion-exchange resin from the nuclear industry in supercritical water // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020. Vol. 59, no. 40. P. 18269–18279. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02732>.
- Castro H. A., Rodríguez R. A., Luca V., Bianchi H. L. Pyrolysis and high performance plasma treatment applied to spent ion exchange resins // *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science*. 2019. Vol. 5, no. 2. Article number 020901. 8 p. <https://doi.org/10.1115/1.4042193>.
- Palamarchuk M., Egorin A., Tokar E., Tutov M., Marinin D., Avramenko V. Decontamination of spent ion-exchangers contaminated with cesium radionuclides using resorcinol-formaldehyde resins // *Journal of Hazardous Materials*. 2017. Vol. 321. P. 326–334. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.005>.
- Korchagin Yu. P., Arefev E. K., Korchagin E. Yu. Improvement of technology for treatment of spent radioactive ion-exchange resins at nuclear power stations // *Thermal Engineering*. 2010. Vol. 57, no. 7. P. 593–597. <https://doi.org/10.1134/S0040601510070104>.
- Паламарчук М.С., Токарь Э.А., Тутов М.В., Егорин А.М. Дезактивация отработанных ионообменных смол, загрязнённых радионуклидами цезия и кобальта // *Экология и промышленность России*. 2019. Т. 23, № 4. С. 20–24. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-4-20-24>.
- Shih Y.-H., Wen T.-J., Chen L.-C., Tsai T.-L. Characterization of solid particles sampled from con-

densates in boiling water reactor // Nuclear Science and Techniques. 2016. Vol. 27, no. 2. Article number 40. <https://doi.org/10.1007/s41365-016-0051-4>.

11. Tokar E. A., Matskevich A. I., Palamarchuk M. S., Parotkina Y. A., Egorin A. M. Decontamination of spent ion exchange resins contaminated with iron-oxide deposits using mineral acid solutions // Nuclear Engineering and Technology. 2021. Vol. 53, no. 9. P. 2918–2925. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.03.022>.

12. Ou Z., Li J., Wang Z. Application of mechanochemistry to metal recovery from second-hand resources: a technical overview // Environmental Science: Processes and Impacts. 2015. Vol. 17, no. 9. P. 1522–1530. <https://doi.org/10.1039/c5em00211g>.

13. Tan Q., Deng C., Li J. Innovative application of mechanical activation for rare earth elements recovering: process optimization and mechanism exploration // Scientific Reports. 2016. Vol. 6, no. 1. Article number 19961. 10 p. <https://doi.org/10.1038/srep19961>.

14. Tan Q., Li J. Recycling metals from wastes: a novel application of mechanochemistry // Environmental Science & Technology. 2015. Vol. 49, no. 10. P. 5849–5861. <https://doi.org/10.1021/es506016w>.

15. Van Loy S., Önal M. A. R., Binnemans K., Van Gerven T. Recovery of valuable metals from NdFeB magnets by mechanochemically assisted ferric sulfate leaching // Hydrometallurgy. 2020. Vol. 191. Article number 105154. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105154>.

16. Wang M.-M., Zhang C.-C., Zhang F.-S. Recycling of spent lithium-ion battery with polyvinyl chloride by mechanochemical process // Waste Management. 2017. Vol. 67. P. 232–239. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.013>.

17. Altomare A., Corriero N., Cuocci C., Falcichio A., Moliterni A., Rizzi R. QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW\_COD // Journal of Applied Crystallography. 2015. Vol. 48, no. 2. P. 598–603. <https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>.

18. Salazar-Camacho C., Villalobos M., de la Luz Rivas-Sánchez M., Arenas-Alatorre J., Alcaraz-Cienfuegos J., Gutiérrez-Ruiz M.E. Characterization and surface reactivity of natural and synthetic magnetites // Chemical Geology. 2013. Vol. 347. P. 233–245. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.03.017>.

19. Salmimies R., Mannila M., Kallas J., Häkkinen A. Acidic dissolution of magnetite: Experimental study on the effects of acid concentration and temperature // Clays and Clay Minerals. 2011. Vol. 59, no. 2. P. 136–146. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590203>.

20. Biswakarma J., Kang K., Borowski S. C., Schenkeveld W. D. C., Kraemer S. M., Hering J. G., et al. Fe(II)-catalyzed ligand-controlled dissolution of iron(hydr)oxides // Environmental Science & Technology. 2019. Vol. 53, no. 1. P. 88–97. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03910>.

21. Kim E. J., Lee J.-C., Baek K. Abiotic reductive extraction of arsenic from contaminated soils enhanced by complexation: Arsenic extraction by reducing agents and combination of reducing and chelating agents // Journal of Hazardous Material. 2015. Vol. 283. P. 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.055>.

22. Kallay N., Matijević E. Adsorption at solid/solution interfaces. 1. Interpretation of surface complexation of oxalic and citric acids with hematite // Langmuir. 1985. Vol. 1, no. 2. P. 195–201. <https://doi.org/10.1021/la00062a003>.

23. Zhang Y., Kallay N., Matijević E. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. 7. Hematite-oxalic acid and -citric acid systems // Langmuir. 1985. Vol. 1, no. 2. P. 201–206. <https://doi.org/10.1021/la00062a004>.

24. Wu S., Deng S., Ma Z., Liu Y., Yang Y., Jiang Y. Ferrous oxalate covered ZVI through ball-milling for enhanced catalytic oxidation of organic contaminants with persulfate // Chemosphere. 2022. Vol. 287. Part 4. Article number 132421. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132421>.

## REFERENCES

1. Hussain A., Al-Othmany D. Treatment and Conditioning of Spent Ion Exchange Resin from Nuclear Power Plant. *Advances in Physics Theories and Applications*. 2013;15:79–90.

2. Wang J., Wan Z. Treatment and disposal of spent radioactive ion-exchange resins produced in the nuclear industry. *Progress in Nuclear Energy*. 2015;78:47–55. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.08.003>.

3. Abdel Rahman R. O., Zaki A. A. Comparative analysis of nuclear waste solidification performance models: Spent ion exchanger-cement based wasteforms. *Process Safety and Environmental Protection*. 2020;136:115–125. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.12.038>.

4. Leybros A., Ruiz J. C., D'Halluin T., Ferreri E., Grandjean A. Treatment of spent ion exchange re-

sins: Comparison between hydrothermal and acid leaching processes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020;8(4):103873. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103873>.

5. Xu T., Wang S., Li Y., Zhang J., Li J., Zhang Y., Yang C. Optimization and mechanism study on destruction of the simulated waste ion-exchange resin from the nuclear industry in supercritical water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2020; 59(40):18269–18279. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c02732>.

6. Castro H. A., Rodríguez R. A., Luca V., Bianchi H. L. Pyrolysis and high performance plasma treatment applied to spent ion exchange resins. *Journal of Nuclear Engineering and Radiation Science*. 2019;5(2):020901. <https://doi.org/10.1115/1.4042193>.



7. Palamarchuk M., Egorin A., Tokar E., Tutov M., Marinin D., Avramenko V. Decontamination of spent ion-exchangers contaminated with cesium radionuclides using resorcinol-formaldehyde resins. *Journal of Hazardous Materials*. 2017;321:326–334. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.09.005>.
8. Korchagin Yu. P., Arefev E. K., Korchagin E. Yu. Improvement of technology for treatment of spent radioactive ion-exchange resins at nuclear power stations. *Thermal Engineering*. 2010;57(7):593–597. <https://doi.org/10.1134/S0040601510070104>.
9. Palamarchuk M. S., Tokar E. A., Tutov M. V., Yegorin A. M. Deactivation of spent ion-exchange resins contaminated by cesium and cobalt radionuclides. *Ekologia i promyshlennost Rossii = Ecology and Industry of Russia*. 2019;23(4):20–24. (In Russian). <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-4-20-24>.
10. Shih Y.-H., Wen T.-J., Chen L.-C., Tsai T.-L. Characterization of solid particles sampled from condensates in boiling water reactor. *Nuclear Science and Techniques*. 2016;27(2):40. <https://doi.org/10.1007/s41365-016-0051-4>.
11. Tokar E. A., Matskevich A. I., Palamarchuk M. S., Parotkina Y. A., Egorin A. M. Decontamination of spent ion exchange resins contaminated with iron-oxide deposits using mineral acid solutions. *Nuclear Engineering and Technology*. 2021;53(9):2918–2925. <https://doi.org/10.1016/j.net.2021.03.022>.
12. Ou Z., Li J., Wang Z. Application of mechanochemistry to metal recovery from second-hand resources: a technical overview. *Environmental Science: Processes and Impacts*. 2015;17(9):1522–1530. <https://doi.org/10.1039/c5em00211g>.
13. Tan Q., Deng C., Li J. Innovative application of mechanical activation for rare earth elements recovering: process optimization and mechanism exploration. *Scientific Reports*. 2016;6(1):19961. <https://doi.org/10.1038/srep19961>.
14. Tan Q., Li J. Recycling metals from wastes: a novel application of mechanochemistry. *Environmental Science & Technology*. 2015;49(10):5849–5861. <https://doi.org/10.1021/es506016w>.
15. Van Loy S., Önal M. A. R., Binnemans K., Van Gerven T. Recovery of valuable metals from NdFeB magnets by mechanochemically assisted ferric sulfate leaching. *Hydrometallurgy*. 2020;191:105154. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105154>.
16. Wang M.-M., Zhang C.-C., Zhang F.-S. Recycling of spent lithium-ion battery with polyvinyl chloride by mechanochemical process. *Waste Management*. 2017;67:232–239. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.05.013>.
17. Altomare A., Corriero N., Cuocci C., Falcichio A., Moliterni A., Rizzi R. QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW\_COD. *Journal of Applied Crystallography*. 2015;48(2):598–603. <https://doi.org/10.1107/S1600576715002319>.
18. Salazar-Camacho C., Villalobos M., de la Luz Rivas-Sánchez M., Arenas-Alatorre J., Alcaraz-Cienfuegos J., Gutiérrez-Ruiz M.E. Characterization and surface reactivity of natural and synthetic magnetites. *Chemical Geology*. 2013;347:233–245. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.03.017>.
19. Salmimies R., Mannila M., Kallas J., Häkkinen A. Acidic dissolution of magnetite: Experimental study on the effects of acid concentration and temperature. *Clays and Clay Minerals*. 2011;59(2):136–146. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2011.0590203>.
20. Biswakarma J., Kang K., Borowski S. C., Schenkeveld W. D. C., Kraemer S. M., Hering J. G., et al. Fe(II)-catalyzed ligand-controlled dissolution of iron(hydr)oxides. *Environmental Science & Technology*. 2019;53(1):88–97. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b03910>.
21. Kim E. J., Lee J.-C., Baek K. Abiotic reductive extraction of arsenic from contaminated soils enhanced by complexation: Arsenic extraction by reducing agents and combination of reducing and chelating agents. *Journal of Hazardous Material*. 2015;283:454–461. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.055>.
22. Kallay N., Matijević E. Adsorption at solid/solution interfaces. 1. Interpretation of surface complexation of oxalic and citric acids with hematite. *Langmuir*. 1985;1(2):195–201. <https://doi.org/10.1021/la00062a003>.
23. Zhang Y., Kallay N., Matijević E. Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents. 7. Hematite-oxalic acid and -citric acid systems. *Langmuir*. 1985;1(2):201–206. <https://doi.org/10.1021/la00062a004>.
24. Wu S., Deng S., Ma Z., Liu Y., Yang Y., Jiang Y. Ferrous oxalate covered ZVI through ball-milling for enhanced catalytic oxidation of organic contaminants with persulfate. *Chemosphere*. 2022;287(4):132421. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132421>.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**М. С. Паламарчук,**  
научный сотрудник,  
Институт химии ДВО РАН,  
690022, г. Владивосток,  
пр-т 100-летия Владивостока, 159,  
Российская федерация,  
marina\_p@ich.dvo.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-3305-741X>

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Marina S. Palamarchuk,**  
Researcher,  
Institute of Chemistry FEB RAS,  
159, 100-letya Vladivostoka Ave.,  
Vladivostok, 690022,  
Russian Federation,  
marina\_p@ich.dvo.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-3305-741X>

**Д. Х. Шлык,**

к.х.н., научный сотрудник,  
Институт химии ДВО РАН,  
690022, г. Владивосток,  
пр-т 100-летия Владивостока, 159,  
Российская федерация,  
daria79@list.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-4247-4872>

**С. Ю. Братская,**

д.х.н., член-корреспондент РАН,  
заведующая отделом сорбционных технологий  
и функциональных материалов,  
Институт химии ДВО РАН,  
690022, г. Владивосток,  
пр-т 100-летия Владивостока, 159,  
Российская федерация,  
sbratska@ich.dvo.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-4954-0422>

**Darya Kh. Shlyk,**

Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,  
Institute of Chemistry FEB RAS,  
159, 100-letya Vladivostoka Ave.,  
Vladivostok, 690022,  
Russian Federation,  
daria79@list.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-4247-4872>

**Svetlana Yu. Bratskaya,**

Dr. Sci. (Chemistry), Corresponding  
member of RAS,  
Head of the Department of Sorption  
Technologies and Functional Materials,  
Institute of Chemistry FEB RAS,  
159, 100-letya Vladivostoka Ave.,  
Vladivostok, 690022,  
Russian Federation,  
sbratska@ich.dvo.ru  
<https://orcid.org/0000-0003-4954-0422>

***Вклад авторов***

Паламарчук М. С. – концептуализация; методология; проведение экспериментов; анализ и визуализация экспериментальных данных; написание текста.

Шлык Д. Х. – проведение экспериментов; анализ и визуализация экспериментальных данных.

Братская С. Ю. – методология; проведение экспериментов; анализ и визуализация экспериментальных данных; доработка текста.

***Конфликт интересов***

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.*

***Информация о статье***

Поступила в редакцию 29.10.2021.

Одобрена после рецензирования 15.11.2021.

Принята к публикации 30.11.2021.

***Contribution of the authors***

Palamarchuk M. S. – conceptualization; methodology; investigation; visualization; writing – original draft.

Shlyk D. Kh. – investigation; visualization.

Bratskaya S. Yu. – methodology; investigation; visualization; writing – review and editing.

***Conflict interests***

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

*The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.*

***Information about the article***

The article was submitted 29.10.2021.

Approved after reviewing 15.11.2021.

Accepted for publication 30.11.2021.