

ISSN 0033-8311

Том 65, Номер 3

Май - Июнь 2023



РАДИОХИМИЯ

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 3, 2023

Результаты НИОКР по созданию технологии и изготовлению на ФГУП «ГХК» таблетированного РЕМИКС-топлива для РУ ВВЭР-1000 <i>Г. А. Апальков, О. Г. Баранов, А. А. Карпенко, А. В. Лысков, А. Н. Самохвалов, Ю. С. Ярополов</i>	203
Растворение оксидов актиноидов в карбонатных растворах <i>Н. М. Червяков, А. В. Бояринцев, Г. В. Костилова, С. И. Степанов</i>	214
Математическая модель полупротивоточного процесса экстракционного разделения лютеция и иттербия и ее верификация на модельных растворах <i>Е. В. Амбул, Н. Д. Голецкий, А. А. Наумов, Е. А. Пузилов, М. В. Мамчич, А. В. Бизин, А. И. Медведева</i>	226
«Горячий» тест разделения америция и кюрия методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии <i>В. Л. Виданов, П. В. Парабин, Г. Л. Гуров, С. С. Широков, А. Ю. Шадрин</i>	234
Влияние альфа-распада ^{238}Pu на свойства боросиликатного стекла ОДЦ ФГУП ГХК <i>А. С. Алой, Н. Ф. Карпович, Т. И. Кольцова, А. А. Мурзин, П. В. Сластухина, Д. М. Яндаев, О. С. Дмитриева</i>	240
Растворение смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива <i>В. Н. Момотов, Е. А. Ерин, А. Ю. Волков, М. И. Хамдеев, Д. Е. Тихонова, П. В. Лакеев, К. Н. Двоеглазов</i>	249
Механизмы окисления и восстановления плутония(III–VI) в растворах с pH выше 1 <i>В. П. Шилов</i>	262
Термодинамическое моделирование термических процессов с участием радионуклидов урана, плутония, европия при нагреве радиоактивного графита в атмосфере воздуха <i>Н. М. Барбин, С. А. Титов, Д. И. Терентьев, А. М. Кобелев</i>	269
Выделение радионуклидов РЗЭ и ТПЭ из облученных мишеней хроматографическим методом с использованием интеркаляторов – ионов цветных металлов <i>О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, Е. А. Козлитин</i>	277
Сорбция радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr на цеолитах различного генезиса <i>В. В. Милютин, П. Е. Белоусов, Н. А. Некрасова, В. В. Крупская</i>	285
Ковалентное связывание с нанодиамазами меченных тритием производных 18-КРАУН-6 <i>А. Г. Казаков, Т. Ю. Екатова, Ю. С. Бабеня, Г. А. Бадун</i>	293

РЕЗУЛЬТАТЫ НИОКР ПО СОЗДАНИЮ ТЕХНОЛОГИИ И ИЗГОТОВЛЕНИЮ НА ФГУП «ГХК» ТАБЛЕТИРОВАННОГО РЕМИКС-ТОПЛИВА ДЛЯ РУ ВВЭР-1000¹

© 2023 г. Г. А. Апальков^{а,*}, О. Г. Баранов^а, А. А. Карпенко^а,
А. В. Лысиков^б, А. Н. Самохвалов^б, Ю. С. Ярополов^б

^а Горно-химический комбинат, 662978, Железногорск Красноярского края, ул. Ленина, д. 53

^б Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А.А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а

*e-mail: glaapalkov@rosatom.ru

Поступила в редакцию 28.12.2022, после доработки 28.12.2022, принята к публикации 17.01.2023

Представлен обзор основных результатов НИОКР 2020–2021 гг. по созданию технологии и изготовлению на ГХК таблетированного РЕМИКС-топлива для реакторных установок ВВЭР-1000. Описаны разработанная аппаратурно-технологическая схема процесса изготовления таблеток, результаты внедрения технологии смешивания и гранулирования порошков с использованием шаровой вибромельницы и подбора режимов работы установки. Обобщены физико-химические характеристики изготовленных таблеток РЕМИКС-топлива.

Ключевые слова: уран-плутониевое топливо, РЕМИКС-топливо, ОЯТ, рецикл, ВВЭР, шаровая вибромельница, таблетки, физико-химические параметры.

DOI: 10.31857/S0033831123030012, **EDN:** ENEYBI

ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных видов рециклируемого топлива для реакторов ВВЭР является РЕМИКС-топливо (REgenerated MIXture of U, Pu oxides: (1.2–1.5)% Pu + (4.2–4.4)% ²³⁵U + U_{рег}), содержащее смесь выделенных при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) плутония и регенерированного урана [1, 2]. Рециклирование урана и плутония как решение проблемы накопления ОЯТ позволит в полной мере использовать энергетический потенциал содержащихся в ОЯТ делящихся материалов в рамках создания в РФ двухкомпонентной ядерной энергетической системы с реакторами на быстрых (РБН) и тепловых нейтронах (РТН) в замкнутом ядерном топливном цикле (ЗЯТЦ), что отражено в

основных положениях актуализированных в 2022 г. Концепции обращения с ОЯТ Госкорпорации «Росатом» на 2023–2035 гг. и перспективу до 2050 г. и Стратегии развития ядерной энергетики РФ до 2050 г. и перспективы на период до 2100 г. [3, 4].

В рамках отраслевых программ «Реферирование РЕМИКС-топлива для организации его продвижения на зарубежные рынки» и «Сбалансированный ЯТЦ» в 2020 г. была сформирована кооперация для производства первой в РФ опытной партии из шести ТВС (дизайна ТВС-2М) с РЕМИКС-топливом [5]. В сформированной кооперации изготовленная на ГХК партия таблеток РЕМИКС-топлива передана в сентябре 2021 г. на Сибирский химический комбинат (СХК) для дальнейшего снаряжения твэлов и сборки ТВС. В ноябре 2021 года опытная партия из шести ТВС-2М с РЕМИКС-топливом поставлена для опытно-промышленной эксплуатации на энергоблоке № 1 с реактором ВВЭР-1000 Бала-

¹По материалам доклада на X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2022 г.)

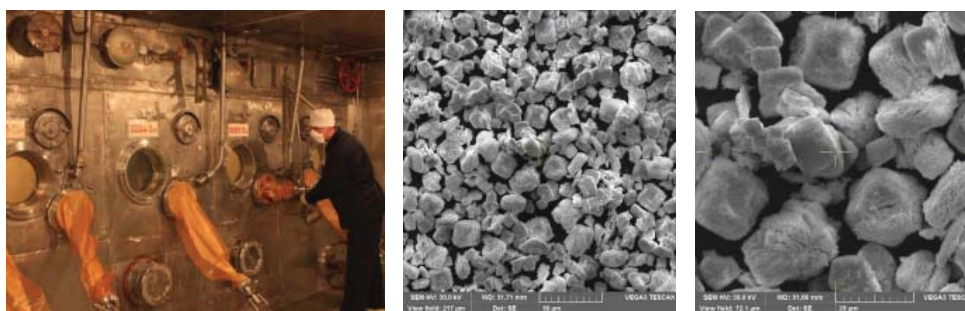


Рис. 1. Узел прокаливания солей плутония и микрофотографии частиц ДП.

ковской АЭС. В декабре 2021 года ТВС загружены в активную зону реактора в ходе плановой перегрузки топлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью выполненных в 2020–2021 гг. на ГХК научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ (НИОКР) являлось разработка технологии и изготовление опытной партии таблеток РЕМИКС-топлива для экспериментального обоснования уран-плутониевого топлива при опытно-промышленной эксплуатации на блоке № 1 Балаковской АЭС.

Основные задачи НИОКР заключались в подготовке производства для изготовления опытной партии таблеток РЕМИКС-топлива, разработке технологии и изготовлении опытной партии таблеток РЕМИКС-топлива для снаряжения твэлов с оболочкой из циркониевого сплава головной партии ТВС-2М, транспортировании опытной партии таблеток РЕМИКС-топлива на СХК.

В марте 2021 г. ВНИИНМ была разработана рабочая конструкторская документация (РКД, с присвоением литеры «И») на таблетки РЕМИКС-топлива в составе чертежа 310.062.001, технических условий 323.001.160 ТУ, паспорта на партию таблеток 323.001.160 ПС и передана на ГХК для изготовления партии таблеток для шести ТВС-2М с РЕМИКС-топливом. Установленные в РКД параметры идентичны ключевым нормативным требованиям для таблеток штатного оксидного уранового топлива для РУ ВВЭР-1000 [6].

Подготовительный этап работ 2020–2021 гг. включал внесение необходимых изменений в условия действия лицензии ГХК на использование

ядерных материалов при выполнении НИОКР, связанных с использованием обогащенного регенерированного урана в производстве таблеток РЕМИКС-топлива (в отличие от используемого в МОКС-производстве «отвального» урана отдельных производств), разработку соответствующих заключений по ядерной и радиационной безопасности, а также оформление материалов для обоснования возможности хранения и перевозки таблеток РЕМИКС-топлива в ТУК-30 с площадки ГХК на СХК.

Процесс фабрикации опытной партии таблеток РЕМИКС-топлива был реализован в период с апреля по сентябрь 2021 г. на базе созданного в 2014 г. на площадке ГХК промышленного производства уран-плутониевого МОКС-топлива для энергоблока № 4 с реактором БН-800 Белоярской АЭС. Технологические операции комплекса автоматизированы и размещаются в цепочке локализующих радиационно-защитных камер и боксов. Производство обеспечивает возможность автоматизированного изготовления ТВС с содержанием в топливе до 30% высокофонового энергетического плутония.

На участке переработки плутония (УПП) выполнялась очистка от америция-241 исходного диоксида плутония (ДП) от переработки ОЯТ энергетических реакторов со склада ПО «Маяк», получены партии ДП (рис. 1), однородные по изотопному составу и обладающие требуемыми керамическими свойствами. В качестве критериев «керамичности» свойств, исходя из опыта производства МОКС-топлива, рассматривались показатели «полная удельная поверхность», «насыпная плотность с утряской» и «размер частиц» порошка ДП. На рис. 1 также представлены микрофотографии ДП, полученные при помощи сканирующего электронного микроскопа Vega



Рис. 2. Роторный пресс и комплекс спекания таблеток.

3LMU с системой энергодисперсионного анализа X-MAX 50 (с увеличением 1000, 3000).

На базе комплекса изготовления таблеток выполнялись технологические операции по дозированию исходных порошков диоксида урана (ДУ, марки РАЗ по 52000-34 ТУ, АО «МСЗ») и плутония, смешиванию и грануляции порошков, приготовлению пресс-порошка, прессованию таблеток на роторном прессе, спеканию таблеток в печах садового типа (рис. 2).

На участке обращения с порошками (рис. 3) выполнялись укрупнение и подготовка «усредненных» партий ДП как после аффинажа, соответствующих требованиям технических условий 2Б.11993 ТУ (ГХК), так и без предварительной очистки от америция на УПП путем прямого сухого смешивания нескольких партий складского ДП с ПО «Маяк» с получением ДП, соответствующего требованиям технических условий 2Б.12865 ТУ (ГХК). Также на участке выполнялись операции сухого шлифования спеченных таблеток с итоговым выходным контролем таблеток, упаковкой таблеток в контейнер и перемещением на склад.

Важным требованием, предъявляемым к уран-плутониевым топливным композициям, яв-

ляется равномерность распределения урана и плутония. Требования по гомогенности или равномерности распределения плутония в топливной композиции обусловлены соображениями безопасной эксплуатации топлива в реакторе. Высокая степень гомогенности распределения плутония в топливе положительно влияет на большинство факторов, связанных с эксплуатацией топлива в реакторе. Чем выше степень гомогенности топлива, тем меньше локальных областей повышенного энерговыделения, ниже температурные напряжения топлива, более равномерная и однородная по времени и объему интенсивность выхода продуктов деления, благодаря чему достигается высокое выгорание топлива и безаварийная работа тепловыделяющих элементов. Поскольку максимальное удельное энерговыделение ограничено предельными характеристиками материалов, то снижение неравномерности энерговыделения дает возможность повысить среднюю тепловую нагрузку на делящийся материал и, следовательно, увеличить мощность активной зоны, глубину и равномерность выгорания топлива, что приводит к улучшению экономических показателей реакторной установки. Однородность энерговыделения обеспечивает равномерность теплового потока и, следовательно, снижение напряжений в обо-



Рис. 3. Участок обращения с порошками МОКС/РЕМИКС-топлива.

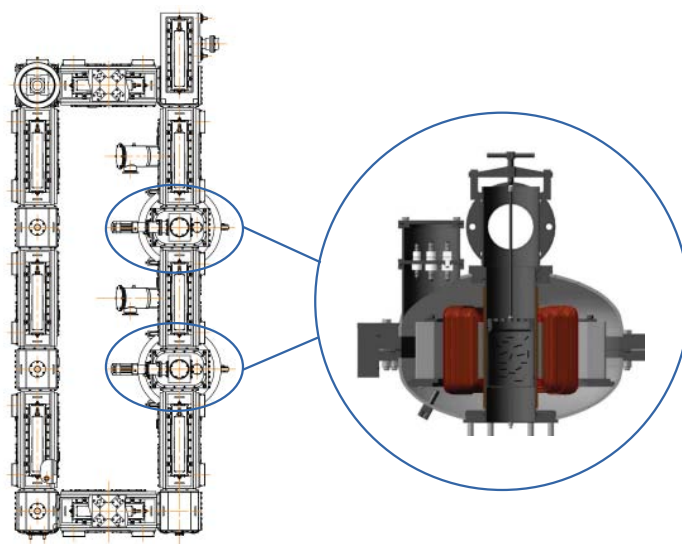


Рис. 4. Схема установки вихревого размола порошков [9] и смесителя ABC-150.

лочке твэла, что положительно сказывается на работоспособности и безопасности конструкции твэла.

Среди известных способов обеспечения равномерности распределения плутония, таких как механическое смешение исходных порошков урана и плутония, химическое соосаждение урана и плутония, получение уран-плутониевых порошков прямой денитрацией растворов нитратов урана и плутония, базовым промышленным вариантом изготовления уран-плутониевого топлива в ближнесрочной перспективе безальтернативно является способ механического смешения раздельно полученных диоксидов урана и плутония. При использовании способа механического смешения важной частью процесса является тонкий разمول (микро-низация) смеси (ди)оксидов урана и плутония, что важно для получения однородной смеси и уплотнения порошка до необходимой степени и качества. Смешение порошков производят в высокоэнергетическом оборудовании с образованием гомогенной структуры изготавливаемых топливных таблеток для обеспечения их соответствия требованиям РКД в части физико-химических свойств и параметров микроструктуры.

Опробованная в производстве таблеток МОКС-топлива для РУ БН-800 на ГХК технология вихревого размола смеси порошков оксидов урана и плутония на стадии подготовки пресс-порошка включала операции загрузки навесок порошков исходных компонентов и инициирующих разمول

ферромагнитных игл в контейнер из немагнитного материала, герметизации контейнера, перемещения контейнера с порошками и ферромагнитными иглами в полость трубы из немагнитного материала, помещенной внутрь катушки индуктора, измельчения и смешивания порошков под воздействием ферромагнитных игл, движущихся в магнитном поле индуктора, извлечения контейнера из трубы, охлаждения контейнера, разгерметизации контейнера и выгрузки полученной порошковой смеси из контейнера в аппарат гранулирования [8]. В составе промышленных установок вихревого размола на ГХК (рис. 4) в качестве механического смесителя диоксидов урана и плутония применялся аппарат вихревого слоя ABC-150 [9, 10].

Установленными в ходе производства МОКС-топлива особенностями применения способа вихревого размола и устройств для его реализации являются следующие:

1. Увеличение производственного цикла получения уран-плутониевого топлива в связи с необходимостью проведения обязательных циклов охлаждения контейнеров с порошками после смешения в вихревых смесителях типа ABC вследствие высокого разогрева смеси порошков (и контейнера) в ходе обработки магнитными иглами.

2. Сложность механических частей узлов установок (систем транспортирования, позиционирования и разгрузки контейнеров), что в отдельных случаях приводит к отказам оборудования и, как следствие,

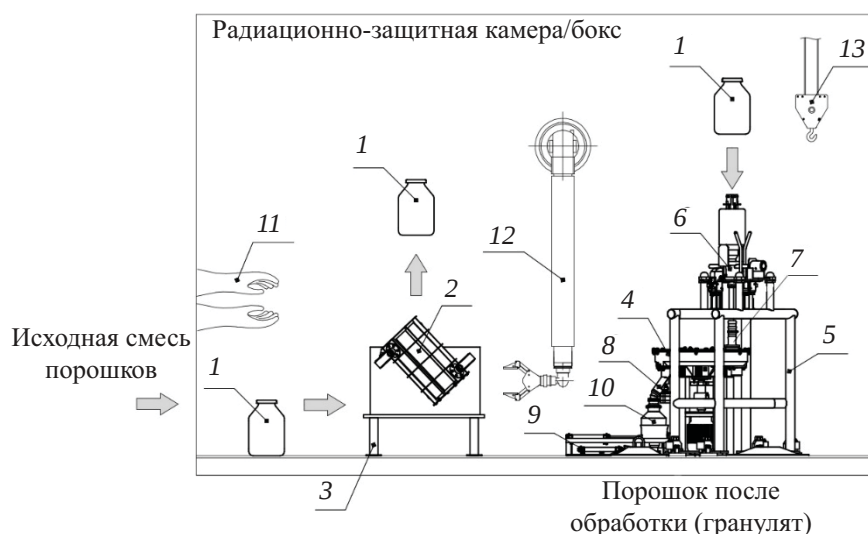


Рис. 5. Схема выполнения операций предварительного усреднения и обработки порошков в шаровой вибромельнице. 1 – контейнер ядерно-безопасного исполнения со смесью порошков оксидов урана и плутония; 2 – механический смеситель типа «пьяная бочка» или турбулентный смеситель типа TURBULA; 3 – станина (для механического смесителя типа «пьяная бочка» или турбулентного смесителя типа TURBULA); 4 – шаровая вибромельница ядерно-безопасного исполнения; 5 – станина шаровой вибромельницы; 6 – устройство загрузки порошков оксидов урана и плутония в шаровую вибромельницу, оснащенное вибропобудителем; 7 – клапан загрузки; 8 – клапан выгрузки; 9 – устройство подстыковки контейнера для выгрузки порошка (гранулята) из вибромельницы; 10 – транспортный контейнер ядерно-безопасного исполнения для приема выгружаемого порошка (гранулята) из вибромельницы; 11 – перчатки (для обслуживания узлов, размещенных в радиационно-защитном боксе); 12 – копирующий манипулятор (для обслуживания узлов, размещенных в радиационно-защитной камере); 13 – внутрикамерный кран (для обслуживания узлов, размещенных в радиационно-защитной камере).

необходимости выполнения ряда операций «вручную» (включая ремонтные работы) с увеличением дозовых нагрузок на персонал.

3. Наличие доли мелких фракций, получаемых смешением порошков в смесителях типа АВС, что оказывает влияние на получение топливных таблеток с требуемыми характеристиками (плотность, «натирания» железа в ходе обработки и др.).

Определяющим фактором необходимости применения для изготовления таблеток РЕМИКС-топлива альтернативных механических смесителей явилась невозможность стабильного обеспечения параметра микроструктуры таблеток «средний эффективный диаметр зерна» в установленном РКД диапазоне 10–25 мкм [7]. С использованием смесителя АВС-150 была изготовлена одна партия таблеток РЕМИКС-топлива, полностью соответствующая требованиям РКД.

На основе имеющегося опыта применения шаровых и молотковых мельниц в технологии производства таблеток керамического оксидного ядерного топлива [11, 12] на ГХК в ходе отработки технологии изготовления таблеток РЕМИКС-топлива

был разработан и адаптирован к условиям фабрики уран-плутониевого топлива способ одновременного измельчения, смешивания и грануляции порошков диоксидов урана и плутония в шаровой вибромельнице [13]. Порошки после обработки обладали достаточной текучестью, что позволило исключить стадии предварительного прессования брикетов (или «шашек») и их последующего размолла в качестве отдельных операций гранулирования (применяемых, например, в случае использования смесителей типа АВС).

Исходные порошки диоксида плутония, как правило, неоднородны по физическо-химическим свойствам (остаточному влагосодержанию, размерам частиц, плотности, содержанию углерода и других примесей). С целью исключения рисков снижения выхода в годный продукт готовых таблеток РЕМИКС-топлива (несоответствий по геометрическим размерам, плотности, структурной и фазовой однородности, величине зерна, содержанию углерода и других лимитируемых примесей) перед обработкой смесей (навесок) диоксидов урана и плутония в шаровой вибромельнице, прово-



Рис. 6. Общий вид шаровой вибромельницы MB-0.01, размещенной в радиационно-защитной камере.

дили предварительное механическое усреднение порошков по изотопному, химическому и гранулометрическому составу в механическом смесителе «пьяная бочка», в частности, турбулентных смесителей типа TURBULA.

На рис. 5 представлена схема выполнения операций предварительного усреднения порошков оксидов урана и плутония с последующей их обработкой (измельчении, смешении и грануляции) в шаровой вибромельнице, реализованная в ходе изготовления таблеток РЕМИКС-топлива [13].

Автоматизация узлов шаровой вибромельницы с возможностью их дистанционного обслуживания позволяет минимизировать выполнение «ручных» операций в ходе фабрикации уран-плутониевого топлива. Операции включения шаровой вибромельницы в работу, управления клапанами загрузки и выгрузки, запуска цикла обработки порошков в шаровой вибромельнице с установлением времени обработки порошков осуществляют прямой дистанционной подачей управляющего воздействия с панели автоматизированного рабочего места, входящей в состав локальной системы управления. Элементы крепления и герметизации частей установки позволяют дистанционно производить их (де)монтаж с заменой отдельных частей без полного извлечения установки из радиационно-защитной камеры (бокса) при работе с порошками уран-плутониевого топлива.

На рис. 6 представлен общий вид шаровой вибромельницы MB-0.01 с размещением в радиационно-защитной камере.

Для достижения целевых характеристик таблеток РЕМИКС-топлива выполняли подбор технологического режима работы оборудования: времени предварительного смешивания (усреднения) навесок порошков ДУ и ДП, времени обработки порошков ДУ и ДП в шаровой вибромельнице, массы загрузки рабочей камеры мелющими телами (шарами), размера и материала мелющих тел (шаров), массы обрабатываемой смеси, скорости вращения вала вибровозбудителя, параметров вертикальных и горизонтальных вибрационных характеристик (вибросмещения, виброускорения) [7, 13].

При обработке в шаровой вибромельнице равномерное распределение компонентов смеси, движущихся в рабочей камере по спиралеобразной траектории, обеспечивается за счет более интенсивного измельчения и перемешивания вследствие большего количества соударений мелющих тел при их колебаниях, в частном случае, подбором горизонтальных и вертикальных виброускорений. Относительное повышение производительности и снижение энергозатрат достигается за счет сокращения времени обработки, а также исключения необходимости дополнительной операции – грануляции смеси порошков, что, кроме того, повышает степень автоматизации производства. При работе шаровой вибрационной мельницы воздействие мелющих тел на порошок производится не только за счет истирания конгломератов порошка (подбора горизонтальных параметров вибрации), но и за счет взаимных соударений шаров и внутренних элементов камеры (подбора вертикальных параметров вибрации), вследствие чего производится уплотнение (грануляция) порошка, повышается текучесть и формуемость пресс-порошка. Более высокая чистота обрабатываемого материала достигается за счет пониженного износа мелющих тел и стенок смесителя и подбора материала мелющих тел. При достаточно высоких вибрационных воздействиях на обрабатываемый материал достигаются пониженный износ мелющих тел и стенок смесителя за счет подбора материала мелющих тел и смесителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате выполнения НИОКР на ГХК разработана технология изготовления таблеток таблетированного РЕМИКС-топлива для РУ ВВЭР-1000.



Рис. 7. Аппаратурно-технологическая блок-схема изготовления таблеток РЕМИКС-топлива на ГХК.

Проведена квалификация специальных процессов смешивания порошков в шаровой вибромельнице MB-0.01 и вихревом смесителе АВС-150, а также спекания таблеток РЕМИКС-топлива в печах садочного типа (рис. 7) [6].

Фабрикация таблетированного уран-плутониевого РЕМИКС-топлива выполнялась следующим образом [13]. Готовили навеску смеси диоксидов урана и плутония. Навеску предварительно усредняли в смесителе TURBULA T10B/T2F. Операции измельчения, смешивания, гранулирования смеси порошков ДУ и ДП после усреднения проводили путем обработки в шаровой вибромельнице MB-0.01 при следующих технологических параметрах:

скорость вращения шаровой группы – 1750 об/мин;
 время работы шаровой вибромельницы – до 60 мин;
 время выгрузки – 5 мин;
 масса загруженных шаров (Ø20мм, сталь 95Х18) – 38 кг;
 радиальное виброускорение – не менее 4.5g, вертикальное – не менее 11.5g.

После окончания обработки полученный гранулят выгружали из вибромельницы в контейнер, смешивали с сухой смазкой и далее передавали на операцию прессования таблеток. Насыпная плотность порошка составляла 2.0–3.2 г/см³, высота спрессованных таблеток – 10.63–10.78 мм, плотность «сырых» таблеток – 6.10–6.11 г/см³.

Полученные топливные таблетки помещали в печь и проводили спекание при выдержке в течение 4 ч при температуре 1750°C в восстановительной среде (аргоно-водородная смесь). После остывания печи выгружали полученные таблетки.

Далее спеченные таблетки направляли на операцию шлифования. Для шлифования использовали автомат специальный круглошлифовальный бесцентровой ВШ-826М. Диаметр топливных таблеток после шлифования составлял 7.587–7.590 мм.

Применение в процессе изготовления уран-плутониевого РЕМИКС-топлива шаровой вибромельницы (с операцией предварительного механического усреднения) позволило:

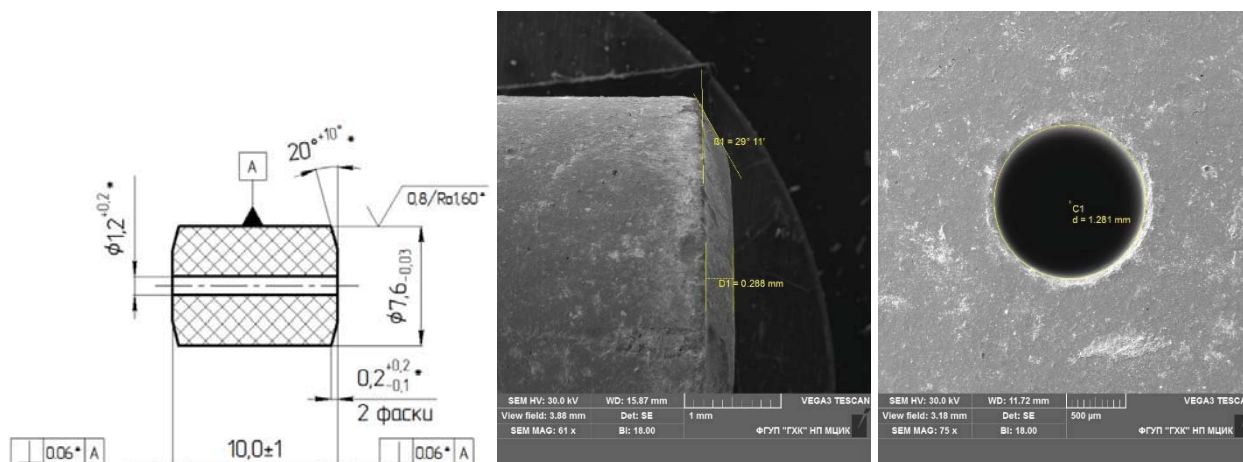


Рис. 8. Чертеж 310.062.001 [6] и микрофотографии таблеток РЕМИКС-топлива.

совместить операции измельчения, смешивания и гранулирования исходных порошков ДУ и ДП с реализацией переделов в одном технологическом оборудовании, что упростило аппаратурно-технологическую схему изготовления таблеток;

стабилизировать химический состав изготавливаемых уран-плутониевых таблеток по однородности примесей за счет снижения намола материалов мелющих тел и стенок смесителя при обработке порошка, а также физических параметров (плотности, микроструктуры, «доспекаемости» во всем объеме партии изготавливаемых таблеток);

обеспечить равномерное распределение плутония в смеси порошков после обработки и далее в изготавливаемых спеченных таблетках;

повысить производительность и снизить энергопотребление в течение всего технологического цикла изготовления уран-плутониевых таблеток.

Для обеспечения соответствия параметров таблеток РЕМИКС-топлива требованиям технических условий 323.001.160 ТУ и чертежа 310.062.001 в ходе НИОКР выполняли подбор и определение оптимальных характеристик процесса обработки смеси порошков в вибрационной шаровой мельнице: объема рабочей зоны, массы шаров, допустимого объема загрузки, массы обрабатываемой смеси порошков, времени обработки, скорости вала вибропобудителя, времени выгрузки.

На рис. 8 представлен чертеж таблетки РЕМИКС-топлива 310.062.001 [6] с микрофотогра-

фиями изготовленных на ГХК таблеток (данные измерения геометрии таблеток со сканирующего электронного микроскопа Vega 3LMU с системой энергодисперсионного анализа X-MAX 50).

В результате подбора режимов обработки порошков ДУ и ДП в шаровой вибромельнице продемонстрирована возможность стабильного поддержания выхода в годный продукт таблеток уран-плутониевого топлива свыше 80%.

Для решения вопроса утилизации бракованных таблеток уран-плутониевого топлива опробован и впоследствии внедрен в производство готовой продукции способ «подшихтовки» на операции подготовки пресс-порошка в исходную смесь диоксидов урана и плутония порошка, полученного в результате окисления несоответствующих требованиям РКД (бракованных) спеченных таблеток РЕМИКС-топлива, в количестве до 20 мас% [14]. Процесс предварительного окисления не соответствующих требованиям РКД спеченных уран-плутониевых таблеток проводили при температуре $350 \pm 50^{\circ}\text{C}$ в течение 6–8 ч в муфельной печи, размещенной в радиационно-защитном перчаточном боксе. Изготовленная вышеуказанным образом партия таблеток соответствовала требованиям РКД, выдержала типовые и приемочные испытания в полном объеме и была отгружена в составе готовой продукции на СХК для снаряжения твэлов.

Предложенный подход в сравнении с используемым для переработки некондиционных таблеток уран-плутониевого МОКС-топлива (скрапа) путем

их радиохимической переработки на УПП ГХК с выделением и очисткой плутония для последующего возврата в форме диоксида в производство [15] позволил сократить объем образующихся радиоактивных отходов, увеличить сквозной выход продукции в годный продукт, а также в целом улучшить технико-экономические показатели производства уран-плутониевого топлива.

Контроль качества таблеток РЕМИКС-топлива на ГХК был реализован на базе системы аналитического контроля МОКС-топлива для РУ БН-800, включающей применение 18 аттестованных аналитических методик выполнения измерений (МВИ) физико-химических параметров порошков и таблеток.

С учетом требований РКД на РЕМИКС-таблетки был доаттестован ряд МВИ для контроля параметров «массовая доля плутония», «массовая доля изотопов урана», «условная массовая доля изотопов плутония», «максимальный линейный размер участков с повышенным содержанием плутония от номинального значения», «массовая доля фосфора». Также были разработаны и аттестованы новые МВИ для контроля параметров «кислородный коэффициент», «массовая доля водорода», «объемная доля открытых пор», «измерение изменения среднего наружного диаметра таблеток в результате термообработки в % по отношению к исходному диаметру (доспекаемость)», «шероховатость таблеток», «максимальный размер отдельной поры в срезе шлифа», «количественная доля пор, наблюдаемых в плоскости шлифа», «средний эффективный диаметр зерна».

В сентябре 2021 г. на ГХК завершено изготовление партий таблеток РЕМИКС-топлива для шести ТВС-2М в количестве более 3300 кг (107% от планируемого количества с учетом резерва при возникновении брака на операциях снаряжения твэлов). Изготовленные таблетки (рис. 9) в соответствии программой и методикой приемочных испытаний 310.062.001 ПМ выдержали испытания с подтверждением соответствия характеристик таблеток требованиям РКД.

Физико-химические характеристики таблеток, изготовленных с использованием шаровой вибромельницы МВ-0.01 по всему массиву принятых партий, представлены



Рис. 9. Лодочка с таблетками РЕМИКС-топлива. АО «СХК» для снаряжения твэлов и сборки ТВС было отгружено 258 партий таблеток РЕМИКС-топлива, 257 из которых изготовлены с использованием шаровой вибромельницы МВ-0.01, 1 партия – с использованием смесителя АВС-150.

в табл. 1 в виде предельных диапазонов варьирования анализируемых параметров.

Выполненный в работе [7] анализ полигонов рассеяния средних значений контролируемых параметров таблеток РЕМИКС-топлива по выборкам из партий показал, что после выпуска первых партий таблеток РЕМИКС-топлива процесс стабилизировался, и при выпуске основного массива продукции средние значения качественных параметров находились вблизи центров полей допусков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ключевые результаты выполненного на ФГУП «ГХК» НИОКР.

Изготовлена партия таблеток РЕМИКС-топлива в необходимом для изготовления шести ТВС-2М количестве.

Вновь разработаны и (до)аттестованы более 10 методик выполнения измерений (к применяемым для контроля МОКС-топлива РУ БН-800) заданных параметров таблеток РЕМИКС-топлива для РУ ВВЭР-1000.

Квалифицирована и внедрена в производство технология изготовления оксидного уран-плутониевого топлива с применением шаровой вибромельницы [7, 13].

Применение опробованной в рамках НИОКР (РЕМИКС) технологии смешивания и гранулирования порошков с использованием шаровой вибро-

Таблица 1. Физико-химические характеристики таблеток РЕМИКС-топлива [6, 7]

№ п/п	Наименование показателя	Значение
1	Массовая доля суммы изотопов урана и плутония, %	88.1–88.2
2	Массовая доля плутония в смеси изотопов урана и плутония	Соответствует
3	Условная массовая доля изотопа урана-235 в сумме изотопов урана	техпроекту на твэл
4	Кислородный коэффициент	2.000–2.005
5	Условная массовая доля примесей, %:	
5.1	бор	0.00001
5.2	железо	0.02
5.3	кремний	0.003–0.004
5.4	марганец	0.0001–0.0007
5.5	медь	0.0001–0.0020
5.6	никель	0.0002–0.0070
5.7	хром	0.0009–0.0070
5.8	азот	0.0007–0.0070
5.9	углерод	0.003
5.10	фтор	0.0011
5.11	хлор	0.0011
5.12	алюминий	0.0002–0.0090
5.13	кальций	0.001
5.14	магний	0.0003–0.0020
5.15	вольфрам	0.0010–0.0011
5.16	ванадий	0.0010–0.0011
5.17	кадмий	0.00003
5.18	молибден	0.0003–0.0030
5.19	фосфор	0.003–0.006
5.20	цинк	0.0010–0.0012
6	Массовая доля общего водорода, %	<0.00001–0.00003
7	Суммарный борный эквивалент, %	0.00003–0.00007
8	Плотность, г/см ³	10.35–10.70
9	Объемная доля открытых пор, %	0.02–0.92
10	Доспекаемость, %	0.01–0.31
11	Средний эффективный диаметр зерна, мкм	12–23
12	Количественная доля пор с эффективным диаметром 1–10 мкм, %	99.0–100.0
13	Максимальный линейный размер участка с повышенным содержанием плутония, мкм	< 40
14	Максимальное содержание плутония на плоскости шлифа, %	7–15
15	Расчетная масса топливного столба длиной 1000 мм, г	454–464

мельницы впоследствии в производстве МОКС-топлива для РУ БН-800 на ГХК позволило:

исключить ручные операции на этапе смешивания и гранулирования порошков диоксидов урана и плутония;

исключить операцию гранулирования как отдельный передел, совместив операции смешивания и гранулирования в шаровой вибромельнице;

обеспечить резерв по производительности операций смешивания и гранулирования относительно проектных решений за счет размещения и готовности к работе второй шаровой вибромельницы в защитной камере.

Предложен способ утилизации бракованных таблеток уран-плутониевого топлива для сокращения объемов не соответствующей требованиям РКД продукции и радиоактивных отходов, направлен-

ный на увеличение выхода готовой продукции в годный продукт и, как следствие, улучшение технико-экономических показателей производства уран-плутониевого топлива [7, 14]. В настоящее время на ГХК завершены исследовательские работы в обоснование внедрения указанного подхода в технологию изготовления таблеток МОКС-топлива для РУ БН-800.

Подтверждена возможность массового изготовления уран-плутониевого топлива с заданными характеристиками топлива для реакторов ВВЭР-1000/1200. Полученные результаты свидетельствуют о возможности изготовления качественных топливных таблеток, соответствующих по своим характеристикам установленным современным требованиям РКД (чертежа и технических условий), с обеспечением экономической приемлемости процесса фабрикации уран-плутониевого топлива для АЭС на тепловых нейтронах с ректорами типа ВВЭР.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Похитонов Ю.А. // Радиохимия. 2017. Т. 42, № 6. С. 481–487.
2. Гаврилов П.М., Крюков О.В., Иванов К.В., Хаперская А.В., Павловичев А.М., Семченков Ю.М., Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Дудукин В.А., Апальков Г.А. Патент 2702234 РФ. 2019.
3. Приказ Госкорпорации «Росатом» от 05.12.2022 №1/1618-П-дсп «Об утверждении Концепции обращения с отработавшим ядерным топливом Госкорпорации «Росатом» на 2023–2035 годы и перспективу до 2050 года и перечня целевых показателей и индикаторов мероприятий по обращению с отработавшим ядерным топливом».
4. Стратегия развития ядерной энергетики России до 2050 г. и перспективы на период до 2100 г. Утверждена протоколом заседания Стратегического совета Госкорпорации «Росатом» от 11.04.2022 №1-СС/14-Пр-дсп.
5. Решение от 01.04.2021 №320.06.ТП-580-БАЛ-1 об организации работ по изготовлению и опытно-промышленной эксплуатации шести ТВС-2М с РЕМИКС-топливом на блоке № 1 Балаковской АЭС, начиная с 27 топливной кампании.
6. Михеев Е.Н., Новиков В.В., Кузнецов В.И., Лысиков А.В., Самохвалов А.Н., Ярополов Ю.Л., Глушенков А.Е., Колупаев Д.Н., Апальков Г.А., Баранов О.Г., Карпенко А.А., Гаврилов В.А. Анализ результатов промышленного производства и характеристик уран-плутониевого РЕМИКС-топлива для реакторов ВВЭР. Матер. научно-технической конф. «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2021). М., 2021. <https://bochvar.ru/vopros/mayat>.
7. Лысиков А.В., Михеев Е.Н., Самохвалов А.Н., Ярополов Ю.Л., Глушенков А.Е., Константинов О.П. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2022. Вып. 4(115). С. 97.
8. Астафьев В.А., Глушенков А.Е., Скупов М.В., Столяров М.И., Шкабура И.А. Патент 2262756 РФ. 2005.
9. Кравченко В.А., Глазунов В.А., Гамза Ю.В., Бычков С.И., Бараков Б.Н., Ильиных Ю.С., Русанов С.В., Белозеров С.Г., Рыбалкин И.А., Сосунов Р.Ю. Патент 2670979 РФ. 2018.
10. Гамза Ю.В., Русанов С.В., Бараков Б.Н., Ильиных Ю.С., Рыбалкин И.А. Патент 2702621 РФ. 2019.
11. Иванов А.В., Дерр В. Освоение на ОАО «МСЗ» производства уран-гадолиниевого топлива по спецификациям «Framatome ANP» // МСЗ 2003: Ядерное топливо для АЭС. Электросталь, 2003. № 2. С. 22.
12. Решетников Ф.Г., Бибилашвили Ю.К., Головин И.С., Горский В.В., Казеннов Ю.И., Меньшикова Т.С., Никулина А.В., Романев В.В. Разработка, производство и эксплуатация тепловыделяющих элементов энергетических реакторов. М.: Энергоатомиздат, 1995. Кн. 1. С. 110.
13. Баранов О.Г., Карпенко А.А., Апальков Г.А., Ильиных Ю.С., Никитин С.С., Бычков С.И. Патент 2772886 РФ. 2022.
14. Колупаев Д.Н., Баранов О.Г., Карпенко А.А., Рассамгин С.В., Падалкин П.А., Апальков Г.А., Никитин С.С. Патент 2785819 РФ. 2022.
15. Производство МОКС-топлива на ФЯО ФГУП «ГХК»: Сб. докл. отраслевой конф. по теме «Замыкание топливного цикла ядерной энергетики на базе реакторов на быстрых нейтронах». Томск, 2018. С. 259–261.

РАСТВОРЕНИЕ ОКСИДОВ АКТИНОИДОВ В КАРБОНАТНЫХ РАСТВОРАХ¹

© 2023 г. Н. М. Червяков^{а, б}, А. В. Бояринцев^{а, б, *},
Г. В. Костинова^б, С. И. Степанов^{а, б}

^а Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
125047, Москва, Миусская пл., д. 9

^б Озерский технологический институт Национального ядерного университета «МИФИ»,
456783, Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48

^б Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

* e-mail: aboyarincev@muctr.ru

Поступила в редакцию 08.12.2022, после доработки 17.01.2023, принята к публикации 18.01.2023

Стадия растворения уранового и смешанного уран-плутониевого оксидного отработавшего ядерного топлива является ключевой начальной стадией новой альтернативной гидрометаллургической технологии – КАРБЭКС-процесса. В работе рассмотрены карбонатные окислительные системы $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2/2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}_2/\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8$, где $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+$ или NH_4^+ , для растворения порошков оксидов актиноидов. Определены химические и физические факторы, определяющие скорость окислительного растворения порошков индивидуальных оксидов UO_2 , U_3O_8 , PuO_2 и NpO_2 в карбонатных средах. Полученные результаты являются важными для разработки вариантов окислительного и сонохимического растворения высокопрокаленных кристаллических образцов оксидов урана, плутония и непутия, а также отработавшего ядерного топлива в карбонатных средах.

Ключевые слова: диоксид урана, октаоксид триурана, диоксид плутония, диоксид непутия, окислительное растворение, карбонатные среды, пероксид водорода, персульфат

DOI: 10.31857/S0033831123030024, EDN: ENKEJB

ВВЕДЕНИЕ

Принципиальная возможность извлечения урана из техногенных и минеральных источников в карбонатных окислительных системах определила их применение в новых подходах неокислотной переработки ОЯТ и РАО в Японии, Южной Кореи, США и Российской Федерации [1–6]. Карбонатные окислительные среды рассматриваются в качестве нетрадиционных альтернативных систем для растворения диоксида урана UO_2 как основного компонента ОЯТ и октаоксида триурана U_3O_8 как основного компонента волокислированного ОЯТ, а также для выщелачивания урана из различных материалов [7–

11]. В условиях электрохимического анодного или реагентного окислительного растворения в присутствии пероксида водорода оксиды UO_2 и U_3O_8 быстро и полностью растворяются в водных растворах Na_2CO_3 или $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, а продукты деления (ПД), такие как редкоземельные элементы РЗЭ(III), Ru, Rh, Pd, Sr, Ba, остаются в нерастворимом остатке. Таким образом, уже на стадии растворения ОЯТ в карбонатных средах происходит фракционирование ПД. В тоже время Cs, Mo, частично Zr и Tc переходят в карбонатный раствор совместно с ураном, поэтому возникает необходимость в проведении дополнительных аффинажных операций с целью получения очищенных соединений урана для факбрикации новых партий оксидного уранового или смешанного уран-плутониевого топлива.

¹По материалам доклада на X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2022 г.)

Важным требованием к современным радиохимическим технологиям является возможность перерабатывать ОЯТ с большой глубиной выгорания, характеризующееся высоким содержанием плутония, минорных актиноидов и других ПД. Выделение и фракционирование плутония, нептуния и америция расширяет возможности радиохимической технологии, позволяет повысить глубину и комплексность переработки ОЯТ, вовлечь делящиеся материалы в ядерный топливный цикл и снизить количество высокотоксичных радиоактивных отходов, подлежащих захоронению.

Выбор карбонатных сред для переработки оксидного уранового и уран-плутониевого ОЯТ связан с высокой растворимостью и стабильностью карбонатных комплексов актиноидов [12], а также высокой селективностью и широкой вариативностью по составу карбонатных сред, обусловленных уникальностью координационной химии карбонатных и смешанных карбонатно-пероксидных, карбонатно-фторидных и других комплексов актиноидов. Высоким потенциалом для применения в процессах переработки ОЯТ и РАО обладают карбонатно-пероксидные системы. Роль H_2O_2 в таких системах не ограничивается только окислением U(IV) . В отличие от кислотных сред, добавка пероксидного лиганда в карбонатный раствор не приводит к осаждению урана. В растворах Na_2CO_3 образуются устойчивые смешанные карбонатно-пероксидные моноядерные $\{\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{O}_2)_x(\text{CO}_3)_{3-x}]\}$ и полиядерные $\{\text{Na}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_2], \text{Na}_6[(\text{UO}_2)_3(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_4]\}$ анионные комплексы, обладающие более высокой растворимостью – 150–180 г/л U(VI) – по сравнению с комплексом $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ [1–11]. Pu(IV) , Np(IV) и Np(VI) также склонны к образованию карбонатно-пероксидных комплексов [7, 13, 14], однако химия и свойства таких соединений пока мало изучены. Регулирование параметров процесса окислительного растворения, таких как концентрация и тип окислителя, карбонатного реагента и pH раствора, позволяет селективно или совместно с минорными актиноидами переводить U(VI) в карбонатный раствор.

Эффективность использования растворов смесей $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ в качестве растворителя была продемонстрирована при извлечении U(VI) из образцов коммерческого ОЯТ [15], отходов производства уран-гадолиниевого оксидного

топлива $(\text{U,Gd})\text{O}_2$ [16, 17], твердых отходов производства изотопа ^{99}Mo [18–20], урансодержащего шлама и известкового осадка [21, 22], а также при растворении металлического урана [23].

Скорость окислительного растворения оксидов урана в карбонатных растворах в присутствии H_2O_2 возрастает с увеличением доли U(VI) в оксиде в следующем порядке: $\text{UO}_2 < \text{U}_3\text{O}_8 < \text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [24–26]. Растворимость UO_2 и U_3O_8 в карбонатных средах повышается с ростом концентрации карбоната, окислителя и температуры среды [7–11, 16]. Скорость растворения UO_2 или U_3O_8 в карбонатно-пероксидных растворах в зависимости от природы катиона карбонатной соли возрастает в следующем ряду: $\text{Li}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3 > (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ [7]. Значительное влияние на скорость окислительного растворения оксидов урана оказывают такие свойства исходных порошков, как удельная поверхность, распределение частиц по размерам и их морфология [27].

В зависимости от состава среды и других условий, H_2O_2 может проявлять как окислительные, так и восстановительные свойства. Пероксид водорода обладает подходящим окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) для окисления в порошках UO_2 или U_3O_8 до UO_3 , в то время как порошки PuO_2 и NpO_2 H_2O_2 практически не окисляются [8]. Для перевода Pu(IV) и Np(IV) из оксидных фаз (MeO_{2-x}) в составе ОЯТ [28] в карбонатный раствор требуется их окисление до высших валентных состояний. В случае анодного растворения ОЯТ в карбонатных средах Np(IV) и Pu(IV) в составе индивидуальных оксидных фаз могут быть окислены до Np(VI) и Pu(VI) и стабилизированы в этом валентном состоянии озоном при его барботаже через слой суспензии [29]. Однако поведение индивидуальных оксидов трансурановых элементов (ТУЭ) и в составе ОЯТ в процессе окислительного растворения в карбонатно-пероксидных средах будет отличаться. Во-первых, при воздействии высоких радиационных полей при переработке ОЯТ, происходит радиолит воды с образованием H_2O_2 , O_2 и различных радикальных продуктов. Радикалы $\text{O}^\bullet$ и $\text{OH}^\bullet$ обладают чрезвычайно сильными окислительными свойствами, в том числе и в щелочных средах, что повышает окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) растворительной системы. Несмотря на низкий выход, в присутствии продук-

тов радиолитического растворения PuO_2 и PuO_2 в водных растворах даже в отсутствие комплексообразующих лигандов CO_3^{2-} и HCO_3^- [30, 31]. При этом скорость радиолитического растворения уменьшается в ряду $\text{UO}_2 > \text{PuO}_2 > \text{PuO}_2$. Во-вторых, ТУЭ в ОЯТ обычно находятся не только в виде интегрированных в основную фазу UO_2 самостоятельных фаз отдельных соединений, но и в большей степени в виде твердого раствора в фазе UO_2 . В результате воздействия высоких температур (до 1700°C) и чрезвычайно интенсивных радиационных полей при работе ядерного реактора может протекать образование твердых растворов включения оксидов ТУЭ в матрице UO_2 [32–34]. Возможность количественного извлечения урана и ТУЭ из ОЯТ на основе UO_2 с глубиной выгорания 30–45 ГВт·сут/(т U) после 27–28-летней выдержки в водных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ была продемонстрирована в работе [15].

Из-за недостаточной изученности поведения оксидов PuO_2 и PuO_2 в процессах окислительного растворения в карбонатных средах нет полного понимания, как наиболее эффективно растворять оксидные фазы этих элементов в карбонатных средах. Поэтому возникает необходимость проведения более детальных систематических исследований, результаты которых позволят определить наиболее эффективные альтернативные системы и оценить их потенциал для применения в процессах растворения оксидного уранового и смешанного уран-плутониевого ОЯТ в новом водно-химическом процессе – КАРБЭКС-процессе. Использование персульфатов щелочных металлов или аммония в качестве окислителей Pu(IV) и Pu(IV) , привлечение методов химической и механической интенсификации могут стать определяющими факторами повышения скорости растворения кристаллических порошков оксидов актиноидов, прокаленных при высокой температуре, в том числе продуктов высокотемпературной волоксации, обладающих прочной кристаллической решеткой, в карбонатных окислительных средах. Решение сложной задачи полного окислительного растворения PuO_2 и PuO_2 совместно с UO_2 или U_3O_8 в карбонатных растворах позволит в значительной степени расширить возможности КАРБЭКС-процесса в технологии переработки ОЯТ и РАО, а также обосновать варианты раство-

рения оксидов актиноидов в карбонатных средах. Изучение химического поведения оксидов актиноидов в карбонатных окислительных системах важно с точки зрения как фундаментальной науки, так и практического применения при обращении с радиоактивными отходами в ядерном топливном цикле, включая хранение и переработку ОЯТ и РАО.

В настоящей работе исследовано окислительное растворение порошков диоксидов урана, плутония, нептуния и октаоксида триурана в водных карбонатных растворах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кристаллические соединения Na_2CO_3 , перкарбонат натрия ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$), NH_4HCO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, 8-оксихинолин, динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (Трилон Б) и 30%-ный раствор H_2O_2 квалификации х.ч. Для приготовления водных растворов использовали дистиллированную воду.

В работе использовали диоксид плутония-239, полученный из оксалата плутония-239 при термической выдержке в течение 4 ч при 1200°C в воздушной атмосфере, представляющий кристаллический порошок оливково-зеленого цвета. Также использовали порошки диоксида нептуния-237 и оксидов природного урана: $\text{UO}_{2.25}$, U_3O_8 . Значения величины удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) используемых в работе образцов порошков оксидов актиноидов представлены в табл. 1. Образцы порошков U_3O_8 получали при термической обработке порошка $\text{UO}_{2.25}$ в атмосфере воздуха в режиме 120 мин нагрев–120 мин изотермическая выдержка–медленное охлаждение вместе с печью. С повышением температуры обработки $\text{UO}_{2.25}$ происходит снижение $S_{\text{уд}}$ образцов U_3O_8 , что обусловлено увеличением среднего размера частиц (табл. 1). Средний размер частиц (D_{50}) для порошков U_3O_8 возрастает

Таблица 1. Величины $S_{\text{уд}}$ и D_{50} образцов порошков PuO_2 , $\text{UO}_{2.25}$ и U_3O_8

Образец	PuO_2	$\text{UO}_{2.25}$	U_3O_8				
$t_{\text{прок}}, ^\circ\text{C}$	1200	–	480	600	800	1000	1200
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	0.2	3.3	3.8	3.7	1.8	0.8	0.1
D_{50}	23.5	2.6	5.8	5.9	8.6	9.5	32.2

от 2.6 до 32.2 мкм при увеличении температуры обработки ($t_{\text{прок}}$) $\text{UO}_{2.25}$ от 480 до 1200°C.

Содержание U(VI) в растворах с концентрацией выше 1.0 г/л определяли титрованием с раствором 0.0084 моль/л ванадата аммония в присутствии индикатора – натриевой соли дифениламин-4-сульфоуксислоты [35]. Содержание U(VI) в растворах с концентрацией ниже 1.0 г/л определяли спектрофотометрическим методом с арсеназо III по поглощению зелено-голубого комплексного соединения уранил–арсеназо ($\lambda_{\text{max}} = 653$ нм, предел обнаружения ~ 0.5 мкг/л) [36].

Концентрации плутония и нептуния в водных растворах определяли радиометрическим методом по α -счету с использованием гамма-бета-альфа-спектрометра–радиометра марки МКГБ-01 (НТЦ «РАДЭК», Россия) и интегрального альфа-спектрометра Alpha Analyst (Canberra, США).

Концентрацию H_2O_2 в растворах определяли титрованием аликвоты раствором 0.1 моль/л перманганата калия. Водные растворы H_2O_2 использовали незамедлительно после приготовления.

Концентрацию CO_3^{2-} и HCO_3^- в растворе определяли потенциометрическим титрованием аликвоты раствором 0.1 моль/л HCl со стеклянным электродом P13/BNC при использовании цифрового ионометра Elite 3320.

Удельную поверхность рассчитывали по изотерме адсорбции газообразного аргона на испытуемых образцах порошков, полученную на приборе Quadrasorb Kr/SI (Quantachrome Instruments, США) с использованием программного обеспечения QuadraWin (версия 5.02).

Окислительное растворение порошков $\text{UO}_{2.25}$ и U_3O_8 проводили в стеклянном термостатируемом реакторе емкостью 100 мл при перемешивании суспензии магнитной мешалкой со скоростью 500 об/мин в выбранном интервале температур ($25\text{--}75$) $\pm 0.1^\circ\text{C}$.

В случае ультразвуковой интенсификации процесса в реактор помещали волновод, соединенный с генератором ультразвуковых колебаний и пультом управления установки Булава-П УЗАП-3/22-ОП (Центр ультразвуковых технологий, Россия). Ультразвуковую обработку (УЗО) в процессе растворения проводили при частоте (ν) 22 ± 1.65 кГц и интенсивности 10 Вт/см². После загрузки всех ре-

агентов в реактор включали подачу газообразного CO_2 , расход которого 0.2 л/мин устанавливали при помощи газового расходомера. Процесс проводили в режиме 5 мин перемешивания магнитной мешалкой – 5 мин УЗО.

Окислительное растворение порошков PuO_2 и NpO_2 проводили в пластиковых пробирках. Навеску образца порошка оксида массой 2–5 мг взвешивали с точностью ± 0.1 мг на аналитических весах HR-250AZG (AND, Китай). Перемешивание проводили при помощи магнитной мешалки со скоростью 500 об/мин. Для определения концентраций металлов из пробирки отбирали 0.5 мл жидкой фазы. Перед анализом жидкие образцы центрифугировали при 5000 об/мин в течение 5–10 мин на микроцентрифуге CM-50 (ELMI, Латвия) для отделения остатков твердой фазы. Растворы после центрифугирования направляли на α -спектрометрию. Для ультразвуковой интенсификации растворения порошка NpO_2 использовали ультразвуковую ванну Elmasonic extra TT 30H ($W = 130$ Вт, $\nu = 37$ кГц).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окислительное растворение диоксида урана и октаоксида триурана в карбонатных средах

Необходимым условием полноты растворения UO_2 и U_3O_8 в растворах M_2CO_3 , где М – катион щелочного металла или аммония, является достижение и поддержание требуемого значения ОВП в системе. Пероксид водорода является бесцветным реагентом и имеет подходящий ОВП (200–250 мВ), который может окислять уран и демонстрирует высокую скорость окисления U(IV) по сравнению с другими окислителями [7]. Пероксид ион является лигандом для UO_2^{2+} -иона (пероксидная группа O_2^{2-} встраивается во внутреннюю координационную сферу карбонатных комплексов уранила, образуя высоко растворимые в карбонатных растворах карбонатно-пероксидные комплексы), а протон слабой кислоты, которой является H_2O_2 , нейтрализует NaOH , образующийся при растворении оксида. Вариант однократного добавления стехиометрического количества H_2O_2 в карбонатный раствор в начале процесса, как правило, не позволяет добиться полного растворения UO_2 или U_3O_8 . Избыток H_2O_2

полностью разлагается в растворе через 10–20 мин перемешивания в зависимости от концентрации карбоната и температуры [37], в результате чего карбонатная система быстро теряет окислительную способность. Такого короткого интервала времени недостаточно для полноты окисления и взаимодействия H_2O_2 с прокаленными и хорошо кристаллизованными порошками UO_2 и U_3O_8 . Для поддержания постоянного значения ОВП в карбонатной окислительной системе необходимо осуществлять дробную подачу концентрированного раствора H_2O_2 [27].

Кристаллический перкарбонат натрия $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ рассматривается в качестве альтернативного раствору H_2O_2 окислителя в карбонатных системах в отличие от пероксида натрия, который характеризуется низкой эффективностью в процессах окислительного растворения порошков UO_2 и U_3O_8 . В процессе разложения пероксида натрия происходит образование и накопление NaOH в карбонатном растворе, что приводит к повышению pH и выделению урана(VI) из раствора в виде малорастворимых полиуранатов.

Порошкообразные образцы UO_2 и образцы U_3O_8 , полученные в диапазоне температур 480–800°C, могут быть быстро (в течение 90–180 мин) и количественно (>99.9%) растворены в растворах, содержащих 1.0 моль/л $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ – x моль/л H_2O_2 где $x = 0.1$ – 0.5 , в условиях дробной подачи H_2O_2 или $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. Повышение концентрации H_2O_2 , карбонатного реагента и температуры среды, приводит к повышению скорости растворения UO_2 и U_3O_8 (табл. 2), что согласуется с литературными данными [7, 27].

Скорость растворения порошков U_3O_8 , полученных при температурах выше 1000°C, значительно снижается, в результате не достигается полнота их растворения даже при повышенном расходе окислителя и при непрерывном длительном агитационном перемешивании. Это вызвано уменьшением удельной поверхности, увеличением размера частиц и кристалличности порошков U_3O_8 при повышении температуры прокаливания исходного порошка UO_2 . Таким образом, физические свойства – морфология, удельная поверхность, размер частиц порошков U_3O_8 – являются важными факторами,

влияющими на скорость растворения в карбонатных средах.

Химические и механические методы могут быть эффективными для интенсификации окислительного растворения UO_2 и U_3O_8 [38, 39]. Химическая интенсификация заключается в добавлении комплексообразующих лигандов, которые образуют с уранилом хорошо растворимые стабильные комплексные анионы. В качестве таких реагентов, например, могут выступать Трилон Б и 8-оксихинолин [40]. Добавка 0.1 моль/л 8-оксихинолина или Трилона Б к смеси 1.0 моль/л Na_2CO_3 –0.1 моль/л H_2O_2 в условиях одностадийного растворения при 75°C, $T : Ж = 1 : 50$ и дробной подаче окислителя позволила повысить степень растворения порошка U_3O_8 полученного при 1200°C, с 42.7 до 90% в случае раствора 0.1 моль/л 8-оксихинолина и более 99.9% в случае раствора 0.1 моль/л Трилона Б (табл. 2).

Ультразвуковая обработка суспензии порошка U_3O_8 , выдержанного при 800°C, в смеси 1.0 моль/л Na_2CO_3 –0.1 моль/л H_2O_2 позволяет значительно увеличить скорость окислительного растворения и получить карбонатные растворы, содержащие более 150 г/л по U(VI) при снижении $T : Ж$ от 1 : 50 до 1 : (3–5) [38]. Однако в этом случае требуется регулировка pH карбонатного раствора для предотвращения образования малорастворимых соединений U(VI) из-за накопления щелочи, образующейся при растворении UO_2 и U_3O_8 . Такая корректировка pH может быть осуществлена, например, ограниченной подачей газообразного CO_2 в объем суспензии [38]. При низком содержании U(VI) в карбонатном растворе, когда степень превращения мала или отношение $T : Ж$ повышено в пользу жидкой фазы, изменение pH при окислительном растворении незначительно вследствие буферных свойств карбонатных и/или бикарбонатных солей. Кроме того, механическое воздействие ультразвуковой кавитации на твердую фазу позволяет устранять образование сплошных пленок малорастворимых продуктов окисления на поверхности оксида, приводящих к повышению диффузионного сопротивления в гетерогенной системе и замедляющих скорость растворения порошков оксидов урана вплоть до его полного прекращения.

Таблица 2. Окислительное растворение порошков оксидов UO_2 и U_3O_8 в карбонатных и бикарбонатных средах при дробной подаче окислителя. t – температура среды, τ – время растворения, α – степень перевода порошка оксида в раствор

Образец, $t_{\text{прок}}, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	Среда	Окислитель	$t, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{мин}$	$\alpha, \%$
$\text{UO}_{2.25}$	3.3	1.0 моль/л Na_2CO_3	0.1 моль/л H_2O_2	75	60	33.2
			0.9 моль/л H_2O_2		60	45.0
		1.0 моль/л NaHCO_3	0.1 моль/л H_2O_2	25	90	62.6
				75	60	80.0
		1.0 моль/л Na_2CO_3^a	0.1 моль/л $2\text{Na}_2\text{CO}_3-3\text{H}_2\text{O}_2$	25	210	77.9
				75	180	96.4
$\text{U}_3\text{O}_8, 480^\circ\text{C}$	3.8	1.0 моль/л Na_2CO_3	0.1 моль/л H_2O_2	75	90	>99.9
$\text{U}_3\text{O}_8, 800^\circ\text{C}$	1.8				120	89.0
$\text{U}_3\text{O}_8, 1000^\circ\text{C}$	0.8				300	67.2
$\text{U}_3\text{O}_8, 600^\circ\text{C}$	3.7	1.0 моль/л Na_2CO_3	0.1 моль/л H_2O_2	25	300	34.5
				75	90	>99.9
				75	240	42.7
$\text{U}_3\text{O}_8, 1200^\circ\text{C}$	0.1					21.7
						42.7
						62.3
$\text{U}_3\text{O}_8, 480^\circ\text{C}$	3.8	1.0 моль/л Na_2CO_3^a	0.1 моль/л $2\text{Na}_2\text{CO}_3-3\text{H}_2\text{O}_2$			86.0
				25	210	96.4
				75	60	>99.9
$\text{U}_3\text{O}_8, 1200^\circ\text{C}$	0.1			25	270	38.0
				75	150	99.7
				75	150	99.7
$\text{U}_3\text{O}_8, 480^\circ\text{C}$	3.8	1.0 моль/л NaHCO_3	0.1 моль/л H_2O_2	25	210	47.2
				75	30	>99.9
				75	30	>99.9
$\text{U}_3\text{O}_8, 600^\circ\text{C}$	3.7			25	180	34.2
				75	90	>99.9
				75	90	>99.9
$\text{U}_3\text{O}_8, 800^\circ\text{C}$	1.8			25	240	31.9
				75	180	>99.9
				75	180	>99.9
$\text{U}_3\text{O}_8, 1200^\circ\text{C}$	0.1			25	210	8.0
				75		66.9
				75		66.9
		1.0 моль/л Na_2CO_3 0.1 моль/л 8-оксихинолин	0.1 моль/л H_2O_2	50	240	54.3
				75		89.9
				75		89.9
$\text{U}_3\text{O}_8, 1200^\circ\text{C}$	0.1	1.0 моль/л Na_2CO_3 0.1 моль/л Трилон Б		50		95.8
				75		95.8
				75		>99.9

^a Повышение концентрации Na_2CO_3 в карбонатном растворе до 1.0 моль/л происходит в процессе дробной подачи всех порции кристаллического $2\text{Na}_2\text{CO}_3-3\text{H}_2\text{O}_2$ в течение времени проведения процесса.

Окислительное растворение диоксида плутония в карбонатных средах

Порошки оксида PuO_2 плохо растворяются не только в карбонатных, но и в азотнокислых растворах. Растворимость PuO_2 в этих средах зависит как от физических свойств порошков (размер частиц,

морфология, особенно температура и время прокаливания при получении порошка), так и условий растворения. В области pH 7.5–9.6 при низких концентрациях карбоната растворимость кристаллического PuO_2 и аморфных гидратированных порошков оксида $\text{PuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ не превышает 10^{-8} моль/л. По-

вышение концентрации карбоната в растворе сопровождается увеличением растворимости оксида Pu(IV) благодаря образованию устойчивых растворимых комплексных карбонатных анионов [41, 42]. Ключевым условием растворения порошков PuO_2 в карбонатных средах является окисление Pu(IV) до Pu(VI), представляющее собой сложную задачу. В присутствии H_2O_2 скорость растворения порошков PuO_2 в растворах Na_2CO_3 очень низкая. Растворимость порошка PuO_2 в карбонатном растворе изменяется в интервале 0.01–0.07 г/л Pu в зависимости от способа его получения (температура и время прокаливания) и условий растворения. Прокаленный при высокой температуре порошок PuO_2 практически не растворяется в карбонатных растворах, в то время как свежесозаженный $\text{Pu}(\text{OH})_4$ достаточно хорошо растворяется в карбонатных и щелочных растворах [43].

В качестве эффективных окислителей Pu(IV) в карбонатных средах хорошо зарекомендовали себя персульфаты щелочных металлов и аммония. Применение персульфата калия в процессе окислительного растворения ограничено его относительно низкой растворимостью в водных карбонатных растворах. Добавка $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в раствор Na_2CO_3 способствует окислению Pu(IV) до Pu(VI) с образованием устойчивого растворимого соединения $\text{Na}_4[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]$, при этом растворимость окисленного плутония повышается до 0.5–1.0 г/л. Растворимость «состаренного» в течение двух недель $\text{Pu}(\text{OH})_4$ в растворе Na_2CO_3 в присутствии 0.1 моль/л $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ составляет 0.25 г/л Pu [43].

Режим дробной подачи окислителя в карбонатный раствор является важным условием для повышения степени растворения порошков PuO_2 в растворах $\text{Na}_2\text{CO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Повышение температуры карбонатного раствора и концентрации окислителя, приводит к повышению растворимости порошка PuO_2 в карбонатной системе (рис. 1).

В смеси $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ и H_2O_2 скорость растворения порошка PuO_2 в растворе 1.0 моль/л Na_2CO_3 повышается, а значение $\alpha(\text{PuO}_2)$ за 180 мин перемешивания при дробной подаче H_2O_2 достигает ~25% (табл. 3).

Повышение температуры с 20 до 85°C позволяет повысить $\alpha(\text{PuO}_2)$ на ~15%. В рассматривае-

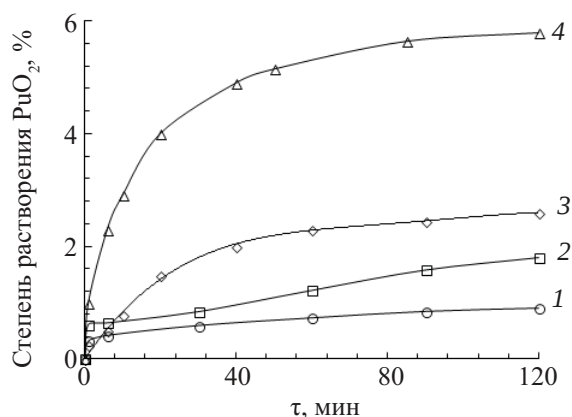


Рис. 1. Кинетические кривые растворения порошка PuO_2 в 1.0 моль/л Na_2CO_3 растворе в присутствии 0.2 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при 20°C (1) и 2.0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ при 20 (2), 50 (3) и 85°C (4).

мых карбонатных окислительных системах пероксид-ион не проявляет окислительных свойств по отношению к PuO_2 , но может принимать участие в процессах образования комплексных смешанных пероксо-карбонатных соединений Pu(IV) [2, 13], растворимость и устойчивость которых в карбонатных средах на данный момент мало изучены. В отсутствие H_2O_2 в системе $\text{Na}_2\text{CO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, повышение температуры с 20 до 90°C приводит к повышению $\alpha(\text{PuO}_2)$ с 6 до 24% (табл. 3).

Одним из подходов к растворению PuO_2 в карбонатных средах является предварительный перевод диоксида в другую форму, которая легче переходит в раствор, чем исходное соединение. В качестве возможного варианта такого подхода является конверсия диоксида в пероксидное соединение при вымачивании в концентрированном водном растворе H_2O_2 , при которой прочная кристаллическая решетка диоксида разрушается и перестраивается в решетку другого, более растворимого соединения. Например, при обработке гидроксида Pu(IV) концентрированным раствором H_2O_2 происходит его трансформация в пероксидное соединение Pu(IV), которое после окисления в присутствии персульфат-иона легко растворяется в 0.5 моль/л Na_2CO_3 [43]. Без окисления персульфатом продукты пероксидной конверсии малорастворимы в растворе 0.5–1.0 моль/л Na_2CO_3 [44], тогда как в присутствии 0.5 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ протекает окисление Pu(IV) и растворимость продуктов пероксидной конверсии значительно повышается. Помимо малорастворимых в карбонатных средах

Таблица 3. Растворение порошка PuO_2 в карбонатных окислительных средах при $T : Ж = 1 : 2000$, различных температурах и режимах подачи окислителя

Среда	Окислитель	$t, ^\circ\text{C}$	τ , мин	α , %	Режим подачи окислителя
1.0 моль/л Na_2CO_3	0.2 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	25	90	1.7	Разовая подача кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
	2.0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	25	120	3.6	
		50	40	2.0	
		85	85	5.6	
2.0 моль/л Na_2CO_3	4.0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	95	120	18.4	Дробная подача кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
	4.0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	25	60	6.0	
2.0 моль/л Na_2CO_3	4.0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	25	60	6.1	Разовая подача кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
1.0 моль/л Na_2CO_3	1.0 моль/л Na_2O_2	95	60	4.4	Разовая подача $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, дробная подача H_2O_2
	1.0 моль/л H_2O_2	25	60	7.7	
	1.0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$				
	1.0 моль/л H_2O_2	85	180	24.8	
1.0 моль/л NH_4HCO_3	1.0 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	85	120	2.1	Разовая подача кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

пероксидов Pu(IV) в содовых растворах образуется малорастворимое перексо-карбонатное соединение $\text{Pu(IV)} - \text{Na}_3\text{Pu}_2(\text{O}_2)_2(\text{CO}_3)_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [13].

Окислительное растворение диоксида нептуния в карбонатных средах

В окислительных условиях растворимость NpO_2 в нейтральных и основных растворах возрастает за счет образования более растворимых окисленных форм. Для окисления Np(IV) до Np(V) и Np(VI) и перевода его в более растворимые в щелочных и карбонатных средах формы могут быть использованы кислород воздуха, озон, перманганат-, персульфат-, перхлорат-, пербромат-, ферроцианид-, феррат- и хромат-ионы [45]. В карбонатно-пероксидных растворах нептуний в различных степенях окисления участвует в окислительно-восстановительных реакциях с образованием соединений Np(V) . Нептуний(VI) в составе карбонатного комплекса $[\text{Np}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ в присутствии стехиометрического количества H_2O_2 восстанавливается до Np(V) , а Np(IV) окисляется до Np(V) . В обоих случаях происходит образование карбонатного комплекса $[\text{Np}^{\text{V}}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$. При добавлении избытка H_2O_2 происходит образование аморфного осадка коричневого цвета [46], что приводит к снижению содержания нептуния в карбонатном растворе.

В отсутствие добавок окислителя при длительной (в течение 24 ч) выдержке порошка NpO_2 в растворе 0.25 моль/л Na_2CO_3 с периодическим перемешиванием при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, $T : Ж = 1 : 430$ в раствор переходит не более 1.4% от исходного количества NpO_2 . После добавления в карбонатный раствор 0.5 моль/л H_2O_2 концентрация нептуния в карбонатном растворе в течение 60 мин перемешивания уменьшалась с 29 до 6.9 мг/л, что соответствовало извлечению 0.3% от исходной массы NpO_2 . При увеличении времени перемешивания до 120 мин и добавлении дополнительных порции 30%-ного H_2O_2 в карбонатный раствор не наблюдали повышения растворения порошка NpO_2 . Через 4 сут карбонатный раствор был окрашен в бледно-желтый цвет, концентрация нептуния в растворе составила 9.1 мг/л, что соответствовало $\alpha(\text{NpO}_2) = 0.4\%$.

После выдержки порошка NpO_2 без перемешивания в течение 1 ч в 30%-ном растворе H_2O_2 при $T : Ж = 1 : 400$ и комнатной температуре в раствор переходит не более 1.0% NpO_2 . После выдержки в течение 4 сут в раствор перешло около 1.6% NpO_2 . Незначительный переход нептуния в раствор может быть обусловлен радиолитическим растворением NpO_2 под действием продуктов радиолиза в отсутствие CO_3^{2-} . При добавлении к выдержанному в течение 4 сут порошку NpO_2 водного раство-

Таблица 4. Растворение порошка NpO_2 в смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$. $[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{исх}} = 0.5$ моль/л, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, Т : Ж = 1 : 500

τ , мин	$[\text{Na}_2\text{CO}_3]_{\text{равн}}$, моль/л	$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{исх}}$, моль/л	$[\text{Np}]$, мг/л	α , %
Без УЗО				
60	0.38	2.3	2.6	0.14
150	0.34	1.0	15.0	0.87
С УЗО				
210	0.34	1.0	438.0	26.3
270	0.31		378.1	25.1
330	0.28		338.0	24.6
390	0.28		334.7	24.4
450	0.28		330.1	24.1
510	0.26		160.2	12.7

ра 2.0 моль/л Na_2CO_3 и последующей выдержке в ультразвуковой ванне в течение 30 мин извлечение NpO_2 в карбонатный раствор составило 7.2%. С повышением времени выдержки в ультразвуковой ванне извлечение NpO_2 в карбонатный раствор снижалось до 4.0% за 60 мин и до 3.7% за 120 мин, но далее не изменялось. Повышение извлечения NpO_2 в данных условиях может быть обусловлено воздействием ультразвуковых волн. Как отмечалось выше, УЗО позволяет существенно ускорять окислительное растворение U_3O_8 в водных растворах Na_2CO_3 и $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$, а также способствует получению более концентрированных карбонатных растворов U(VI) [4, 11]. Возникающие при прохождении ультразвука через жидкие и жидко-дисперсные среды акустические течения улучшают перемешивание и гомогенизацию системы, приводят к снижению толщины диффузионного слоя на границе твердое–жидкое, таким образом ускоряя массообменные процессы. Ультразвуковая кавитация, действуя на твердую фазу, измельчает ее, вызывая разрушение, обновление и увеличение площади реакционной поверхности [47]. При сонолизе воды, как и в случае радиолитического, происходит образование H_2O_2 , O_2 , O_3 , а также радикалов $\text{O}^\bullet$ и $\text{OH}^\bullet$, которые, несмотря на низкий выход, обладают чрезвычайно сильными окислительными свойствами в щелочных средах и позволяют существенно ускорять окислительно-восстановительные реакции с участием ТУЭ [48]. Таким образом, создаются предпосылки к варианту сонохимического растворения оксидов

урана и ТУЭ, а частности NpO_2 и PuO_2 , в водных щелочных и карбонатных средах [48, 49]. В условиях УЗО растворов $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2$ может происходить образование карбонатных радикалов, позволяющих ускорять химические процессы с участием нептуния.

Обработка в ультразвуковой ванне суспензии порошка NpO_2 в растворе 0.5 моль/л Na_2CO_3 в присутствии H_2O_2 при прочих равных условиях позволяет повысить растворимость NpO_2 с 0.9 до ~ 26.3% за 210 мин (табл. 4). Однако увеличение времени УЗО с 210 до 450 мин приводило к постепенному снижению $\alpha(\text{NpO}_2)$ с 26.3 до 24.1%. Карбонатный раствор после 450 мин УЗО был окрашен в желтый цвет и содержал 330.1 мг/л Np . Через 24 ч концентрация Np(VI) в карбонатном растворе снизилась с 330.1 до 18.4 мг/л, что соответствовало $\alpha(\text{NpO}_2) = 1.5\%$, при этом наблюдали образование осадка желтого цвета. Снижение концентрации нептуния может быть связано с гидролизом его карбонатных соединений в относительно разбавленных карбонатных растворах после сонохимического растворения и образованием малорастворимых продуктов гидролиза, выделяющихся из растворов в виде вторичного осадка.

Рассмотренные варианты окислительного растворения порошка NpO_2 в растворах Na_2CO_3 позволяют говорить о возможности перевода NpO_2 в карбонатные растворы в присутствии H_2O_2 . Растворимость NpO_2 в изученной карбонатной системе существенно возрастает при УЗО, которая, по-видимому, приводит к ускорению окисления NpO_2 и последующего растворения окисленных форм нептуния в карбонатном растворе. В то же время необходимо проведение более детального исследования для уточнения протекающих в данной системе процессов и установления механизма сонохимического растворения NpO_2 и оксидов других ТУЭ в карбонатных средах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены модельные эксперименты по прямому окислительному растворению порошков оксидов UO_2 , U_3O_8 , PuO_2 и NpO_2 в водных растворах $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--H}_2\text{O}_2/2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2/\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_8$, где $\text{M} = \text{Na}^+$, K^+ или NH_4^+ . Экспериментально подтверждена принципиальная возможность раство-

рения порошков PuO_2 и NpO_2 в растворах Na_2CO_3 в окислительных условиях. Установлено, что при подборе оптимальных условий и режимов процесса окислительного растворения возможно достижение полноты растворения оксидов ТУЭ в карбонатных средах. К факторам, способствующим повышению растворимости оксидов ТУЭ в карбонатных средах, относятся повышение температуры среды, концентрации карбонатного реагента и окислителя, организация режима дробной подачи окислителя для поддержания постоянного значения ОВП, а также использования способов дополнительной химической (корректировка pH карбонатного раствора или добавка сильного комплексообразователя) и механической (ультразвуковой) интенсификации.

Низкая скорость окислительного растворения порошков NpO_2 и PuO_2 обусловлена низким значением ОВП карбонатно-пероксидных систем, а также неустойчивостью карбонатных растворов вследствие гидролиза карбонатных комплексов ТУЭ. Образование вторичных (гидролитические продукты и продукты окисления) малорастворимых форм Np(IV) , Np(V) , и Pu(IV) приводит к увеличению диффузионного сопротивления в гетерогенной системе и замедляет скорость процесса окисления/растворения порошков NpO_2 , PuO_2 , а также UO_2 и U_3O_8 .

Воздействие ультразвуковой кавитации на суспензию оксидов NpO_2 или PuO_2 в карбонатном растворе позволяет снизить диффузионное сопротивление в гетерогенной системе за счет механического обновления поверхности растворяемой твердой фазы оксида актиноида и интенсификации массообмена. Ультразвуковое воздействие, по-видимому, не ограничивается только механическим действием на твердую фазу оксида актиноида. Химическое воздействие ультразвука на жидкую фазу связано с образованием активных частиц, интенсифицирующих химические процессы окисления и растворения и влияющих на химические равновесия в карбонатных окислительных системах, содержащих актиноиды. Полученные результаты подтверждают возможность организации варианта сонохимического растворения оксидов актиноидов в карбонатных средах, однако в этой области требуется проведение дальнейших детальных исследований. В то же время УЗО ускоряет вторичные процессы гидролиза карбонатных комплексов актиноидов, в результате

которых накапливаются вторичные Np/Pu/U -содержащие осадки. Стабилизация карбонатных растворов актиноидов и предотвращение накопления вторичных осадков могут быть организованы за счет введения дополнительных комплексообразующих агентов и корректировки pH карбонатных растворов газацией углекислым газом. Таким образом, факторами повышения скорости окислительного растворения оксидов актиноидов в карбонатных средах и повышения устойчивости образующихся растворов могут быть: 1) повышение окислительно-восстановительного потенциала среды растворения; 2) регулировка pH среды или добавка комплексообразователей, эффективно удерживающих ТУЭ в карбонатных растворах и позволяющих переводить вторичные малорастворимые соединения нептуния, плутония и урана в растворимые формы; 3) проведение окислительного растворения оксидов актиноидов в карбонатных растворах в условиях механического обновления поверхности растворяемой твердой фазы, например, ультразвуковая обработка, и снижения диффузионного сопротивления при доставке реагирующих компонентов к реакционным центрам на поверхности оксидной фазы.

Полученные результаты являются научной базой для обоснования и разработки вариантов как совместного, так и раздельного растворения урана и ТУЭ за счет комбинации окислителей, изменением условий и режимов проведения окислительного растворения уранового и смешанного уран-плутониевого ОЯТ в карбонатных средах в КАРБЭКС-процессе. На основании полученных результатов могут быть разработаны физико-химические основы альтернативного метода выщелачивания урана, плутония и нептуния из ОЯТ в карбонатные растворы.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Перевалову С.А. за помощь в проведении исследований окислительного растворения диоксида нептуния в карбонатных средах.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, соглашение № 20-63-46006.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Asanuma N., Asano Yu., Tomiyasu H. // Proc. 5th Int. Conf. Recycling, Conditioning and Disposal (RECOD 98). Bern: ENS, 1998. P. 709–716.
2. Goff G.S., Brodnax L.F., Cisneros M.R., Williamson K.S., Taw F.L., May I., Runde W. // AIChE Annual Meet. Conf. Proc. Salt Lake City: AIChE, 2007. 393c.
3. Kim K.W., Chung D.Y., Yang H.B., Yang J.K., Lim E.H., Lee K.C., Song K.S. // Nucl. Technol. 2009. Vol. 166, N 2. P. 170–179.
4. Stepanov S.I., Chekmarev A.M. // Dokl. Chem. 2008. Vol. 423, N 1. P. 276–278.
5. Stepanov S.I., Boyarintsev A.V., Vazhenkov M.V., Myasodov B.F., Nazarov E.O., Safulina A.M., Tananaev I.G., Hen Vin So, Chekmarev A.M., Civadze A Yu. // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81, N 9. P. 1949–1959.
6. Stepanov S.I., Boyarintsev A.V. // Nucl. Eng. Technol. 2022. Vol. 54, N. 7. P. 2339–2358.
7. Peper S.M., Brodnax L.F., Field S.E., Zehnder R.A., Valdez S.N., Runde W.H. // J. Ind. Eng. Chem. Res. 2004. Vol. 43. P. 8188–8193.
8. Smith S.C., Peper S.M., Douglas M., Ziegelgruber K.L., Finn E.C. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 282. P. 617–621.
9. Chung D.Y., Seo H.S., Lee J.W., Yang H.B., Lee E.H., Kim K.W. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2010. Vol. 284. P. 123–129.
10. Goff G.S., Long K.M., Reilly S.D., Jarvinen G.D., Runde W.H. // 36th Actinide Separations Conf. Chattanooga: PNNL, 2012. LA-UR-12-21528.
11. Stepanov S.I., Boyarintsev A.V., Chekmarev A.M. // Dokl. Chem. 2009. Vol. 427, N 2. P. 202–206.
12. Clark D., Hobart D., Neu M. // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. P. 25–48.
13. Goff G.S., Brodnax L.F., Cisneros M.R., Runde W.H. // AIChE Annual Meet. Conf. Proc. Salt Lake City: AIChE, 2007. 271e.
14. Shilov V.P., Yusov A.B., Gogolev A.V., Fedoseev A.M. // Radiochemistry. 2005. Vol. 47, N 6. P. 558–562.
15. Soderquist C.Z., Johsen A.M., McNamara B.K., Hanson B.D., Chenault J.W., Carson K.J., Peper S.M. // J. Ind. Eng. Chem. Res. 2011. Vol. 50. P. 1813–1818.
16. Kim K.W., Lee J.W., Chung D.Y., Lee E.H., Kang K.H., Lee K.W., Song K.C., Yoo M.J., Park G.I., Moon J.K. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 292. P. 909–916.
17. Kim K.W., Hyun J.T., Lee E.H., Park G.I., Lee K.W., Yoo M.J., Song K.C., Moon J.K. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. Vol. 418. P. 93–97.
18. Kweto B., Groot D.R., Stassen E., Suthiram J., Zeevaart J.R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. Vol. 302. P. 131–137.
19. Stassen L., Suthiram J. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 305. P. 41–50.
20. Stassen L., Suthiram J., Topkin J. // Annual Waste Management Symp. (WM2014). Arizona: Curran Associates, 2014. Paper № 14399.
21. Lee E.H., Yang H.B., Lee K.Y., Kim K.W., Chung D.Y., Moon J.K. // J. Korean Radioact. Waste Soc. 2013. Vol. 11, N 2. P. 85–93.
22. Lee E.H., Lee K.Y., Chung D.Y., Kim K.W., Lee K.W., Moon J.K. // J. Korean Radioact. Waste Soc. 2012. Vol. 10, N 2. P. 77–85.
23. Soderquist C.Z., McNamara B.K., Oliver B.M. // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 378, N 3. P. 299–304.
24. Steward S.A., Gray W.J. // Proc. 5th Annual Int. Conf. High Level Radioactive Waste Management. New York: ASCE, 1994.
25. Steward S.A., Mones E.T. // MRS Online Proc. Library. 1996. Vol. 465. P. 557–564.
26. Allen G.C., Tucker P.M., Tyler J.W. // J. Phys. Chem. 1982. Vol. 86. P. 224–230.
27. Chervyakov N.M., Boyarintsev A.V., Andreev A.V., Stepanov S.I. // RAD Conf. Proc. 2021. Vol. 5. P. 68–74.
28. Gotcu-Freis P. High Temperature Thermodynamic Studies on the Transuranium Oxides and Their Solid Solutions. Amsterdam: IOS, 2011. P. 180.
29. Asanuma N., Harada M., Ikeda Y., Tomiyasu H. // J. Nucl. Sci. Technol. 2001. Vol. 38, N 10. P. 866–871.
30. Pehrman R., Ammea M., Roth O., Ekeröth E., Jonsson M. // J. Nucl. Mater. 2010. Vol. 397, N 1–3. P. 128–131.
31. Roth O. Redox chemistry in radiation induced dissolution of spent nuclear fuel: from elementary reactions to predictive modeling: Doctoral Thesis in Chemistry. Stockholm: KTH, 2008. P. 73.
32. Buck E.C., Hanson B.D., McNamara B.K. // Geological Society, London, Special Publications. 2007. Vol. 236, N 1. P. 65–88.
33. Kleykamp H. // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 131, N 2–3. P. 221–246.

34. Thomas L.E., Beyer C.E., Chariot L.A. // J. Nucl. Mater. 1992. Vol. 188. P. 80–89.
35. Марков В.К., Виноградов А.В., Елинсон С.В. Уран, методы его определения. М.: Атомиздат, 1960. 265 с.
36. Marczenko Z., Balcerzak M. Analytical Spectroscopy Library. Vol. 10: Separation, Preconcentration, and Spectrophotometry in Inorganic Analysis. New York: Elsevier, 2000. P. 521.
37. Бояринцев А.В. Окислительное растворение U_3O_8 в карбонатных растворах при переработке ОЯТ в КАРБЭКС-процессе: Дис. ... к.х.н. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. С. 169.
38. Boyarintsev A.V., Stepanov S.I., Kostikova G.V., Zhilov V.I., Chekmarev A.M., Tsivadze A.Y. // Nucl. Eng. Technol. 2019. Vol. 51, N 7. P. 1799–1804.
39. Hou C., He M., Fang H., Zhang M., Gao Y., Jiao C., He H. // 2023. Vol. 55, N 1. P. 63–70.
<https://doi.org/10.1016/j.net.2022.09.025>.
40. Clifford W.E., Bullwinkel E.P., McClaine L.A., Noble Jr.P. // J. Am. Chem. Soc. 1958. Vol. 80, N 12. P. 2959–2961.
41. Nitsche H. // Inorg. Chim. Acta. 1987. Vol. 127. P. 121–128.
42. Clark D.L., Hobart D.E., Neu M.P. // Chem. Rev. 1995. Vol. 95. P. 25–48.
43. Nikonov M.V., Tananayev I.G., Myasoyedov B.F. // Radiochemistry. 2010. Vol. 52, N 1. P. 27–30.
44. Поляков С.А., Вольф А.С., Кости́кова Г.В., Бояринцев А.В., Степанов С.И., Чекмарев А.М. // Успехи в химии и химической технологии. 2017. Т. 31, № 10. С. 73–75.
45. Тананаев И.Г. Химическое поведение нептуния, плутония, америция в щелочных средах: Дис. ... д.х.н. М.: ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН, 1998. С. 356.
46. Jarvinen G.D., Runde W.H., Goff G.S. // Proc. Symp. Emerging Trends in Separation Science and Technology (SESTEC-2010). Mumbai: Bhabha Atomic Research Centre, 2010.
47. Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хавский Н.Н., Эскин Г.И. Основы физики и техники ультразвука. М.: ВШ, 1987. 352 с.
48. Nikonov M.V., Shilov V.P., Krot N.N. // Abstracts of Int. Conf. Actinides-89. Moscow: Nauka, 1989. P. 359.
49. Никонов М.В., Шилов В.П. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Химия нептуния и плутония». Л.: Наука, 1987. С. 67.

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОЛУПРОТИВОТОЧНОГО ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИОННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЛЮТЕЦИЯ И ИТТЕРБИЯ И ЕЕ ВЕРИФИКАЦИЯ НА МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. Е. В. Амбул^{а, б}, Н. Д. Голецкий^{а, б, *}, А. А. Наумов^{а, б},
Е. А. Пузиков^а, М. В. Мамчич^а, А. В. Бизин^а, А. И. Медведева^а

^а Радиевый институт им. В.Г. Хлопина,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Мушинский пр., д. 28

^б Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

*e-mail: goletsky@khlopin.ru

Поступила в редакцию 20.12.2022, после доработки 28.02.2023, принята к публикации 06.03.2023

Разработана математическая модель экстракционного разделения лютеция и иттербия. С использованием экстракционной системы на основе моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты в Isopar M проведены оптимизационные расчеты двух экстракционных схем отделения лютеция от иттербия с подвижной легкой (экстракционная смесь) и тяжелой (азотная кислота) фазой. Выбрана схема с подвижной легкой фазой, позволяющая сконцентрировать лютеций в 3–5 раз на стадии ре-экстракции и сократить конечный объем выделенной фракции лютеция. Предложена схема отделения лютеция от иттербия экстракционной системой 10 % P507 в Isopar M–2 моль/л HNO₃ на центробежных экстракторах МЦЭ-45-12П, оснащенных полупротивоточными (67 шт.) и противоточными (5 шт.) экстракционными ступенями. Проведена верификация математической модели с помощью динамических испытаний схемы полупротивоточно-противоточной экстракции на модельных растворах с имитацией миллиграммовой (500 мг Yb) и декаграммовой (20 г Yb) облученной иттербиевой мишени. На динамических испытаниях с мишенью массой 500 мг показана возможность отделения лютеция от иттербия с очисткой от Yb в 25 раз за 5 ч. При этом математическая модель продемонстрировала высокую сходимость выходящих хроматограмм с динамическими испытаниями. В ходе динамических испытаний на иттербиевой мишени массой 20 г подтверждена возможность очистки лютеция от иттербия не менее чем в 20 раз за 18.5 ч работы с выходом по ¹⁷⁷Lu (с учетом распада) до 82%. При этом математическая модель дает худший прогноз по разделению, чем в случае динамических испытаний. Для корректировки модели требуется исследовать влияние высоких концентраций иттербия на экстракцию лютеция и уточнить математическое описание распределения компонентов в области высоких насыщений экстракта металлами.

Ключевые слова: лютеций, иттербий, разделение, полупротивоточная экстракция, моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, Isopar M, азотная кислота.

DOI: 10.31857/S0033831123030036, **EDN:** ENONWU

ВВЕДЕНИЕ

¹⁷⁷Lu является одним из наиболее перспективных и эффективных радионуклидов лечебного и

¹По материалам доклада на X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2022 г.)

тераностического назначения [1]. Для получения лютеция-177 высокой удельной активности проводят облучение стартового материала, обогащенного ¹⁷⁶Yb, в ядерном реакторе. Дальнейшее разделение иттербия и лютеция осуществляют одним из способов: хроматографией [2], жидкостной экстракцией [3] или вакуумной сублимацией [4].

Таблица 1. Значения параметров уравнения (2)

Параметр	Isopar M	
	Yb	Lu
$\lg K^0$	-1.93	-2.01
a	0.630	0.627

В качестве экстракционной смеси для полупротивоточной экстракции предлагается использовать фосфорорганические соединения, которые показали свою эффективность в металлургии лантанидов «тяжелой» подгруппы [5, 6]. Финальную очистку Lu до требований Европейской фармакопеи осуществляют ионообменной хроматографией [7]: $\text{Fe} \leq 0.25$, $\text{Cu} \leq 0.5$, $\text{Zn} \leq 0.25$, $\text{Pb} \leq 0.5$, $\text{Yb} \leq 0.1$ мкг/ГБк.

Ранее были проведены лабораторные исследования распределения лютеция и иттербия при их экстракции растворами моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507) в Isopar M и *m*-нитробензотрифториде (Ф3) из азотнокислых сред [8], которые показали, что факторы разделения пары Lu/Yb составляют 1.4–1.6. Также было проведено математическое описание экстракции и были рассчитаны значения концентрационных констант равновесия (1) и параметры влияния разбавителя (a , уравнение (2)) (табл. 1):

$$\text{Ln}^{3+}_{(в)} + n\text{NO}_3^-_{(в)} + m(\text{HA})_{2(о)} = [\text{Ln}(\text{NO}_3)_n\text{A}_{3-n}(\text{HA})_{(2m+n-3)}]_{(о)} + (3-n)\text{H}^+_{(в)}, \quad (1)$$

где Ln^{3+} – катион РЗЭ, а HA – молекула фосфорорганической кислоты;

$$\lg K = \lg K^0 + a \lg C_{\text{HA}}, \quad (2)$$

где $\lg K^0$ – константа равновесия при концентрации экстрагента, равной 1, C_{HA} – общая концентрация экстрагента.

Данная статья посвящена созданию математической модели полупротивоточного экстракционного разделения лютеция и иттербия, ее верификации с помощью проведения динамических экспериментов по переработке мишеней разной массы, а также выбору оптимальных условий разделения лютеция и иттербия на основе проведенных расчетов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для составления математической модели использовали массив экспериментальных данных, полученных в ходе экстракционного разделения

Lu/Yb в системе P507–Isopar M (легкий углеводородный разбавитель)–азотная кислота [8]. Значения коэффициентов распределения иттербия и лютеция рассчитывали на основе сложившихся представлений [9] об экстракции редкоземельных элементов катионообменными экстрагентами по реакции (1). При этом влияние разбавителя на константу данного равновесия учитывали с помощью параметра a по эмпирическому уравнению (2). Значения констант равновесия K^0 и параметров a определены методом наименьших квадратов на основе экспериментальных данных об экстракции редкоземельных металлов экстрагентом P507 и приведены в работе [8].

В основе модели ступенчатого полупротивоточного режима экстракционного разделения компонентов лежит уравнение нестационарного материального баланса. Для i -й ступени каскада с подвижной водной фазой для любого экстрагируемого компонента оно может быть записано в виде:

$$\frac{dx_i}{dt} \omega_b + \frac{dY_i}{dt} \omega_o = L(X_{i-1} - X_i), \quad (3)$$

где X_i – концентрация компонента в водной фазе в ступени i , Y_i – концентрация компонента в органической фазе, ω_b – объем водной фазы, ω_o – объем органической фазы, L – поток водной фазы.

В начальный момент времени принимается допущение, что каскад заполнен чистой жидкостью, не содержащей компонентов. После начала пропускания раствора экстрагируемые компоненты начинают переходить в органическую фазу вплоть до ее насыщения. При этом движущей силой процесса массопереноса является разность между текущей (Y_i) и равновесной (Y_i^*) концентрациями компонентов в органической фазе. Расчет равновесных концентраций компонентов в органической фазе проводили по уравнениям (1) и (2). Интегрируя уравнение (3) методом Рунге–Кутты 4-го порядка, получали распределение компонентов по ступеням каскада. Метод Рунге–Кутты является наиболее распространенным методом численного решения дифференциальных уравнений, в котором искомая функция аппроксимируется рядом Тейлора с 4 членами.

Описанный алгоритм расчета был реализован в виде программного обеспечения, созданного с по-

мощью среды быстрой разработки Delphi 2010. Интерфейс программы [10] представлен на рис. 1.

Расчеты по динамической математической модели проводили для двух принципиальных технологических схем разделения лютеция и иттербия с подвижной тяжелой (водной) фазой (рис. 2) и с подвижной легкой (органической) фазой с последующей последовательной рекстракцией лютеция и иттербия из органической фазы (рис. 3). Оптимизацию схем проводили по числу экстракционных ступеней, по качеству и минимальной длительности разделения за счет варьирования концентрации азотной кислоты и концентрации экстрагента. Принципиальные технологические схемы опытной установки были разработаны для реализации процесса разделения Yb и Lu с подвижными тяжелой и легкой фазами.

Параметры, варьируемые в процессе расчетов: концентрация HNO_3 , концентрация Yb в исходном растворе, число ступеней, заполненных исходным раствором, общее число ступеней, концентрация экстрагента, выбор подвижной фазы. Параметры, которые оставались неизменными: объемы органической и водной фаз в экстракционной ступени и расход подвижной фазы.

Массу иттербиевой мишени задавали исходя из заданного значения концентрации Yb и объема раствора иттербия, т.е. объема заполняемых исходным раствором ступеней.

Верификацию математической модели проводили путем проведения динамических испыта-

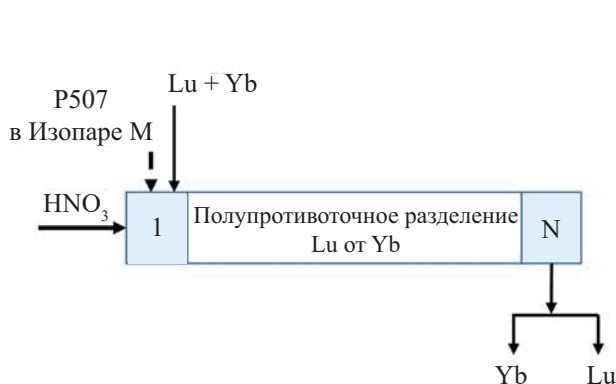


Рис. 2. Принципиальная технологическая схема полупротивоточного экстракционного разделения лютеция и иттербия с подвижной тяжелой фазой.

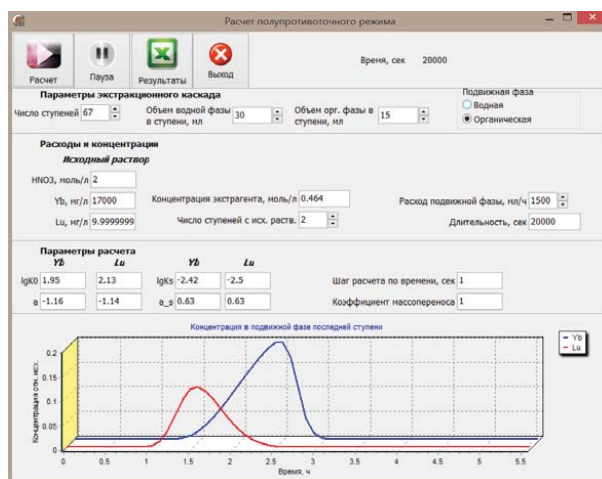


Рис. 1. Интерфейс программы для расчета полупротивоточного режима.

ний на автоматизированном стенде центробежных экстракторов (экстрактора модели МЦЭ-45-12П разработаны НПО «ТехПроГрупп»), оснащенных полупротивоточными и противоточными экстракционными ступенями, а также двухконтурной системой охлаждения экстракторов, перистальтического восьмиканального насоса Heidolph серии HeiFLOW и весовыми дозаторами реагентов производства ООО «Сенсор». Рабочая температура экстракторов составляла не более 30°C. Полупротивоточные экстракционные ступени имели конструкцию двух типов с подвижными легкой и тяжелой фазами с общим рабочим объемом 45 мл (объем легкой фазы 15, тяжелой фазы – 30 мл) [11]. Максималь-

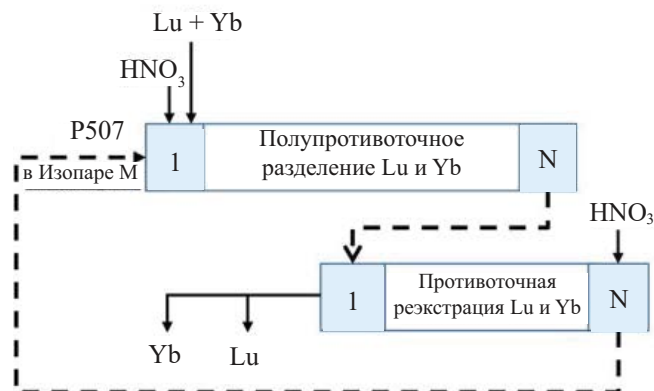


Рис. 3. Принципиальная технологическая схема полупротивоточного экстракционного разделения лютеция и иттербия с подвижной легкой фазой с последующей противоточной рекстракцией.

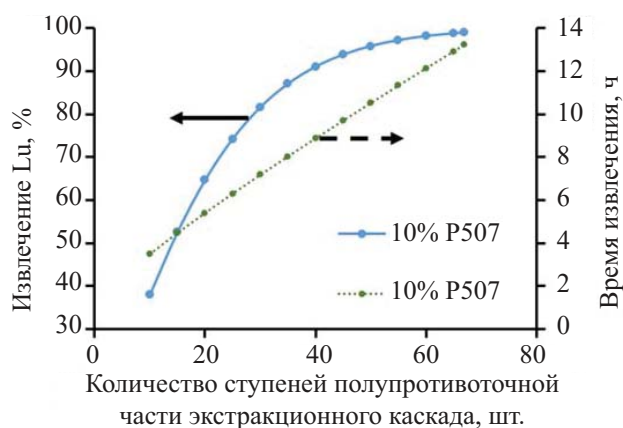


Рис. 4. Расчетные зависимости выхода и времени извлечения Lu от количества ступеней при условии выхода Yb с резэкстрактом Lu 5 мас% (степень извлечения лютеция – сплошные, продолжительность опыта – пунктирные линии). Расход подвижной легкой фазы 1500 мл/ч, промывной раствор (неподвижная фаза) 2 моль/л HNO_3 , масса мишени 500 мг Yb и 0.3 мг Lu.

ная производительность экстрактора МЦЭ-45-12П по подвижной фазе – 2 л/ч. В ступенях достигается полное смешение с образованием эмульсии в камере смешения с отдельным выведением подвижной фазы с взаимным уносом фаз менее 0.05%. Конструкция противоточных ступеней не отличалась от стандартного МЦЭ-30-12 [12].

В работе использовали оксиды иттербия и лютеция марки х.ч., азотную кислоту марки ос.ч., P507 производства фирмы Luoyang Zhongda Chemical Co. с чистотой не менее 99%, Isopar M производства Exxon Mobil химической чистоты 99%. Содержание металлов в пробах определяли с помощью спектрального анализа методом ICP AES на приборе Varian 725. Активность меточных изотопов ^{177}Lu и ^{176}Yb определяли по γ -спектрам с использованием спектрометра фирмы Canberra.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Математическое моделирование

Были проведены расчеты зависимости влияния количества ступеней на выход и время извлечения Lu (рис. 4). Установлено, что при увеличении коли-

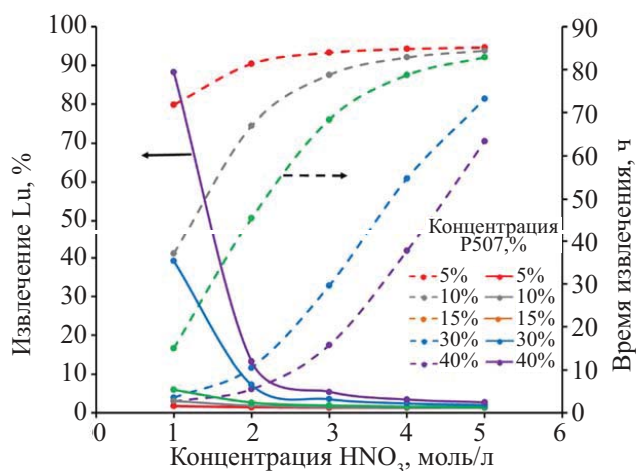


Рис. 5. Влияние концентраций азотной кислоты и экстрагента, находящегося в неподвижной фазе, на выход и время извлечения Lu при условии выхода Yb с резэкстрактом Lu 5 мас% (степень извлечения лютеция – сплошные, продолжительность опыта – пунктирные линии). Число ступеней 67, расход подвижной фазы 1500 мл/ч, масса мишени 500 мг).

чества ступеней каскада до 67 достигается извлечение ~99% Lu.

Для обоснования выбора варианта схемы с подвижной тяжелой или легкой фазами (рис. 2 и 3 соответственно) были проведены сравнительные расчеты влияния концентрации азотной кислоты на степень извлечения и длительность отделения Lu от Yb с проскоком во фракцию Lu 5% Yb (рис. 5 и 6 соответственно).

В схеме с подвижной тяжелой фазой (рис. 2) в качестве подвижной фазы используется азотная кислота, а неподвижной – P507 в Isopar M. Такой вариант схемы является аналогом хроматографического разделения с использованием ТВЭКСа LN2 на основе экстрагента P507 [13]. При этом с хроматографической колонки вымывается азотной кислотой сначала Yb, а затем Lu. По математической модели рассчитаны влияние азотной кислоты на степень извлечения Lu с выходом 5 мас% Yb в данную фракцию и длительность такого разделения (рис. 5).

Установлено, что для обеспечения извлечения 80% Lu необходимо повышать до 40% концентрацию P507. Однако увеличение концентрации приводит к загрязнению получаемой конечной фракции

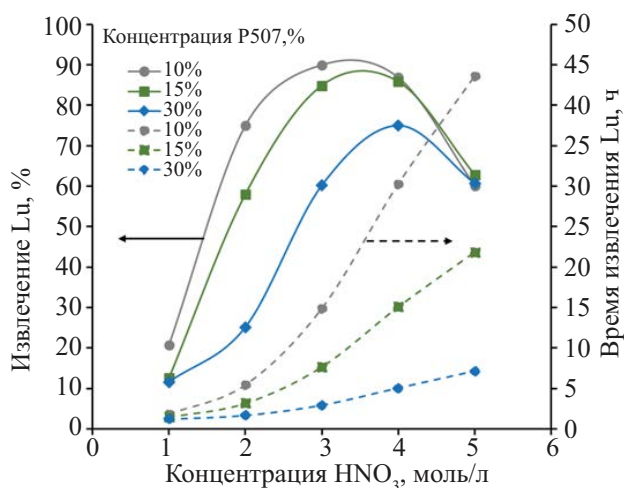


Рис. 6. Влияние концентраций азотной кислоты и экстрагента, находящегося в подвижной фазе, на выход и время извлечения Lu при условии выхода Yb с реэкстрактом Lu 5 мас% (степень извлечения лютеция – сплошные, продолжительность опыта – пунктирные линии). Число ступеней 67, расход подвижной фазы 1500 мл/ч, масса мишени 500 мг.

Lu продуктами деструкции экстрагента, что создаст определенные сложности при финальной хроматографической очистке препарата Lu, поэтому использование данной схемы нецелесообразно.

В схеме с подвижной легкой фазой (рис. 3) в качестве подвижной фазы использовали P507 в Isopar M, а неподвижной – азотную кислоту. По математической модели рассчитаны влияние азотной кислоты на степень извлечения Lu с выходом Yb в данную фракцию 5 мас% и длительность такого разделения (рис. 6).

Установлено, что в диапазоне от 2 до 4 моль/л HNO₃ можно наблюдать максимум извлечения лютеция. Наиболее эффективное отделение лютеция от иттербия наблюдается (рис. 6) с использованием экстракционной системы 10% P507 в Isopar M–3 моль/л HNO₃ с выделением фракции 90% Lu и 5% Yb за 15 ч. С учетом радиоактивного распада ¹⁷⁷Lu ($T_{1/2} = 6.7$ сут) схожие показатели по разделению 80% Lu и 5% Yb могут быть достигнуты за 5 ч при использовании в качестве промывного раствора 2 моль/л HNO₃.

Для изучения влияния массы облученной мишени на процесс разделения Lu от Yb были проведены соответствующие расчеты с учетом влияния концентрации экстрагента, находящегося в подвижной фазе, на выход и время извлечения Lu при условии

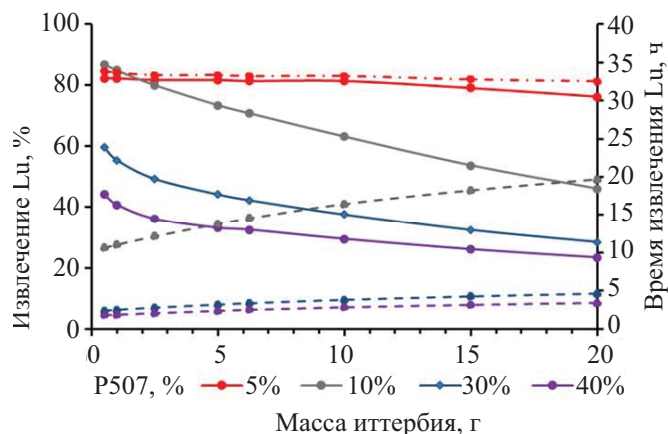


Рис. 7. Влияние массы иттербия и концентрации экстрагента, находящегося в подвижной фазе, на выход и время извлечения Lu при условии выхода Yb с реэкстрактом Lu 5 мас% (степень извлечения лютеция – сплошные, время разделения – пунктирные линии). Число ступеней 67, расход подвижной фазы 1500 мл/ч, неподвижная фаза 2 моль/л HNO₃.

выхода Yb с реэкстрактом Lu 5 мас% (рис. 7). Установлено, что увеличение массы мишени негативно сказывается на извлечении Lu. Для экстракционной смеси 10% P507 в Isopar M время для разделения меняется с 10 до 20 ч при росте массы иттербия с 0.5 до 20 г. Для отделения Lu от Yb наиболее подходящей является схема с подвижной легкой (органической) фазой (рис. 3).

Для верификации математической модели были проведены динамические испытания на модельных растворах схемы полупротивоточно-противоточно-го экстракционного разделения лютеция и иттербия с подвижной легкой фазой (рис. 3). Такая схема позволяет сконцентрировать Lu и Yb в растворе азотной кислоты от 3 до 5 раз на стадии реэкстракции из подвижной органической фазы. В качестве экстракционной системы выбрана 10% P507 в Isopar M–2 моль/л HNO₃. Имитировали миллиграммовую (500 мг Yb) и декаграммовую (20 г Yb) облученную иттербиевую мишень.

*Проведение динамических испытаний
на модельных растворах и сопоставление
их результатов с расчетами
по математической модели*

Внешний вид испытательного стенда с использованием стабильных лютеция и иттербия пред-

ставлен на рис. 8. При работе с метками ^{177}Lu и ^{175}Yb центробежные экстракторы были размещены в защитном пространстве.

*Проведение динамических испытаний
на малонасыщенной системе*

Для динамических испытаний с имитацией миллиграммовой облученной иттербиевой мишени расход подвижной фазы составлял 1500 мл/ч (10% P507 в Isopar M), расход реэкстрагента – 350 мл/л (5 моль/л HNO_3). На первом этапе эксперимента в качестве исходного раствора использовали ~30 мл раствора 200 мг/л Lu (5.8 мг Lu) в 2 моль/л HNO_3 . На втором этапе использовали ~30 мл раствора с концентрацией 17.2 г/л Yb (500 мг Yb). Продолжительность первого этапа испытаний с использованием только лютеция составила 9, второго этапа – 10 ч. Выходные кривые Lu и Yb из каскада (хроматограммы) представлены на рис. 9. Условия отделения лютеция от иттербия в зависимости от времени определяли путем наложения выходных концентрационных кривых лютеция и иттербия при допущении сохранения коэффициентов разделения лютеция и иттербия в смеси. Результаты обработки данных хроматограмм лютеция и иттербия представлены в табл. 2.

*Проведение динамических испытаний
на насыщенной системе*

Для динамических испытаний с имитацией декаграммовой облученной иттербиевой мишени с общим содержанием 20 г иттербия использовали



Рис. 8. Внешний вид испытательного стенда.

стабильный иттербий и метки 32.5 МБк ^{175}Yb и 1.4 ГБк ^{177}Lu . Метки ^{177}Lu и ^{175}Yb получали путем облучения 500 мг ^{176}Yb с обогащением 99.59% производства комбината «Электрохимприбор» на исследовательском реакторе ИВВ-2М Института реакторных материалов в нейтронном потоке $2.7 \times 10^{14} \text{ н} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в течение 140 ч. Расход подвижной фазы составлял 1335 мл/ч, реэкстрагента – 220 мл/л. Также были использованы метки ^{177}Lu и ^{175}Yb для аналитического контроля. На рис. 10 представлена зависимость концентрации компонентов от времени выхода из каскада Lu и Yb.

Экспериментально полученные показатели процесса выделения лютеция с 0.5 и 20 г иттербия представлены в таблице 2.

Расхождение между экспериментальным и расчетным выходом лютеция из экстракционного каскада может быть обосновано его экстракцией его из смешанного раствора, содержащего Lu и Yb [14]. При этом показатели по разделению Lu и Yb оказались лучше, чем прогнозировала математическая модель. Математическая модель предска-

Таблица 2. Сопоставление экспериментальных и расчетных данных по разделению лютеция и иттербия

Мишень Yb, г	Yb, г/л	Время, ч	Выход Lu, %		Выход Yb, %		Выход Yb, мг	
			расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
0.5	17.2	6.5	95.0	92.4	3.8	3.9	18.7	19.4
		7.0	97.0	92.8	9.6	8.8	43.5	44.1
		7.5	98.3	93.0	19.6	18.6	98.0	90.6
		8.0	99.2	93.2	33.9	32.6	170.0	163.0
20	98	15	0.7	60	0	0.6	0.0	120.3
		17.1	3.1	78.2	0.01	2.8	2.0	564.8
		18.1	4.5	81.3	0.06	4.1	12.0	820.3
		18.7	5.1	92.5	0.11	4.9	22.0	977.7

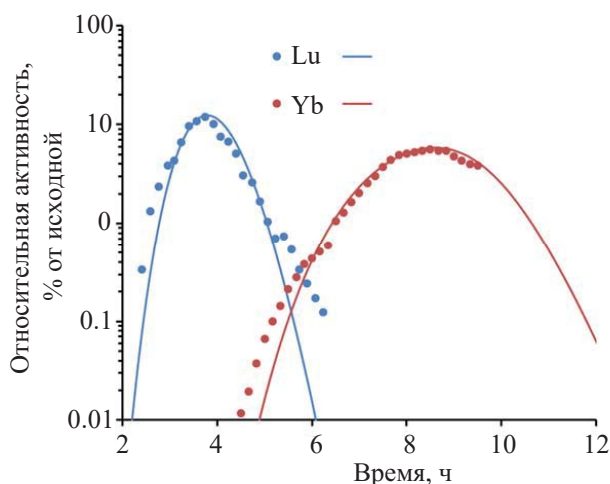


Рис. 9. Зависимость относительной массы Lu и Yb от времени на выходе из каскада (хроматограммы) (точки – эксперимент, линии – расчет по модели). Число ступеней на разделение 55, масса иттербия 500 мг, неподвижная фаза 2 моль/л HNO_3 .

зывала выход только около 50% Lu за 20 ч при условии выхода Yb с реэкстрактом Lu 5 мас%, тогда как в эксперименте этот показатель составил 92% за 18.2 ч. Для уточнения математической модели требуется ее корректировка с учетом повышения коэффициентов распределения лютеция в области высокого насыщения экстракта иттербием, однако уже полученной точности модели достаточно для выявления оптимальных условий для получения удовлетворительных показателей разделения Lu и Yb по результатам испытаний.

Анализ результатов динамических испытаний с использованием с 500 мг иттербия (табл. 2) показывает, что выход 92.4% Lu с содержанием около 4% Yb достигается за 6.5 ч при объеме целевого продукта до 1.5 л. Двукратное нарастание иттербия происходит за 30 мин, что ухудшает показатели качества фракции лютеция и требует применения хроматографических колонок большего объема на последующих циклах очистки. Для организации промышленного процесса разделения лютеция от иттербия требуется использование проточного гамма-спектрометра и автоматизация процесса дозирования всех продуктов.

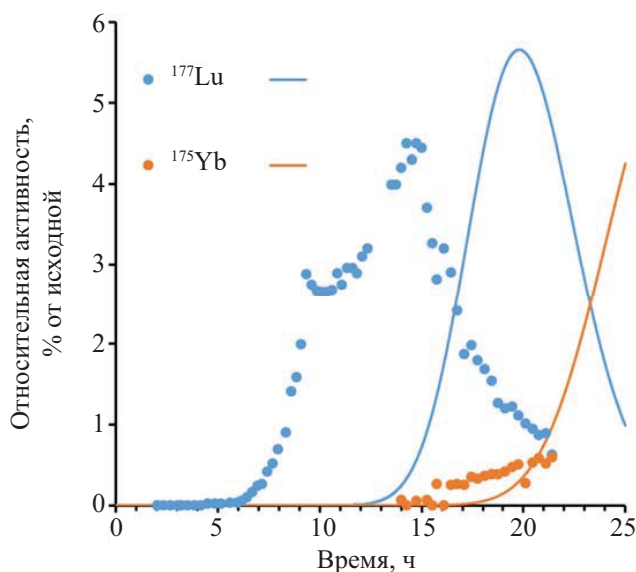


Рис. 10. Зависимость относительной массы Lu и Yb от времени на выходе из каскада (хроматограммы) (точки – эксперимент, линии – расчет по модели). Число ступеней 67, масса мишени 20 г, неподвижная фаза 2 моль/л HNO_3 .

В случае динамических испытаний на 20 г иттербиевой мишени показатель выхода лютеция составляет 92.5% с проскоком до 4.9% Yb за 18.7 ч при объеме целевого продукта 2.2 л. С учетом радиоактивного распада ^{177}Lu этот показатель будет несколько ниже и будет составлять 85.3%. При этом концентрация иттербия нарастает более плавно и управлять процессом разделения становится проще.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработано программное обеспечение, позволяющее оценить влияние параметров процесса (состава фаз, соотношения потоков и числа ступеней) на полупротивоточное экстракционное разделение лютеция и иттербия. Продемонстрировано совпадение расчетных и экспериментальных данных в пределах 10% по времени извлечения и концентрациям компонентов в реэкстрактах лютеция и иттербия для малонасыщенных систем.

Для более концентрированных растворов необходимо дополнительно исследовать влияние высоких концентраций иттербия на экстракцию лютеция и уточнить математическое описание распределения компонентов в данной области.

Предложена схема разделения лютеция от иттербия экстракционной системой 10% P507 в Isopar M (подвижная фаза)–2 моль/л HNO_3 (неподвижная фаза) на центробежных экстракторах МЦЭ-45-12П, оснащенных полупротивоточными и противоточными экстракционными ступенями.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы статьи выражают благодарность за разработку полупротивоточных центробежных экстракторов А.В. Чиркову (ООО «НПО «ТехПро-Групп»).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuznetsov R.A., Bobrovskaya K.S., Svetukhina V.V., Fomina A.N., Zhukova A.V. // *Radiochemistry*. 2019. Vol. 61, N 4. P. 381–395.
2. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E., Williamson J.M. // *Appl. Radiat. Isot.* 2005. Vol. 63, N 1. P. 23–36.
3. Голецкий Н.Д., Шишкин Д.Н., Петрова Н.К. и др. Пат. РФ № 2773142. Опубл. 31.05.2022.
4. Brunetti B., Piacente V., Scardala P. // *J. Chem. Eng. Data*. 2005. Vol. 50. № 4. P. 1801–1813.
5. Radhika S., Nagaphani Kumar B., Lakshmi Kantam M., Ramachandra Reddy B. // *Sep. Purif. Technol.* 2010. Vol. 75, N 3. P. 295–302.
6. Корпусов Г.В., Кузнецов Г.И., Патрушева Е.Н., Попков Г.П., Яковлева Г.Я. // *Радиохимия*. 1974. Т. 15, N 5. С. 695–701.
7. European Pharmacopoeia. Strasbourg: Council of Europe, 2017. 8th ed. Vol. 1.
8. Амбул Е.В., Голецкий Н.Д., Медведева А.И., Наумов А.А., Пузиков Е.А., Афонин М.А., Шишкин Д.Н. // *Радиохимия*. 2022. Т. 64, № 3. С. 1–8.
9. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А., Давиденко Н. К., Крисс Е.Е., Ермоленко В.И. *Химия комплексных соединений редкоземельных элементов* // Киев: Наук. думка, 1966. 494 с.
10. Голецкий Н.Д., Пузиков Е.А., Наумов А.А., Амбул Е.В., Кудинов А.С., Металиди М.М. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ RU2023613898. 2023.
11. Амбул Е.В., Голецкий Н.Д., Медведева А.И., Наумов А.А., Пузиков Е.А., Чирков А.В. // IX междунар. научно-практическая конф. молодых ученых и специалистов атомной отрасли «КОМАНДА». IX Международная научно-практическая конференция молодых ученых и специалистов атомной отрасли «КОМАНДА-2021», СПб: СИНЭЛ, 2021. С. 274
12. Кузнецов Г.И., Пушков А.А., Косоголов А.В. *Центробежные экстракторы* Центрэк. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. 214 с.
13. McAlister D.R., Horwitz P.E. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2007. Vol. 25, N 6. P. 757–769.
14. Игумнов С.Н., Вальков А.В. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия*. 2017. Т. 58, № 3. С. 120–125.

«ГОРЯЧИЙ» ТЕСТ РАЗДЕЛЕНИЯ АМЕРИЦИЯ И КЮРИЯ МЕТОДОМ ВЫТЕСНИТЕЛЬНОЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ¹

© 2023 г. В. Л. Виданов^{а, б, *}, П. В. Парабин^б, Г. Л. Гуров^б,
С. С. Широков^б, А. Ю. Шадрин^б

^а АО «Прорыв», 107140, Москва, Малая Красносельская ул., д. 2/8, корп. 7

^б Высотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А.А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а

*e-mail: vvl@proryv2020.ru

Поступила в редакцию 28.12.2022, после доработки 24.01.2023, принята к публикации 25.01.2023

На установке ВНИИМ в рамках работ проекта «Прорыв» в области фракционирования проведена проверка сорбционно-хроматографической технологии выделения ²⁴⁴Cm и ^{241,243}Am с использованием сульфокатионита СПС SAC (8%)-50 (производства ООО «Техносорбент»). Для проведения процесса был взят концентрат оксидов РЗЭ–ТПЭ от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) ВВЭР-1000 на ПО «Маяк». В результате работы за один цикл получено 1.39 г Am с чистотой более 99.9%. Объединенная фракция Cm содержала 36.4 мг Am (около 2.6% от исходного). Количество Am в фракциях, содержащих также Eu или Cm, не превышало 4% от его исходного количества.

Ключевые слова: америций, кюрий, разделение, высокоэффективная жидкостная хроматография, сульфокатионит, фракционирование.

DOI: 10.31857/S0033831123030048, **EDN:** ENRFDS

ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации энергетических ядерных реакторов на быстрых нейтронах существует возможность дожигания Am, что позволяет сократить объемы радиоактивных отходов, подлежащих геологической изоляции. Для выделения Am из отработавшего ядерного топлива наиболее изученным и проверенным является метод вытеснительной комплексобразовательной хроматографии [1]. Данный метод был разработан Спеддингом в 1950-х гг. и первоначально предназначался для разделения природных редкоземельных элементов (РЗЭ) [2]. В 1960-х гг. Уилрайт начал применять этот метод для выделения прометия и разделения радиоактивных элементов, в том числе минорных актинидов (МА) [3]. В рамках реализации проекта «Прорыв» на ПО «Маяк» проведен укрупненный

эксперимент по проверке двухстадийной технологии выделения трансплутониевых элементов (ТПЭ) методом вытеснительной комплексобразовательной хроматографии (ВКХ) с использованием сульфокатионитов с зернением не ниже 220 мкм [4].

При разделении больших количеств радиоактивных РЗЭ и ТПЭ методом ВКХ дозы, получаемые сорбентом и элюентом, достигают значительных величин, при этом ухудшается эффективность хроматографического процесса. Для уменьшения влияния радиационного облучения на процесс разделения необходимо увеличение скорости элюирования и уменьшение размеров зерна сорбента, что неизбежно приведет к возрастанию гидравлического сопротивления. Таким образом, речь идет о переходе к высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Метод ВЭЖХ начал применяться в Саванна-Ривер (США) Хейлом и Лавом [1, 5–7]. Для промышленного разделения РЗЭ и ТПЭ использовалась установка, состоящая из четырех колонн высотой 120 см и внутренним диаметром 10, 7.5, 5.0 и

¹ По материалам доклада на X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2022 г.)

Таблица 1. Характеристики колонн

№ колонны	Назначение колонны	Высота (H), см	Диаметр (d), см	Сечение (S), см ²	Объем колонны (V), мл
1	Сорбционно-разделительная	100	1.20	1.13	113.0
2	Разделительная	100	0.7	0.38	38.5
3	Разделительная	100	0.3	0.07	7.1
Всего					158.6

2.5 см. Разделение проводилось на сульфокатионите Dowex 50 $\times$ 8 зернением 35–70 мкм (200–400 меш) в Zn^{2+} -, Cu^{2+} - или Ni^{2+} -форме элюентом, содержащим 0.05 моль/л диэтилентриаминпентауксусной кислоты (ДТПА) при 70–93°C. Максимальное давление около 60 атм при скорости элюирования 16–20 см/(мин·см²) наблюдалось только на последней колонне. За 50 циклов работы, на каждый из которых требовалось не более 16 ч, было выделено 3 кг ²⁴⁴Cm, 1.3 кг ²⁴³Am и 3 г ²⁵²Cf. В НИИАР в 1970-х гг. с использованием ВЭЖХ было проведено два опыта по разделению кюрия и америция при давлении около 60 атм [8]. Установка состояла из четырех колонн, выполненных из нержавеющей стали, высотой 70 см и диаметром 6, 4, 2 и 1 мм соответственно. Колонны заполнялись катионитом Dowex 50 $\times$ 8 зернения 35–70 мкм (200–400 меш) в H^+ -форме. Элюирование осуществляли раствором 0.025 моль/л ДТПА и 0.01 моль/л лимонной кислоты при pH 7.8 и температуре 70–80°C со скоростью 20 мл/(мин·см²). При разделении смеси, содержащей 316 мг Am и 26 мг Cm, было выделено 189 мг Am с выходом 60% и чистотой 99.7% по отношению к Cm.

Для подтверждения проектных решений, заложенных в модуль переработки опытно-демонстрационного энергокомплекса (МП ОДЭК) с реактором БРЕСТ-300-ОД, во ВНИИНМ была спроектирована и изготовлена сорбционно-хроматографическая установка ВЭЖХ, предназначенная для работы в условиях «горячей» камеры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Используемое оборудование

Принципиальная схема установки ВЭЖХ для разделения Am–Cm приведена на рис. 1. Установка включает три последовательно установленные колонки, заполненные сорбентом. Первая колонка

используется для сорбции смеси разделяемых металлов, в последующих колонках происходит разделение компонентов смеси в процессе элюирования. Все колонки имеют одинаковую высоту. Сечение для каждой последующей колонки сокращается по сравнению с предыдущей. Каждая колонка снабжена греющей рубашкой, а также штуцерами ввода/вывода растворов и загрузки/выгрузки сорбента. Характеристики колонн приведены в табл. 1. Растворы подавали в колонны плунжерным насосом Jetchrom SSD series II с регулировкой расхода от 0 до 40 мл/мин. Давление автоматического отключения подачи устанавливали на уровне 110 атм.

Для условий «горячей камеры» сорбционно-хроматографическая установка была смонтирована на единой раме, при этом для возможности дистанционного управления все электронные компоненты были вынесены в рабочую зону операторской. Вид установки, размещенной в «горячей камере», приведен на рис. 2. Контроль процесса осуществляли по объемным расходам реагентов на входе в установку. Переключение между колоннами осуществляли по заранее рассчитанной программе. Сбор фракций осуществляли автоматическим коллектором фракций, состоящим из 100 позиций.

Активность радионуклидов в образцах определяли гамма-спектрометрическим методом с использованием гамма-спектрометра с блоком детектирования на основе коаксиального HPGe-детектора (детектора из германия высокой чистоты) типа GC7020 Canberra с обработкой спектров программным пакетом Genie-2000 с LabSOCS.

Подготовка сорбента и загрузка колонн

В работе использовали монодисперсный сульфокатионит производства ООО «Техносорбент» (Россия) марки СПС SAC (8%)-50, являющегося аналогом смолы Dowex 50 $\times$ 8 200–400 зернением 50 мкм

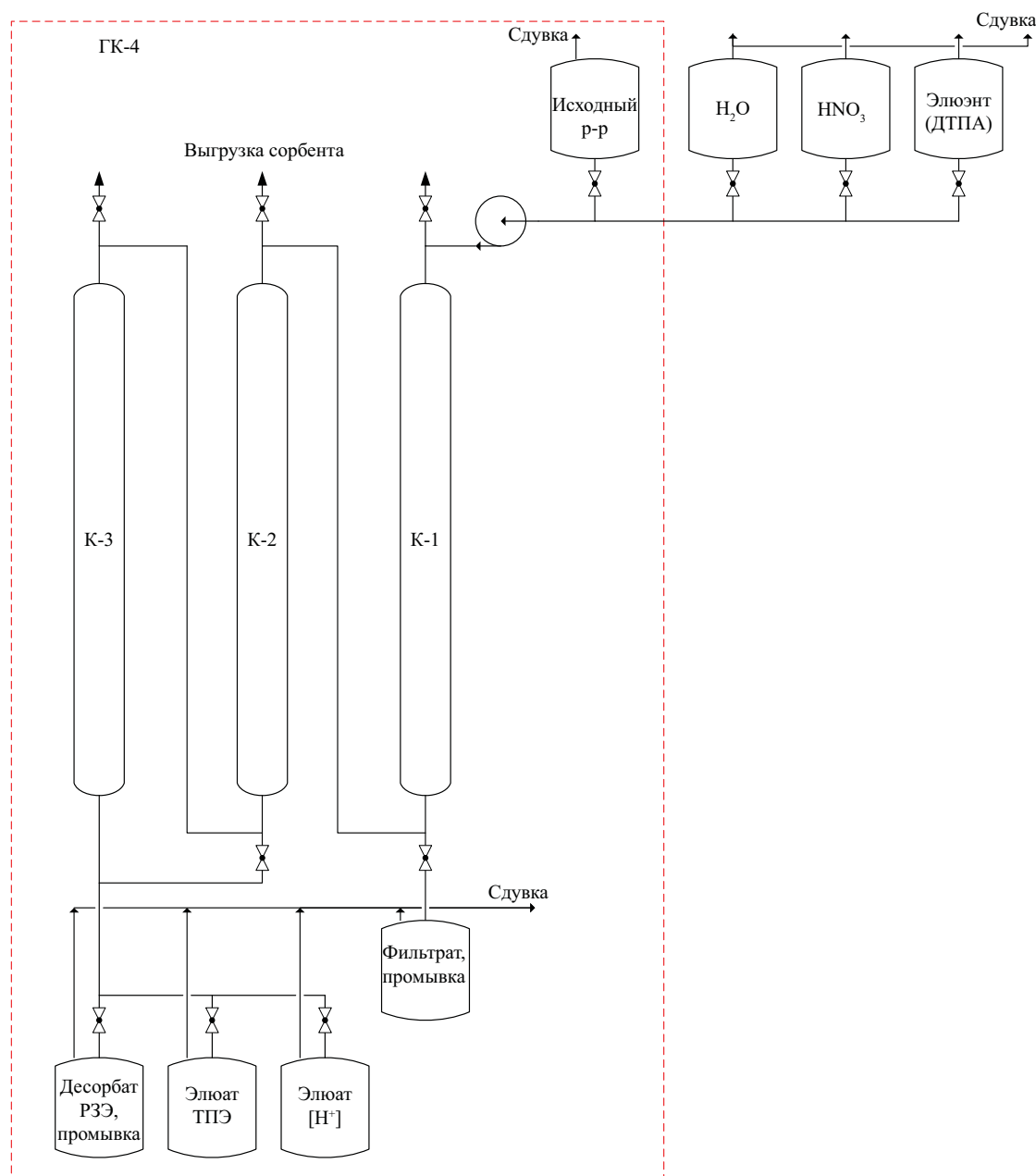


Рис. 1. Принципиальная схема установки сорбционно-хроматографического выделения фракции ТПЭ.

с коэффициентом однородности 1.03. Содержание дивинилбензола (сшивающего агента) составляет 8%. Перед началом испытаний сорбент последовательно промывали 10 колонными объемами (к.о.) 3%-ного раствора NaOH для удаления органических примесей, 2 к.о. дистиллированной воды, 10 к.о. 3–4 моль/л HNO_3 . Затем сорбент промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции фильтрата. Полная обменная емкость подготовленного сорбента составила 4.8 г-экв/кг (2.4 г-экв/л).

Подготовленный таким образом сорбент в виде водной суспензии загружали в хроматографическую установку.

Определение гидродинамических параметров установки

Гидродинамические параметры установки определяли по следующей методике. Сорбционные колонны 1, 2 и 3 заполняли рассчитанным количе-

Таблица 2. Гидравлическое сопротивление установки при различных температурах при последовательном подключении одной (1), двух (1+2) и трех (1+2+3) колонн

Температура воды, °С	Расход воды, мл/мин	Гидравлическое сопротивление, атм		
		1	1+2	1+2+3
30	1.41	0.7	3.1	17.6
	7.69	4.5	15.5	100.5
	22.61	12.1	43.2	>110
45	1.41	0.4	1.6	14
	7.69	3.5	11.2	73.1
	22.61	10.2	32.3	>110
75	1.41	0.2	1.4	10.5
	7.69	2.4	8.5	56.6
	22.61	8.3	24.3	>110

ством сорбента (табл. 1) и пропускали через них дистиллированную воду температуре 30, 45 и 75°C с расходом 22.61, 7.69 и 1.41 мл/мин, что соответствовало скорости 20 мл/(мин·см²) для колонн 1, 2 и 3 соответственно. В процессе испытаний при помощи встроенного манометра насоса Jetchrom SSD series II измеряли гидравлическое сопротивление системы при последовательном подключении одной, двух и трех колонн. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при повышении температуры с 30 до 75°C, сопротивление колонн падает практически в два раза. При расходе 22.6 мл/мин сопротивление системы при подключении третьей колонны во всех случаях превышало 110 атм, что приводило к аварийному отключению насоса установки.

Проведение экспериментов на имитационных растворах

На первом этапе испытаний были проведены эксперименты на имитационных неактивных растворах. В работе [9] было показано, что при хроматографическом разделении РЗЭ и ТПЭ поведение Ам и См наиболее близко имитирует гольмий, который был выбран имитатором ТПЭ. В качестве РЗЭ был выбран неодим, содержание которого в исходной смеси от переработки ОЯТ достигает 40%.

Для проведения экспериментов готовили раствор нитратов гольмия и неодима, содержащий по 0.3 г Ho и Nd в пересчете на металл. Разде-

ляемую смесь сорбировали на первой колонне. Затем проводили элюирование раствором 20 г/л (0.05 моль/л) ДТПА, рН 6.8 при температуре 75°C. Контроль процесса осуществляли с помощью проточного рН-метра и выносного оптического зонда, помещенного в проточную ячейку. Переключение колонн проводили при появлении проскока. Но в фильтратах предыдущей колонны. По полученным результатам рассчитывали скорость движения полосы разделяемых металлов и высоту эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) [10], представлены в табл. 3.

Хроматографическое разделение Ам–См–РЗЭ

Для экспериментальной проверки сорбционно-хроматографического процесса разделения Ам, См и осколочных РЗЭ использовали концентрат ТПЭ, полученный из раствора от переработки ОЯТ ВВЭР-1000 на ПО «Маяк». Основные характеристики концентрата (по паспорту): масса 3.45 г; массовая доля ²⁴¹Am, ²⁴³Am 41%; массовая доля ²⁴⁴Cm 3.7%.

Отдельный входной анализ осколочных РЗЭ в препарате не проводили из-за чрезвычайно высокой удельной радиоактивности. Расчетная массовая доля осколочных РЗЭ, включающих Pr, Nd, Sm, Eu, составила 37.4%.

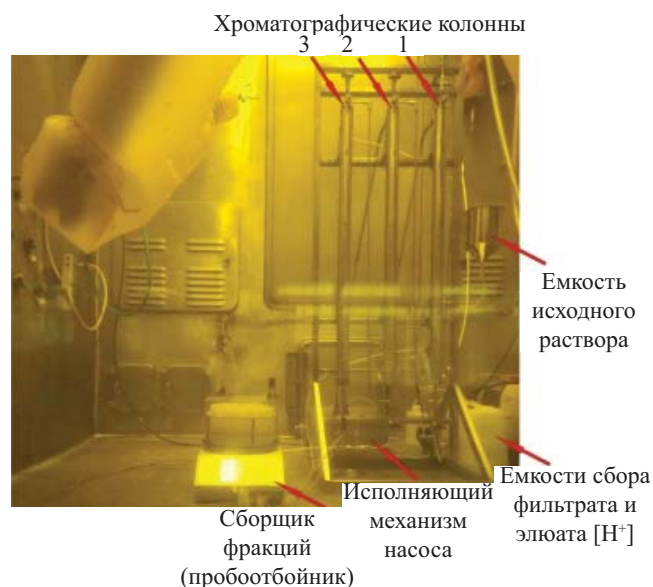


Рис. 2. Вид установки в «горячей камере».

Для приготовления раствора препарат из ампулы количественно переносили в стеклянную колбу и растворяли в 6 моль/л HNO_3 азотной кислоте с концентрацией при температуре 60°C . Полноту растворения продукта контролировали визуально. После полного растворения препарата для удаления избытка кислоты раствор кипятили с муравьиной кислотой и доводили объем раствора до 500 мл. Значение pH раствора составило 0.94.

Весь подготовленный исходный раствор пропустили через первую колонну, затем проводили водную промывку объемом 226 мл. Элюирование РЗЭ и ТПЭ проводили раствором 20 г/л (0.05 моль/л) ДТПА, pH 6.8 при температуре 75°C . При движении фронта ТПЭ по колоннам для сохранения постоянной линейной скорости расход элюента уменьшали в соответствии с сечением подключаемой колонны. Фракции, содержащие удерживающий ион H^+ (табл. 3), собирали в отдельную емкость до расчетного появления на выходе разделяемых элементов.

Для получения выходной кривой элюирования, элюаты с выхода третьей колонны собирали порциями по 5.6 мл. Для предотвращения осадкообразования порции элюата принимали в пробирки, в которые предварительно наливали 4 мл 8 моль/л HNO_3 .

Таблица 3. Параметры процесса элюирования удерживающего иона $[\text{H}^+]$

№ колонны	Объем, мл	Продолжительность процесса, мин	Расход элюента, мл/мин
1	1809	80	22.61
2	615	80	7.69
3	113	80	1.41
Всего	2537	240	—

Таблица 4. Экспериментальные параметры сорбционно-хроматографического разделения пары Ho–Nd

Номер колонны	Скорость движения полосы, см/ч	ВЭТТ, см	pH	
			Ho	Nd
1	73	1.87	3.34	—
2	76	1.94	3.52	—
3	76	1.94	3.48	3.49
Среднее значение	75	1.92	—	—

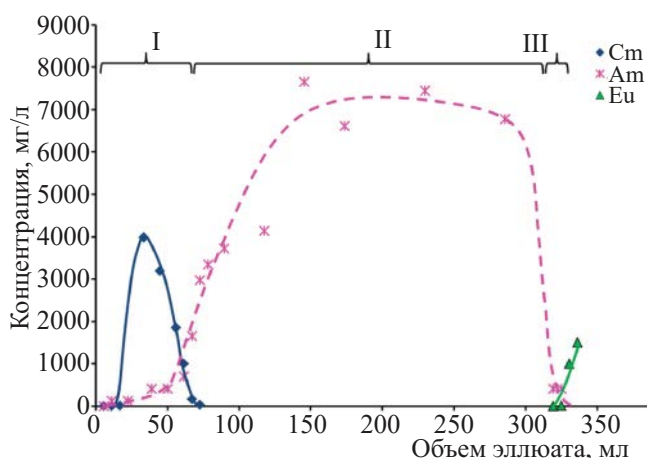


Рис. 3. Кривые элюирования Cm, Am и РЗЭ (Eu). Фракции: I — смешанная Am–Cm, II — фракция Am, III — фракция Am–Eu.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 4 приведены результаты определения скорости движения полосы разделяемых металлов и высоты эквивалентной теоретической тарелки (ВЭТТ) при разделении имитационной пары Ho–Nd. Как видно из табл. 4, среднее значение скорости движения полосы разделяемых металлов составило 75 см/ч. Данное значение использовали для определения времени переключения колонн.

Исходя из определенных параметров высоты эффективной теоретической тарелки (ВЭТТ) 1.94 см, в идеальных условиях установка обеспечивает 1562 ступени разделения. Предварительные расчеты [10] показывают, что для получения из исходной смеси препарата Am с чистотой не хуже 99.5% требуется 480 ступеней разделения. Из вышеизложенного следует, что экспериментальная установка имеет по крайней мере трехкратный запас по ступеням разделения, что должно положительно сказаться на конечном результате.

Выходные кривые элюирования Am, Cm и РЗЭ (Eu) представлены на рис. 3. Как видно из рисунка, кюрий, америций и европий элюируются последовательно с достаточно малыми зонами смешения. Максимальная концентрация кюрия составила 4 г/л. Количество кюрия было недостаточным для образования «плато» на выходной кривой, по этой причине отдельной чистой фракции кюрия получить не удалось. Концентрация америция на плато состави-

ла 7.2 г/л, при этом выход фракций Am с чистотой более 99.9% составил не менее 96% от исходного. Содержание Am во фракции Am–Cm не превышает 2.6% от исходного. При этом суммарное количество Am в фракциях Am–Eu и Am–Cm не превышало 4% от его исходного количества.

Таким образом, проведенный «горячий» тест хроматографического разделения америция и кюрия с использованием монодисперсного сульфокатионита российского производства продемонстрировал возможность эффективного разделения пары Am–Cm, а также их отделения от РЗЭ. Получены фракции Am и Cm с высокой радиохимической чистотой и приемлемым выходом. Полученные в работе результаты использованы для разработки полномасштабного макета сорбционно-хроматографической установки для технологии переработки смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) ОЯТ МП ОДЭК на СХК.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной корпорации по атомной энергии «Росатом».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hale W.H., Love J.T. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1969. Vol. 5, N 5. P. 363–368.
2. Спеддинг Ф.Г., Пауэлл Дж. // Редкоземельные металлы. М.: Иностран. литература, 1957. 420 с. С. 202–215.
3. Wheelwright E.G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. Vol. 31, N 10. P. 3287–3293.
4. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Milyutin V.V., Kozlitin E.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. Vol. 321. P. 511–518.
5. Love J.T. Isolation of promethium-147 by rapid cation exchange chromatography // Ch.A.72: 27327 K; DP-1194. U.S. Atomic Energy Commission, 1969. P. 29.
6. Harbour R.M., Hale W.H., Burney G.A., Love J.T. // At. Energy Rev. 1972. Vol. 10, N 3. P. 379–399.
7. Love J.T., Hale W.H., Hallman D.F. // Ind. Eng. Chem. Process Des. Develop. 1971. Vol. 10, N 1. P. 131–135.
8. Чмутов К.В., Назаров П.П., Чувелева Э.А., Харитонов О.В. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 4. С. 431–435.
9. Чувелева Э.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А. // Радиохимия. 1994. Т. 36, № 2. С. 167–170.
10. Тремийон Б. Разделение на ионообменных смолах: Пер. с франц. М.: Мир, 1967. 432 с.

ВЛИЯНИЕ АЛЬФА-РАСПАДА ^{238}Pu НА СВОЙСТВА БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА ОДЦ ФГУП ГХК¹

© 2023 г. А. С. Алой^а, Н. Ф. Карпович^{а,*}, Т. И. Кольцова^а,
А. А. Мурзин^а, П. В. Сластихина^а, Д. М. Яндаев^б, О. С. Дмитриева^б

^а Радиевый институт им. В.Г. Хлопина,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Муринский пр., д. 21

^б Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433507, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9

*e-mail: knf@khlopin.ru

Поступила в редакцию 28.12.2022, после доработки 07.02.2023, принята к публикации 07.02.2023

Исследовано влияние интенсивного альфа-излучения ^{238}Pu (содержание в стекле до 4.0 мас%) на свойства боросиликатного стекла (БСС) опытно-демонстрационного центра горно-химического комбината по переработке ОЯТ (ОДЦ ГХК). Характеристики БСС исследовали сразу после получения образцов и по мере набора дозы за счет альфа-распадов в единице объема образца ($\alpha/\text{см}^3$). Однородность распределения ^{238}Pu в образцах подтверждали методами авторадиографии и разрушающего химического анализа с α -спектрометрическим окончанием. Плотность образцов БСС находилась в диапазоне 2.71–2.72 г/см³ в зависимости от содержания плутония и не менялась со временем. Скорость выщелачивания ^{238}Pu на 28-е сутки при 90°C у двух параллельных образцов стекла с кумулятивной дозой $1.70 \times 10^{18} \alpha/\text{см}^3$ составляла $5.0 \times 10^{-7} \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$, что соответствует величинам, регламентированным требованиям НП-019-15. Аморфная структура образца сохранилась при дозовой нагрузке $3.2 \times 10^{18} \alpha/\text{см}^3$ стекла, плотность его не претерпела изменений, поверхность обладает стеклянным блеском. Дефекты в виде трещин, сколов и помутнений на ней отсутствуют.

Ключевые слова: боросиликатное стекло, изотоп ^{238}Pu , радиационная устойчивость, альфа-распад.

DOI: 10.31857/S003383112303005X, **EDN:** ENRJZR

ВВЕДЕНИЕ

Технология остекловывания жидких высокоактивных радиоактивных отходов (ВАО) используется в ряде стран (Франция, Россия, США, Великобритания, Япония и т.д.) в промышленном масштабе уже более 30 лет. Тем не менее, исследования по совершенствованию технологий, включая выбор состава матрицы и обоснования их долговременной устойчивости во временном интервале до 10^4 лет и более, непрерывно продолжаются [1].

Для промышленного применения в России состав БСС был разработан и испытан на модельных

составах для иммобилизации ВАО, образующихся по базовой технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) ВВЭР-1000 на ОДЦ ГХК [2]. В результате исследований было показано [3], что основные физико-химические характеристики модельных БСС соответствуют критериям качества в соответствии с нормативными требованиями [4]. При переходе к исследованиям радиационной устойчивости данной матрицы были проведены расчеты дозовой нагрузки от каждого вида излучения в отдельности для остеклованных ВАО на период до 10^4 лет с учетом как технологических параметров, так и геометрических размеров бидона со стеклом.

С использованием программного средства SCALE/Origen [5] было установлено, что погло-

¹ По материалам доклада на X Российской конференции с международным участием «Радиохимия-2022» (Санкт-Петербург, 26–30 сентября 2022 г.)

Таблица 1. Состав модельного стекла по расчету, мас%

Компоненты БСС	Содержание, мас%
SiO_2	45.60
B_2O_3	14.50
Al_2O_3	3.40
Оксиды щелочных металлов (Li, Na, Cs)	18.54
Оксиды щелочноземельных металлов (Ca, Sr, Ba)	4.90
Оксиды редкоземельных металлов (La, Nd)	4.00
Оксиды переходных металлов (Fe, Mn, Cr, Ni)	4.56
PuO_2	4.50
Σ	100.00

ценная доза в объеме бидона со стеклом базового состава ОДЦ ГХК за 10^4 лет от α -излучения составляет величину до 4.8×10^9 Гр, что соответствует 5.3×10^{18} $\alpha/\text{г}$ стекла [6].

Согласно многочисленным зарубежным исследованиям, макроскопические свойства стекломатрицы (плотность, твердость, модуль Юнга, химическая устойчивость и т.д.) стабилизируются при накоплении интегральной дозы от 1.0×10^{18} до 2.0×10^{18} $\alpha/\text{г}$ матрицы, после чего наступает баланс между образованием дефектов и их реставрацией [7–9]. При этом отмечается отсутствие влияния скорости накопления дозы на конечный результат, что позволяет использовать ускоренное моделирование α -распада для набора необходимой дозовой нагрузки в приемлемые промежутки времени.

Метод с введением в стекло относительно короткоживущих изотопов ^{238}Pu ($T_{1/2} = 87.7$ года) или ^{244}Cm ($T_{1/2} = 18.1$ года) в более высоких концентрациях по сравнению с обычным их содержанием в остеклованных ВАО лежит в основе международного стандарта для испытаний радиационной и ионизационной стабильности отвержденных радиоактивных отходов [10].

Достоинство такого подхода в случае α -распада по сравнению с внешним облучением обусловлено одновременным воздействием α -частиц и ядер отдачи на структуру матрицы. С использованием данного метода проводятся исследования БСС в США, Франции и т.д. [11–13].

В российском ГОСТ [14] по определению долговременной устойчивости отвержденных ВАО к α -излучению рекомендованы изотопы ^{238}Pu , ^{241}Am , ^{242}Cm и ^{244}Cm .

Нами было решено использовать ^{238}Pu ввиду его большей доступности и меньшей радиотоксичности по сравнению с другими нуклидами из-за отсутствия сопутствующего γ -излучения.

Целью настоящего исследования было определение радиационной устойчивости БСС базового состава ОДЦ ГХК за счет сохранения показателей качества, таких как однородность, аморфность, плотность и химическая устойчивость, при воздействии α -излучения не менее 10^{18} $\alpha/\text{см}^3$, что является регламентированной величиной согласно нормативам [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка образцов

Для получения БСС с включением до 4.0 мас% ^{238}Pu был использован модельный состав стекла ОДЦ ГХК [3], приведенный в табл. 1.

Процесс синтеза стекла включал подготовку исходной шихты из соответствующих сухих реактивов в виде нитратов, карбонатов и гидроксидов марок х.ч. и ч.д.а., которые в необходимых количествах тщательно перетирали в яшмовой ступке. Сухую шихту переносили в платиновый тигель и добавляли при постоянном перемешивании расчетное количество стабилизированного кремнезоля марки ч.д.а. с содержанием 35 мас% SiO_2 .

Тигель с шихтой выдерживали на песчаной бане до получения сухого остатка, который гомогенизировали длительным перемешиванием. Плутоний вводили в шихту в виде азотнокислого раствора, полученного при растворении порошка $^{238}\text{PuO}_2$ с содержанием изотопа ^{239}Pu менее 1 мас%. Разложение $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$ происходит при относительно невысоких температурах с образованием мелкодисперсного химически активного диоксида плутония, что способствует повышению его растворимости в боросиликатном стекле [15].

Платиновый тигель с шихтой, содержащей плутоний, переносили в муфельную печь с программируемым нагревом. На первом этапе производи-

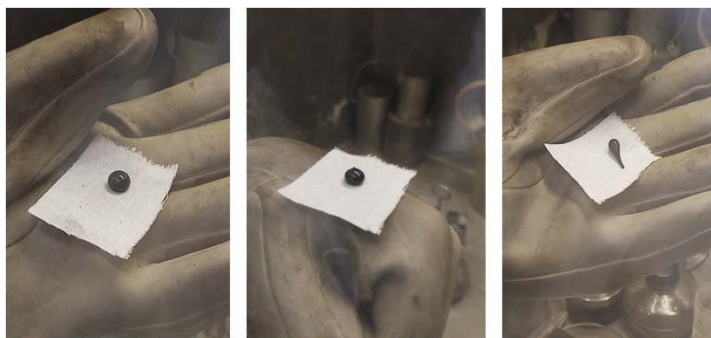


Рис. 1. Фотографии образцов БСС с PuO_2 .

ли кальцинацию исходных солей при температуре 750°C в течение 2 ч, после чего температуру поднимали до 1150°C со скоростью 7.5 град/мин и выдерживали расплав еще 2 ч с периодическим перемешиванием платиновой лопаткой. Перед разгрузкой тигля температуру в муфеле поднимали до 1200°C на 0.5 ч и расплав выливали на горячую стальную пластину в виде гранул. Затем пластину с гранулами отжигали при термостатировании.

Операции по варке стекла с ^{238}Pu и получению образцов в форме гранул проводили в защитном боксе.

Все гранулы имели блестящую поверхность черного цвета (рис. 1). По цвету и отсутствию люминесценции в темноте наше стекло резко отличалось от БСС коричневого цвета с 0.53 мас% ^{238}Pu , которое было синтезировано в работе [16]. Вероятно, различия связаны с высоким содержанием в последнем европия (4 мас%) и неполным его составом по отношению к модельному французскому стеклу SON-68 [17].

Образцы взвешивали, маркировали, помещали в специальные пробирки, на каждый из них оформляли паспорт радионуклидного источника.

Определение изотопного состава и удельной активности образцов

Изотопный состав и удельную активность образцов определяли с использованием спектрометра рентгеновского и гамма-излучения серии DSPecjr, оснащенного детектором GEM45P4-83. Эффективность регистрации в пике полного поглощения фотонов с энергией 1332 кэВ от точечного источника ^{60}Co , измеренного в стандартной геометрии, – 7.71×10^{-3} имп/Бк (погрешность 4% для $P = 0.95$).

Для снижения погрешностей при измерении активностей вносили поправку на самопоглощение в твердых образцах и проводили калибровку по специально изготовленному эталону. Ошибка измерений не превышала 6%.

Расчет числа распавшихся атомов в образце

Число распавшихся атомов в образце за определенный промежуток времени рассчитывали по формулам (1)–(3).

Число атомов в 1 г ^{238}Pu :

$$N = (m/M) \cdot N_A, \quad (1)$$

где N – число атомов; m – масса, г; M – молярная масса, г/моль; N_A – число Авогадро.

Число атомов, оставшихся на конечный период времени:

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}, \quad (2)$$

где N – число атомов на конечный период времени; N_0 – число атомов на начальный период времени; λ – постоянная распада, с^{-1} ; t – временной период, с.

Число распавшихся атомов за указанный промежуток времени t :

$$N_t = N - N_0, \quad (3)$$

где N_t – число распавшихся атомов за промежуток времени t ; N – число атомов на конечный период времени; N_0 – число атомов на начальный период времени.

Определение массы и плотности образцов

Массу и плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания с помощью аналитических весов Mettler Toledo XP-504,

оснащенных приставкой для гидростатического взвешивания. Процесс измерения плотности автоматизирован, весы делают поправку на плотность используемой жидкости, а также ее температуру по методике ГОСТ [18]. Погрешность измерения составляет 10^{-4} г.

Однородность распределения плутония

Однородность распределения плутония в стекле определяли методами автордиографии и радиохимического анализа после растворения его фрагментированных частей.

Автордиографию проводили с использованием радиографической пленки Industrex HS800 (Carestream, США, сертификат соответствия № РОСС US.AB86.H07789). Образец фиксировали в кювете, поверхность выравнивали и обмывали этанолом, после чего к поверхности прикладывали пленку в светонепроницаемой упаковке, время экспонирования составляло от 10 до 60 с. Латентное изображение на пленке преобразовывалось в видимое с использованием раствора гидрохинона.

После автордиографии распределение плутония в объеме образца определяли путем его фрагментации на 5 частей с последующим растворением каждой части и определением в ней содержания плутония. Фрагментацию осуществляли с помощью алмазного инструмента.

Растворение проводили в HNO_3 (6 моль/л) с добавлением 40%-ного раствора HF при 70°C .

При подготовке мишеней для проведения α -спектрометрии растворы от каждой части разбавляли в 1000 раз. Измерения проводили с использованием спектрометрического устройства СУ-05 и амплитудно-цифрового преобразователя АЦП-8К-42.

Для оценки равномерности распределения ^{238}Pu в образце и выражения величины отклонения от среднего содержания в образце рассчитывали коэффициент вариации по формуле (4):

$$K = (\sigma/x) \times 100\%, \quad (4)$$

где K – коэффициент вариации, %; σ – среднеквадратичное отклонение; x – среднее содержание компонента в образце.

Использование метода радиохимического анализа в совокупности с автордиографией дает до-

статочно надежное представление об однородности распределения ^{238}Pu в образце.

Определение фазового состава

Фазовый состав образцов с ^{238}Pu определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). Съемку дифрактограмм проводили с плоской донной поверхности образцов на дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker (Германия) и ДРОН-7 (излучение CuK_α с Ni-фильтром). Для съемки на ДРОН-7 на поверхность образца в качестве стандарта наносили алмазный порошок. Для идентификации фазового состава использовали картотеки рентгеновских дифракционных данных JCPDS и PDF-2 ICDD.

Определение химической устойчивости

Химическую устойчивость определяли в соответствии с ГОСТ [14] в бидистиллированной воде при температуре $T = 90 \pm 2^\circ\text{C}$. Параллельно тестировали по 2 образца.

Площадь поверхности образцов рассчитывали на основании линейных размеров (диаметр, высота) и формы исследуемых образцов. В программе SolidWorks были построены 3D геометрические модели. Далее в автоматическом режиме рассчитывали площадь поверхности и объем каждого из образцов. Погрешность рассчитанных таким образом геометрических параметров составляла не более 10% по сравнению с измерением классическим способом (с помощью миллиметровой бумаги или пленки), который был апробирован на неактивных гранулах похожей формы.

Отношение площади поверхности образца к объему раствора составляло $S/V = 1 : 3$. Пробы отбирали на 1-е, 3-и, 7-е, 10-е, 14-е, 21-е и 28-е сутки от начала тестирования.

В день отбора проб образец извлекали, а контактный раствор переносили в предварительно подготовленную емкость. Затем образец промывали свежей порцией воды объемом, равным объему исходного раствора, и добавляли к отобранной пробе. Образец помещали в контейнер и заливали новой порцией воды.

В растворы после выщелачивания образцов добавляли 50 мкл 15 моль/л HNO_3 для предотвраще-

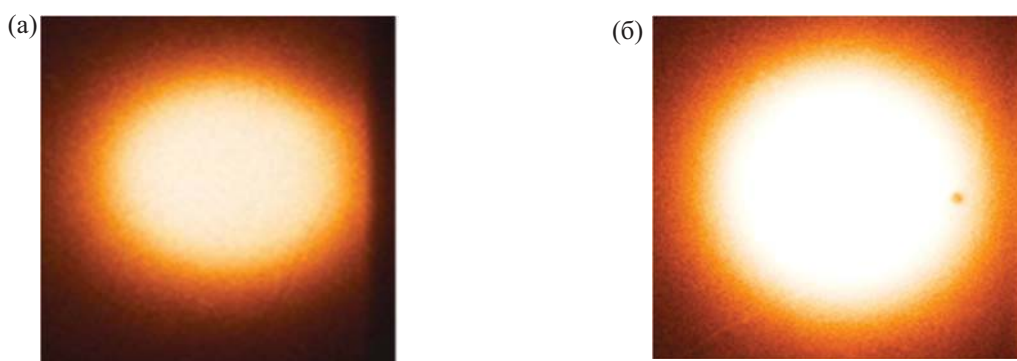


Рис. 2. Сканированный негатив в проходящем свете образца № 2 с кумулятивной дозой $1.16 \times 10^{18} \alpha/\text{см}^3$ (а), образца № 5 с кумулятивной дозой $1.70 \times 10^{18} \alpha/\text{см}^3$ (б), время экспонирования 45 с.

ния гидролиза и сорбции катионов на контактных поверхностях.

Концентрацию ^{238}Pu в контактном растворе определяли методом α -спектрометрии.

Скорость выщелачивания плутония рассчитывали по формуле (5):

$$R_n = A_n / (A_0 S t), \quad (5)$$

где R_n – скорость выщелачивания, $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$; A_n – активность нуклида в контактном растворе за определенный временной интервал, Бк; A_0 – удельная активность (массовая концентрация) нуклида в исходном образце, Бк/г; S – площадь поверхности образца, см^2 ; t – продолжительность n -го периода тестирования, сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

После изготовления образцов для каждого из них определяли массу, содержание плутония и удельную α -активность, значения которых приведены в табл. 2.

Образец № 1 предназначен для длительного хранения в контролируемых условиях с целью достижения дозовой нагрузки вплоть до $10^{19} \alpha/\text{см}^3$.

Характеристики образцов исследовали сразу после получения образцов и после выдержки 270, 360 и 800 сут. Сведения о накопленных α -распадах в образцах с разной выдержкой и изученных свойств приведены в табл. 3.

Однородность распределения ^{238}Pu

Результаты авторадииграфии образцов №№ 2 и 5 приведены на рис. 2.

Распределение яркости на сканированных негативах в проходящем свете при времени экспонирования 45 с для обоих образцов на рис. 2, (а, б) однородно, вид авторадииграмм не изменился с увеличением дозовой нагрузки, что свидетельствует о равномерном распределении плутония по поверхности образцов.

Таблица 2. Радиационные характеристики образцов БСС с плутонием на момент изготовления

№ образца	$A \times 10^{-9}$, Бк	m , г	Содержание ^{238}Pu , % ^а	Удельная активность $\times 10^{-10}$, Бк/г
1	4.30	0.274	3.10	1.57
2	8.25	0.524	3.76	1.57
3	8.30	0.527	3.13	1.58
4	6.44	0.416	3.08	1.55
5	8.24	0.552	3.22	1.49
6	5.73	0.353	3.34	1.62
7	4.35	0.270	3.15	1.61

^аСодержание ^{239}Pu в ^{238}Pu менее 1 мас%.

Таблица 3. Время хранения образцов, набранная доза и исследованные свойства

Время, сут	Кумулятивная доза 10^{-18} , $\alpha/\text{см}^3$	№ образца	Свойства
30	—	1	Плотность, фазовый состав
270	1.16	2	Плотность, фазовый состав, однородность, химическая устойчивость
		3	
		4	
360	1.70	5	Плотность, фазовый состав, однородность, химическая устойчивость
		6	
		7	
800	3.20	1	Плотность, фазовый состав

Как отмечалось в методике, оба образца после автордиографии были фрагментированы для проведения радиохимического анализа со спектрометрическим окончанием на содержание плутония. В табл. 4 представлены данные α -спектрометрического анализа образцов с разной кумулятивной дозой, рассчитанные значения среднего содержания ^{238}Pu , среднеквадратичное отклонение и коэффициент вариации.

Среднее содержание плутония в образцах №№ 2 и 5 хорошо коррелирует со значениями, полученными путем γ -спектрометрии (табл. 2).

Исходя из представленных в табл. 4 данных распределение плутония по объему образцов можно считать достаточно равномерным и соответствующим регламентированной величине $\pm 10\%$ [4].

Фазовый состав

РФА образцов проводили как сразу после их изготовления, так и по мере выдержки для увеличе-

ния дозовой нагрузки. На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов №№ 1, 2 и 5 с разной дозовой нагрузкой.

Из рис. 3 видно, что все образцы с разной дозой от α -излучения сохранили аморфное состояние вплоть до $3.20 \times 10^{18} \alpha/\text{см}^3$.

Отсутствие нарушений однородности распределения плутония в образцах и сохранение их аморфного состояния при дозе $3.20 \times 10^{18} \alpha/\text{см}^3$ соответствует критериям качества, регламентированным в нормативах [4]. В работе [19] показано, что даже при более высоких дозах ($10^{19} \alpha/\text{см}^3$) в БСС с модельными отходами не наблюдались фазовые трансформации или явления кристаллизации.

Плотность

Плотность образцов находилась в пределах $2.710\text{--}2.720 \text{ г/см}^3$ и в основном зависела от количества в них ^{238}Pu , а не от поглощенной дозы. Результаты определения плотности образца № 1 после

Таблица 4. Содержание ^{238}Pu в образцах №№ 2 и 5

№ образца	Кумулятивная доза $\times 10^{-18}$, $\alpha/\text{см}^3$	№ фрагмента	Содержание ^{238}Pu , мас%	Среднее содержание, мас%	σ , мас%	K, %
2	1.16	1	3.43 ± 0.34	3.77	0.21	5.5
		2	3.83 ± 0.38			
		3	3.92 ± 0.39			
		4	4.01 ± 0.40			
		5	3.66 ± 0.37			
5	1.70	1	3.12 ± 0.31	3.22	0.16	4.9
		2	2.97 ± 0.30			
		3	3.36 ± 0.34			
		4	3.28 ± 0.33			
		5	3.39 ± 0.34			

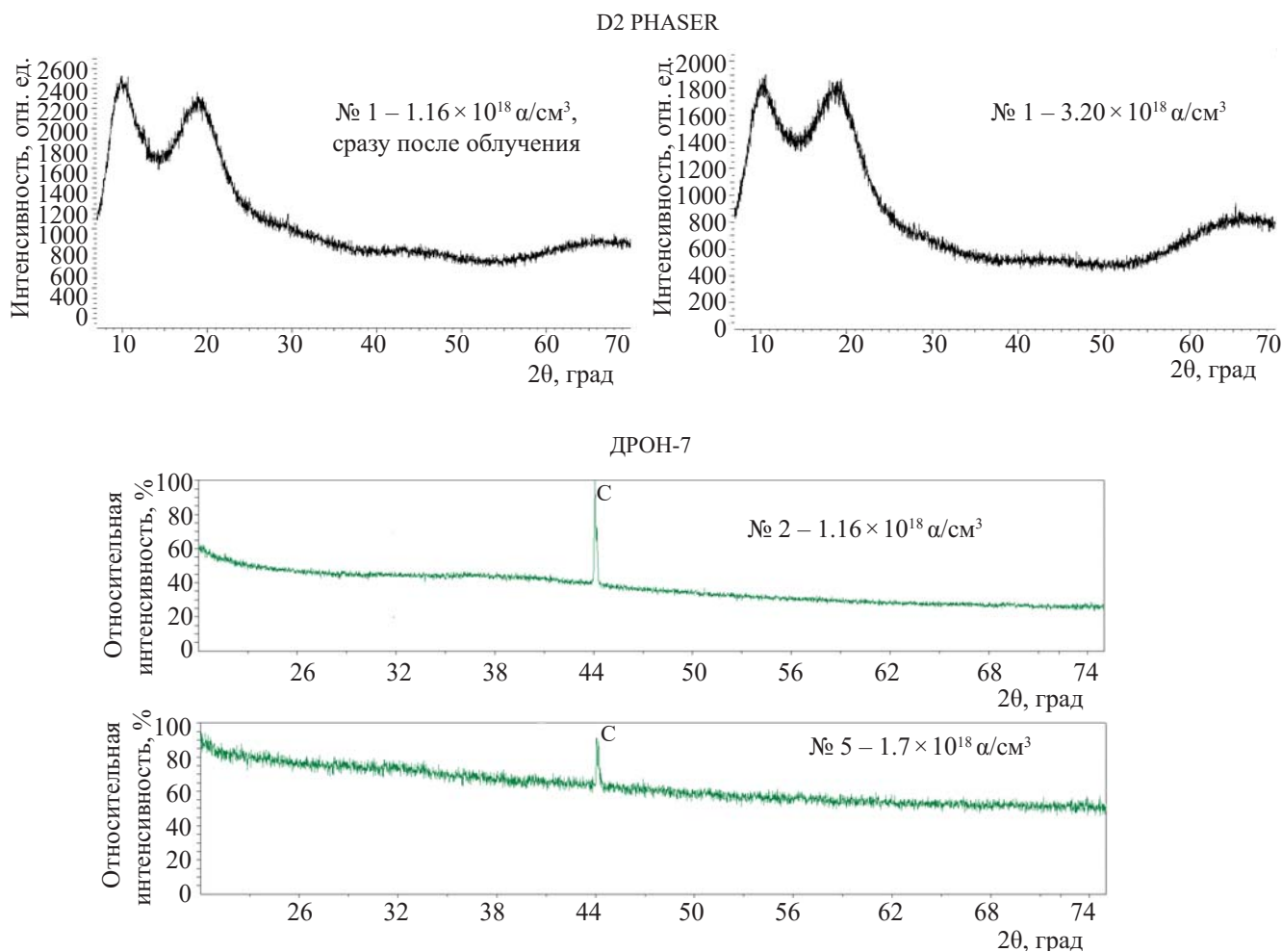


Рис. 3. Дифрактограммы образцов №№ 1, 2 и 5.

800 сут хранения показали, что значения плотности изменились в пределах ошибки взвешивания и составляли 2.718 и 2.716 г/см³.

Согласно работе [20], зависимость изменения плотности БСС от дозы можно представить уравнением

$$\Delta\rho = A[1 - \exp(-BD)], \quad (6)$$

где A – изменение плотности в состоянии равновесия; B – доля стекла, полностью поврежденная от α -распада; D – доза.

Для французского стекла SON68 равновесие между образованием дефектов и их одновременным восстановлением достигается при $\sim 5 \times 10^{18}$ α/см³ [1]. Это приводит к очень незначительным изменениям плотности в пределах $\pm 0.5\%$, что и наблюдается в наших образцах.

Химическая устойчивость

В табл. 5 приведены характеристики образцов и объемы контактного раствора для выщелачивания.

Все гранулы после выщелачивания при $90 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 28 сут сохранили свою целостность, черный цвет и стеклянный блеск (рис. 4).

На рис. 5 приведены графики зависимости скорости выщелачивания плутония от времени для образцов №№ 3 и 4 с кумулятивной дозой 1.16×10^{18} α/см³ и образцов №№ 6 и 7 с кумулятивной дозой 1.70×10^{18} α/см³.

Скорость выщелачивания плутония на 28-е сутки для всех образцов находится в интервале $(1-5) \times 10^{-7}$ г/(см²·сут), что с учетом температурного фактора соответствует нормативному требованию.



Рис. 4. Фото образцов после выщелачивания.

Наши данные по выщелачиванию плутония при 90°C достаточно хорошо коррелируют с результатами работы [21], которые свидетельствуют о высокой химической устойчивости стекла при дозе $1.70 \times 10^{18} \text{ а/см}^3$. В работе [16] в аналогичных условиях скорости выщелачивания плутония были почти на два порядка выше. Авторы предполагают, что такое высокое значение обусловлено гетерогенным распределением плутония в стекле, тогда как в нашем случае оно было достаточно однородным.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью изучения влияния интенсивного α -излучения на макроскопические свойства БСС базового состава ОДЦ ГХК были получены образцы в виде стеклогранул, содержащие до 4 мас% ^{238}Pu . Показано, что образцы имеют однородное распределение ^{238}Pu вплоть до дозы $1.7 \times 10^{18} \text{ а/см}^3$. При этом сохраняется аморфное состояние, характерное для гомогенного стекла. Химическая устойчивость при $90 \pm 2^\circ\text{C}$ существенно не изменяется по мере уве-

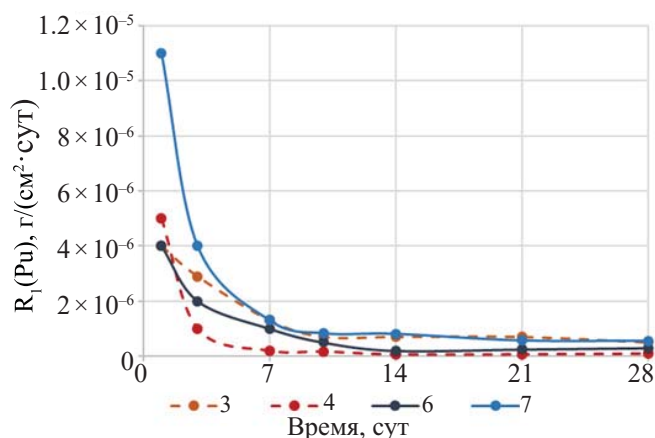


Рис. 5. График зависимости скорости выщелачивания плутония от времени. Цифры у кривых – номера образцов.

личения дозы, и скорости выщелачивания плутония находятся в интервале $(1-5) \times 10^{-7} \text{ г/см}^2 \cdot \text{сут}$. Образцы после выщелачивания сохранили свой цвет и стеклянный блеск без видимых дефектов на поверхности. Измерения плотности и фазового состояния образца с дозой $3.2 \times 10^{18} \text{ а/см}^3$ после 800 сут хранения указывают на их постоянство. Данный образец подлежит длительному хранению для набора дозы до 10^{19} а/см^3 .

Полученные экспериментальные данные для БСС ОДЦ ГХК соответствуют критерию радиационной устойчивости согласно нормативным требованиям.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Радиевого института им. В.Г. Хлопина Васильеву С.К. за проведение гамма-спектрометрического анализа образцов с плутонием и Ковалеву Н.В. за расчеты дозовых нагрузок в стекле при α -распаде плутония.

Таблица 5. Масса, площадь поверхности образцов №№ 3, 4, 6, 7 и объемы контактного раствора

Номер образца	Кумулятивная доза, а/см^3	Масса, г	Площадь поверхности, см^2	Объем контактного раствора, мл
3	1.16×10^{18}	0.527	1.5	4.5
4		0.416	4.0	12.0
6	1.70×10^{18}	0.353	1.1	3.3
7		0.270	1.2	3.6

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peugeot S., Schuller S. // *Radiochim. Acta*. 2017. Vol. 105, N 11. P. 927.
2. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Пузилов Е.А., Алой А.С., Шадрин А.Ю., Аляпишев М.Ю. // *Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д.И. Менделеева)*. 2010. Т. LIX, № 3. С. 12.
3. Алой А.С., Трофименко А.В., Кольцова Т.И., Никандрова М.В. // *Радиоактивные отходы*. 2018. Т. 4, № 5. С. 67.
4. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Требования безопасности (НП-019-15). М.: Федеральная служба по экологическому, технологическому и атомному надзору, 2015.
5. SCALE Nuclear Systems Modeling & Simulation. Электронный ресурс. <https://www.ornl.gov/scale> (дата доступа: 01.08.2020).
6. Алой А.С., Ковалев Н.В., Блохин А.И., Курьиндин А.В. // *Ядерная и радиационная безопасность*. 2020. Т. 98, № 4. С. 61.
7. E.R. Merz and C.E. Walter. Dordrecht/Boston /London: Kluwer Academic. 73. Publishers. 1996. P. 93–105.
8. Mir A.H., Monnet I., Toulemonde M., Bouffard S., Jegou C., Peugeot S. // *J. Nucl. Mater.* 2016. Vol. 469. P. 244.
9. Charpentier T., Martel L., Lutze W. // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6. pp. 25499
10. ISO 6962:2004: Standard Method for Testing the Long-Term Alpha Irradiation Stability of Matrices for Solidification of High-Level Radioactive Waste.
11. Peugeot S., Broudic V., Jégou C., Frugier P., Roudil D., Deschanel X., Rabiller H., Noel P.Y. // *J. Nucl. Mater.* 2007. Vol. 362. P. 474.
12. Cachia J.-N., Deschanel X., Den Auwer C., Pinet O., Phalippou J., Hennig C., Scheinost A. // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 352. P. 182.
13. Weber W., Ewing R., Angell C.A. // *J. Mater. Soc.* 1997. Vol. 12. P. 1948.
14. ГОСТ Р 52126-2003. Национальный стандарт Российской Федерации. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания.
15. Алой А.С., Барбанель Ю.А., Колин В.В., Котлин В.П., Трофименко А.В. // *Радиохимия*. 2000. Т. 42, № 4. С. 83
16. Zubekhina B.Y., Shiryayev A.A., Burakov B.E., Vlasova, I.E., Averin A.A., Yapaskurt V.O., Petrov V.G. // *Radiochim. Acta*. 2020. Vol. 108, N 1. P. 19.
17. Vernaz E., Gin S., Jegou C., Ribet I. // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 298, N 1–2. P. 27–36.
18. ГОСТ 9553-2017. Межгосударственный стандарт. Стекло и изделия из него. Метод определения плотности.
19. Peugeot S., Delaye J.-M., Jégou C. // *J. Nucl. Mater.* 2014. Vol. 444. P. 76.
20. Peugeot S., Cachia J.-N., Jegou C., Deschanel X., Roudil D., Broudic V., Delaye J.M., Bart J.-M. // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 354. P. 1.
21. Advocat T., Jollivet P., Crovisier J.L., del Nero M. // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 298. P. 55.

РАСТВОРЕНИЕ СМЕШАННОГО НИТРИДНОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2023 г. В. Н. Момотов^{а, *}, Е. А. Ерин^а, А. Ю. Волков^а,
М. И. Хамдеев^а, Д. Е. Тихонова^а, П. В. Лакеев^а, К. Н. Двоеглазов^{б, **}

^а Научно-исследовательский институт атомных реакторов,
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9
^б АО «Прорыв», 107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8
e-mail: *momotov@niiar.ru, **dkn@proryv2020.ru

Поступила в редакцию 31.08.2022, после доработки 27.01.2023, принята к публикации 01.02.2023

Получены данные о растворении волокисидированного смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ), количестве и элементном составе нерастворенного остатка, образующегося при проведении процесса в режиме, соответствующем технологической схеме гидрометаллургической переработки отработавшего СНУП топлива. Оценена эффективность процедур перевода в раствор нерастворенного остатка ОЯТ с применением азотной кислоты, путем электрохимического растворения в присутствии электрогенерируемых ионов Ag^{2+} , сплавления со смесью гидроксида и нитрата калия.

Ключевые слова: смешанное нитридное уран-плутониевое (СНУП) топливо, растворение СНУП ОЯТ, нерастворенный остаток СНУП ОЯТ, состав нерастворенного остатка ОЯТ.

DOI: 10.31857/S0033831123030061, **EDN:** ENUQRN

ВВЕДЕНИЕ

Одной из ключевых стадий переработки ОЯТ является растворение. Для повышения эффективности данной операции необходим подбор режима и условий растворения, способствующих количественному переводу в раствор ядерных материалов и уменьшению массы нерастворенного остатка.

При переводе в раствор ОЯТ в режимах, соответствующих его промышленному растворению для последующей водно-экстракционной переработки, возможно образование нерастворенного остатка, содержащего продукты деления и ядерные материалы. Масса нерастворенного остатка может изменяться в зависимости от исходного состава топливной композиции, величины выгорания ОЯТ и применяемых режимов растворения. Для образцов отработавшего уранового оксидного топлива масса нерастворенного остатка, как правило, не превышает 1% от массы растворенного топлива [1, 2], аналогичный показатель для отработавшего уран-плу-

тониевого оксидного топлива может достигать нескольких процентов [3, 4].

Ядерные материалы, содержащиеся в нерастворенном остатке ОЯТ, должны быть извлечены и возвращены в топливный цикл. Для этого необходима оптимизация схемы растворения таких остатков.

Целью работы является определение массы и элементного состава нерастворенного остатка, образующегося при растворении волокисидированного СНУП ОЯТ в режиме, предполагаемом для его гидрометаллургической переработки, и оценка эффективности возможных схем перевода в раствор нерастворенного остатка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны фрагменты твэлов комбинированной экспериментальной тепловыделяющей сборки 7 (КЭТВС-7) и экспериментальной тепловыделяющей сборки 10

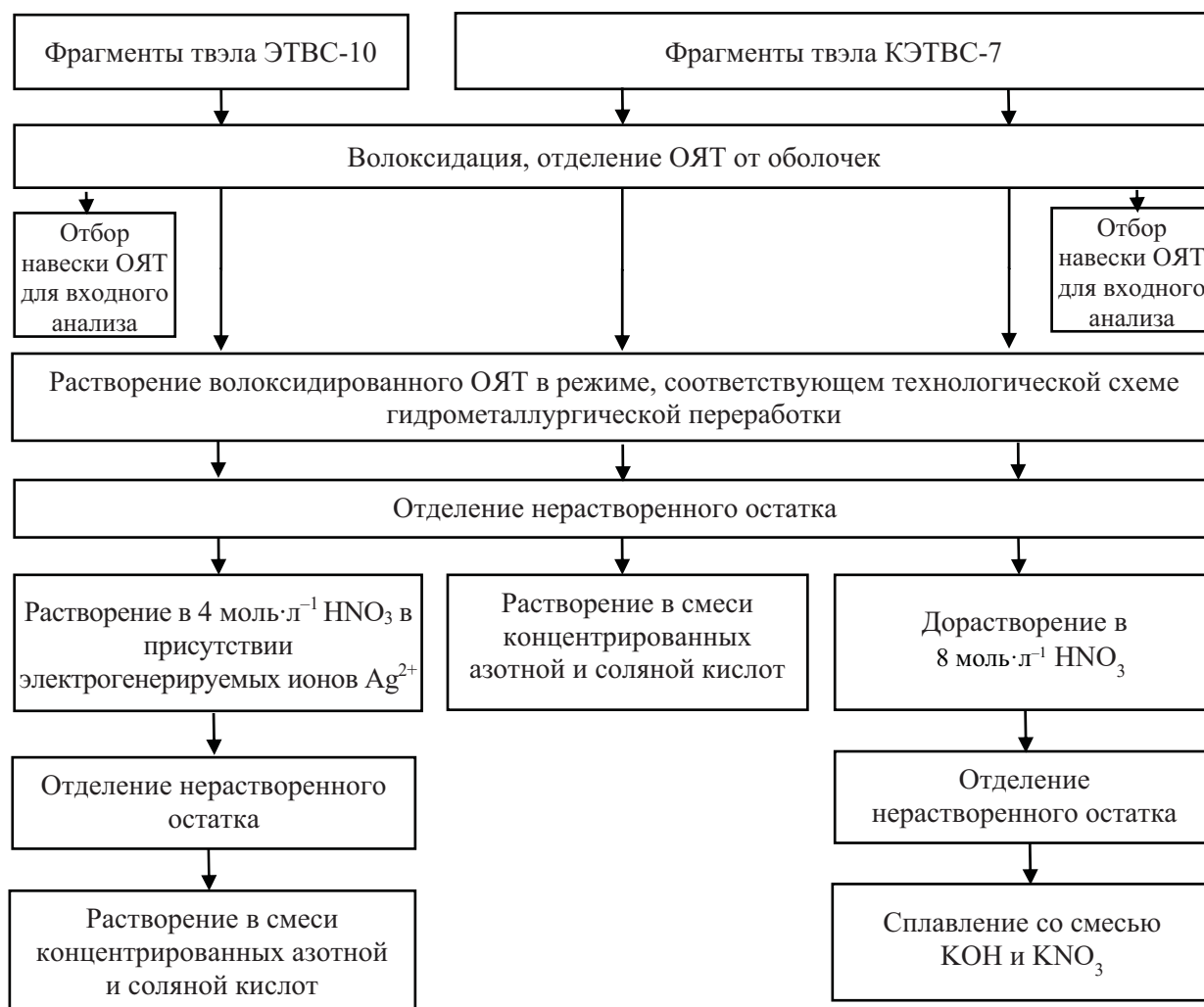


Рис. 1. Алгоритм проведения исследований.

(ЭТВС-10) со смешанным нитридным уран-плутониевым отработавшим ядерным топливом.

Фрагментацию твэлов со СНУП ОЯТ проводили с использованием электрического трубореза на образцы длиной от 1 до 2 см. Резку осуществляли на воздухе при температуре 21°C. Основные характеристики сформированных партий фрагментов твэлов представлены в табл. 1.

На рис. 1 представлен алгоритм проведения экспериментальных исследований.

Волоксияцию СНУП ОЯТ проводили в течение 8 ч при температуре 450°C и продувке реакционного объема аппарата волоксияции воздухом со

скоростью 150 мл/мин. После завершения волоксияции порошок окисленного ОЯТ отделяли от оболочек твэлов, взвешивали и отбирали навески для проведения входного радиохимического анализа и растворения. Для исследования процедуры растворения отобрано три навески волоксирированного порошка СНУП ОЯТ: две из окисленного топлива, отработавшего в составе КЭТВС-7, и одна из топлива, отработавшего в составе ЭТВС-10. Для проведения входного радиохимического анализа отобраны две навески: одна из топлива, отработавшего в составе КЭТВС-7, и одна из топлива, отработавшего в составе ЭТВС-10.

Таблица 1. Основные характеристики сформированных партий фрагментов твэлов и ОЯТ

Образец ОЯТ	Исходная массовая доля плутония в смеси урана и плутония, %	Величина выгорания, % тяжелых атомов	Наружный диаметр и толщина стенок оболочки, мм	Масса фрагментов твэлов, г	Масса волокислированного ОЯТ, взятая для растворения, г
ЭТВС-10	10.8	6.0 [5]	9.3 × 0.5 [5]	135.9	112.5
КЭТВС-7	14.0 [7]	6.84 [6]	6.9 × 0.4 [7]	180.3	96.1
					45.0

Растворение окисленного ОЯТ проводили в конической колбе объемом 1 л, снабженной водоохлаждаемым холодильником высотой 200 мм, в азотной кислоте с концентрацией 8 моль·л⁻¹ при нагревании до температуры 95–100°C в течение 6 ч без перемешивания. Соотношение твердой и жидкой фаз в процессе растворения составляло 1 : 4 г/мл.

В корпус конической колбы вварена стеклянная трубка с пришлифованной пробкой, предназначенная для отбора алиquot раствора в процессе растворения. Отобранные алиquotы перед проведением анализа фильтровали через целлюлозный фильтр «синяя лента» для отделения нерастворенных частиц топлива. В осветленном растворе алиquot определяли содержание ядерных материалов и продуктов деления.

После завершения растворения и охлаждения раствора до температуры окружающей среды раствор фильтровали с использованием двойного целлюлозного фильтра «синяя лента» для отделения нерастворенного остатка.

Целлюлозный фильтр с нерастворенным остатком ОЯТ помещали в предварительно взвешенный кварцевый стакан и нагревали на воздухе в печи сопротивления до 500°C, изотермический режим выдерживали 3 ч. После охлаждения до температуры окружающей среды кварцевый стакан с нерастворенным остатком ОЯТ взвешивали. По разности масс пустого стакана и стакана с остатком ОЯТ рассчитывали массу нерастворенного остатка.

Растворение нерастворенного остатка в смеси концентрированных азотной и соляной кислот, взятых в объемном соотношении 1 : 3 («царская водка»), проводили при температуре 95 ± 5°C в течение 15 ч. Этот способ применен нами для установления элементного состава нерастворенного остатка в лабораторных условиях. Реализовать такую схему растворения при промышленной переработке ОЯТ

технологически затруднительно. В рамках настоящего исследования данный способ перевода в раствор нерастворенного остатка не рассматривается в качестве перспективного для промышленной переработки ОЯТ.

После завершения растворения нерастворенного остатка раствор фильтровали через двойной целлюлозный фильтр «синяя лента», фильтр трехкратно промывали раствором азотной кислоты. Промывные растворы объединяли с фильтратом, объединенный раствор анализировали на содержание ядерных материалов и продуктов деления. Двойной целлюлозный фильтр разделяли, каждую часть озоляли и подвергали дополнительному растворению в смеси концентрированных азотной и соляной кислот для определения остаточного количества ядерных материалов и продуктов деления, оставшихся на верхнем и нижнем фильтрах.

Анализ верхнего и нижнего целлюлозных фильтров по отдельности необходим для подтверждения полноты растворения ОЯТ. Близкие значения содержания компонентов ОЯТ на верхнем и нижнем фильтрах будут свидетельствовать о сорбции ядерных материалов и продуктов деления материалом фильтра. В случае превышения содержания ядерных материалов и продуктов деления на верхнем фильтре по сравнению с нижним можно утверждать, что часть компонентов ОЯТ не растворилась.

Для перевода в раствор ядерных материалов, содержащихся в нерастворенном остатке ОЯТ, проверены три возможных способа:

- дорастворение в азотной кислоте,
- сплавление со смесью нитрата и гидроксида калия с последующим растворением плава в азотной кислоте,
- растворение в азотной кислоте в присутствии электрогенерируемых ионов Ag²⁺.

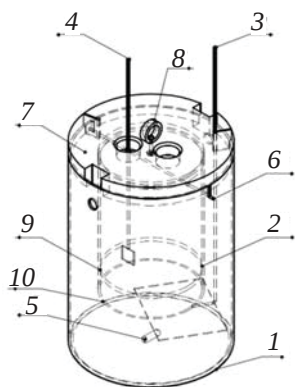


Рис. 2. Электрохимическая ячейка, примененная для проверки эффективности растворения нерастворенного остатка ОЯТ

Дорастворение нерастворенного остатка проводили в азотной кислоте с концентрацией $8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ объемом 50 мл при температуре $95\text{--}100^\circ\text{C}$ в течение 6 ч.

Сплавление нерастворенного остатка проводили с использованием смеси кристаллических KOH и KNO_3 , взятых в соотношении 1 : 3 по массе, при температуре 800°C в течение 2 ч. Отношение масс нерастворенного остатка ОЯТ и смеси нитрата и гидроксида калия составляло 1 : 20. После охлаждения до температуры окружающей среды плав растворяли в азотной кислоте с концентрацией $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ объемом 200 мл.

Электрохимическое растворение нерастворенного остатка ОЯТ в азотной кислоте в присутствии электрогенерируемых ионов Ag^{2+} проводили с использованием ячейки, схема которой представлена на рис. 2.

Электрохимическая ячейка состоит из анодного пространства (1), в объеме которого находится катодное пространство (2), закрепленное при помощи штока (6). Катод (4) и анод (3) выполнены из платины. Ячейка закрывается фторопластовой крышкой (7), имеющей отверстия для размещения электродов, отбора проб и кольцо (8) для разборки и сборки ячейки в условиях радиационно-защитной камеры. На дне анодного пространства размещен якорь магнитной мешалки (5) для перемешивания раствора.

Дно катодного пространства изготовлено из фторопластовой пластины, имеющей 9 отверстий диаметром 5 мм (9). К фторопластовой основе при-

клеена микрофльтрационная композиционная гидрофобная мембрана типа МФФК, представляющая собой пористый полимерный пленочный материал на основе фторопласта Ф42Л на подложке из нетканых материалов с диаметром пор 0.65 мкм (10).

В анодное пространство электрохимической ячейки вносили 100 мл азотной кислоты с концентрацией $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, в которой предварительно растворен нитрат серебра массой 0.85 г. В катодное пространство вносили 50 мл раствора азотной кислоты с концентрацией $4 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Растворение проводили при силе тока 480 мА при перемешивании на магнитной мешалке в течение 24 ч.

Аналитическое обеспечение исследований проводили в соответствии с алгоритмом, подробно описанным в работе [6].

Содержание урана и плутония на стадии растворения ОЯТ определяли методом изотопного разбавления с масс-спектрометрическим окончанием. Выделение фракций урана и плутония из раствора ОЯТ осуществляли методом ионообменной хроматографии с использованием анионита Dowex 1·8 по схеме, предложенной нами ранее в работе [8].

При анализе растворов, полученных при растворении нерастворенных остатков, уран и плутоний определяли спектрофотометрическим методом после их хроматографического выделения. Уран определяли по светопоглощению комплекса урана с арсеназо III при длине волны 652 нм в присутствии ДТПА в качестве маскирующего плутоний агента. Плутоний определяли по характеристической полосе при 830 нм после его количественного окисления до PuO_2^{2+} оксидом двухвалентного серебра. При расчете содержания урана и плутония в растворе ОЯТ спектрофотометрическим методом в рамках данной работы применены коэффициенты, учитывающие потери элементов на стадии их хроматографического выделения, установленные в работе [8] и равные 0.99 и 0.95 соответственно.

Дополнительно содержание плутония определяли по результатам α -спектрометрических измерений по пикам излучения ^{239}Pu (5156 кэВ) и ^{240}Pu (5168 кэВ). При расчете содержания плутония методом α -спектрометрии учитывали данные по изотопному составу плутония, полученные при анализе раствора ОЯТ методом масс-спектрометрии.

Таблица 2. Полнота растворения компонентов СНУП ОЯТ в режимах, соответствующих технологической схеме растворения СНУП ОЯТ

Элемент/изотоп	Содержание в навеске волоксирированного ОЯТ, взятой для растворения, по результатам входного анализа, г		Найдено в растворе после завершения основного растворения, г		Доля, перешедшая в раствор на стадии основного растворения, %	
	КЭТВС-7	ЭТВС-10	КЭТВС-7	ЭТВС-10	КЭТВС-7	ЭТВС-10
Масса ОЯТ, взятая для растворения, г	45.0	112.5	45.0	112.5	45.0	112.5
U	33.5	82.9	33	81.4	98.5	98.2
Pu	5.5	9.6	5.4	9.4	98.5	97.9
²⁴¹ Am	1.4×10^{-2}	5.0×10^{-2}	1.4×10^{-2}	5.0×10^{-2}	100	100
Cs	2.3×10^{-2}	5.4×10^{-1}	2.3×10^{-1}	5.4×10^{-2}	100	100
Mo	4.3×10^{-2}	1.1×10^{-1}	2.0×10^{-2}	8.0×10^{-2}	46.5	72.7
Pd	1.6×10^{-1}	1.7×10^{-1}	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	6.3	11.7
Rh	8.9×10^{-2}	9.8×10^{-2}	2.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	22.4	30.6
Ru	5.6×10^{-2}	1.1×10^{-1}	5.0×10^{-2}	1.0×10^{-1}	89.3	90.9
Tc	4.7×10^{-2}	5.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	3.0×10^{-2}	42.6	60.0
Zr	2.6×10^{-2}	5.6×10^{-2}	2.0×10^{-2}	5.0×10^{-2}	76.9	89.3
Итого	39.6	93.7	38.8	91.7		

Содержание Zr, Mo, Tc, Pd, Ru, Rh определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии в соответствии с процедурой, подробно описанной в работе [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты по полноте перехода в раствор урана и плутония на стадии основного растворения представлены в табл. 2.

Доля урана и плутония, перешедших в раствор за время растворения в исследуемых режимах, составляет 98% от их содержания в порошке волоксирированного СНУП ОЯТ, взятом для проведения исследований. Количественно переходят в раствор нуклиды америция и цезия. Доли перешедших в раствор циркония и рутения на стадии основного растворения находятся на уровне 80–90%, молибден и технеций растворяются на 40–70%. В наименьшей степени на стадии основного растворения переходит в раствор палладий, доля этого элемента, обнаруженная в растворе, не превышает 11.7% от его содержания в навеске ОЯТ, взятой для растворения.

Большая доля перешедших в раствор Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr при растворении ОЯТ, отработавшего в составе ЭТВС-10, по сравнению с аналогичными показателями, полученными при растворении ОЯТ, отработавшего в составе КЭТВС-7, вероятно, обусловлена меньшей величиной выгорания топлива (табл. 1).

Экспериментальные данные по кинетике растворения урана и плутония представлены на рис. 3 и 4.

Представленные результаты свидетельствуют о том, что растворение урана и плутония происходит синхронно. Это является косвенным доказательством того, что уран и плутоний в результате волоксиризации не образуют значимых количеств соединений, скорость растворения которых может существенно отличаться от скорости растворения U_3O_8 и PuO_2 . О возможности образования интерметаллидов урана и плутония в ОЯТ, в частности, сообщают авторы работ [10–13]. В них показано, что основной формой интерметаллидов урана и плутония в нерастворенном остатке ОЯТ являются соединения состава MX_3 , где $M = U, Pu$; $X = Rh, Pd, Ru$.

Для определения области протекания реакции растворения волоксирированного СНУП ОЯТ дан-

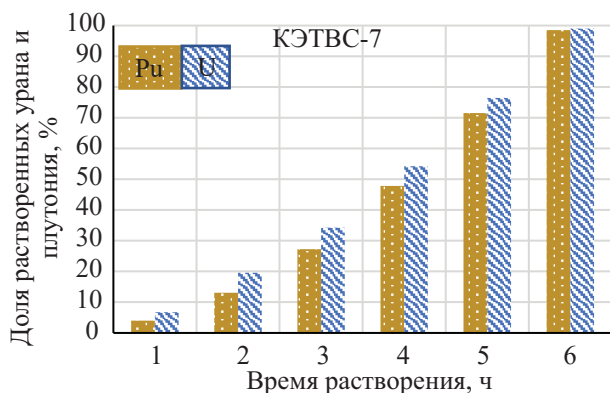


Рис. 3. Кинетика растворения урана и плутония, содержащихся в волоксирированном СНУП топливе, отработавшем в составе КЭТВС-7.

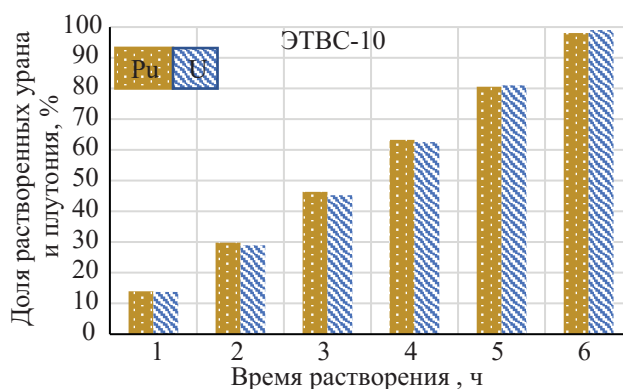


Рис. 4. Кинетика растворения урана и плутония, содержащихся в волоксирированном СНУП топливе, отработавшем в составе ЭТВС-10.

ные по кинетике растворения урана и плутония обрабатывали в соответствии с уравнением Ерофеева [14, с. 276] (1):

$$\alpha = 1 - e^{(-kt^n)}, \quad (1)$$

где α – степень превращения; t – время; k – константа скорости; n – число последовательных стадий при образовании устойчивого начального центра новой фазы, указывает на область протекания гетерогенных реакций: при $n < 0.5$ растворение протекает в диффузионном режиме, при $1 > n > 0.5$ – в диффузионно-кинетическом, при $n > 1$ – в кинетическом.

Логарифмическая форма уравнения (1) имеет вид:

$$\lg[-\ln(1 - \alpha)] = n \lg(kt). \quad (2)$$

В соответствии с уравнением (2) экспериментальные данные по доле растворенных урана и плутония в зависимости от времени растворения должны линейноизоваться в координатах $\lg[-\ln(1 - \alpha)]$ – $\lg t$ с тангенсом угла наклона, соответствующим значению n .

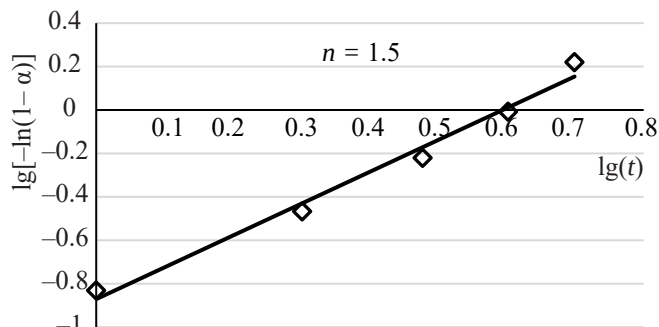


Рис. 5. Зависимость $\lg[-\ln(1 - \alpha)]$ от $\lg t$ для растворения урана из волоксирированного СНУП ОЯТ.

На рис. 5 и 6 в качестве примера представлены анаморфозы, полученные при обработке экспериментальных результатов по кинетике растворения урана и плутония из СНУП топлива, отработавшего в составе КЭТВС-10.

Характер представленных зависимостей свидетельствует о том, что растворение урана и плутония протекает в кинетической области и лимитируется скоростью химической реакции. Следовательно, гранулометрический состав порошка, полученный при волоксирации ОЯТ, оптимален с точки зрения кинетики растворения, площадь соприкосновения фаз и скорость подвода реагентов в зону реакции не лимитируют скорость его растворения.

Количественного растворения ОЯТ в выбранных экспериментальных условиях не происходит. Нерастворенный остаток представляет собой порошок черного цвета. Массы нерастворенных остатков ОЯТ приведены в табл. 3.

Масса нерастворенного остатка, полученного при растворении в режимах, соответствующих тех-

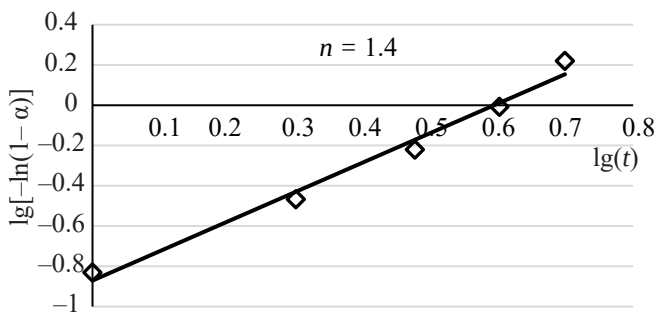


Рис. 6. Зависимость $\lg[-\ln(1 - \alpha)]$ от $\lg t$ для растворения плутония из волоксирированного СНУП ОЯТ.

нологической схеме гидрометаллургической переработки ОЯТ, составляет 2–3% от массы ОЯТ, взятой для растворения.

Для установления состава нерастворенного остатка ОЯТ массой 3.2 г, отработавшего в составе КЭТВС-7, проводили его растворение в смеси концентрированных азотной и соляной кислот, взятых в объемном соотношении 1 : 3. По содержанию компонентов ОЯТ в растворе рассчитывали состав нерастворенного остатка. Результаты представлены в табл. 4.

Из данных, представленных в табл. 4, видно, что уран и плутоний являются одними из основных компонентов нерастворенного остатка, их массовая доля составляет 9.4 и 18.8% соответственно от общей массы нерастворенного остатка. Помимо урана и плутония нерастворенный остаток содержит значимые количества Zr, Mo, Ru, Rh, Tc, Pd, их суммарная массовая доля составляет 59.3%. Суммарная массовая доля всех элементов, найденных в нерастворенном остатке, составляет 87.5% от его общей массы, вероятно оставшаяся часть представлена кислородом.

Двойной целлюлозный фильтр разделяли, каждую часть озоляли, сухие остатки растворяли в смеси концентрированных азотной и соляной кислот. По результатам анализа растворов определяли массы урана и плутония на целлюлозных фильтрах. По результатам элементного анализа содержание Zr, Mo, Ru, Rh, Tc, Pd на фильтрах ниже пределов обнаружения применяемых методик измерения (оценены на уровне ≤ 0.3 мг). По результатам альфа- и гамма-спектрометрических измерений на фильтрах обнаружены радионуклиды ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{243}Cm , ^{244}Cm с суммарной массой, не превышающей 3 мкг. Результаты определения урана и плутония на целлюлозных фильтрах представлены в табл. 5.

По данным табл. 5 содержание ядерных материалов на целлюлозных фильтрах не превышает

Таблица 3. Массы нерастворенных остатков волоксицированного СНУП ОЯТ

Параметр	КЭТВС-7		ЭТВС-10
Масса ОЯТ, взятая для растворения, г	45.0	96.1	112.5
Масса нерастворенного остатка, г	1.3	3.2	2.6
Масса нерастворенного остатка в % от массы ОЯТ, взятого для растворения	2.9	3.3	2.3

Таблица 4. Состав нерастворенного остатка СНУП топлива, отработавшего в составе КЭТВС-7, массой 3.2 г

Элемент/Изотоп	Массовая доля элементов в нерастворенном остатке, %
U	9.4
Pu	18.8
^{241}Am	3×10^{-3}
Zr	13.1
Mo	12.8
Cs	2×10^{-3}
Tc	5.0
Pd	7.5
Ru	12.8
Rh	8.1
Итого	87.5

0.1% от их количества в растворе, полученном при растворении нерастворенного остатка волоксицированного СНУП ОЯТ в смеси концентрированных азотной и соляной кислот. Равенство количественного содержания урана и плутония на верхнем и нижнем фильтрах свидетельствует о том, что обнаруженные компоненты ОЯТ были сорбированы целлюлозой, а нерастворенный остаток был количественно растворен.

Эффективность дорастворения нерастворенного остатка в азотной кислоте для перевода в раствор урана и плутония проверяли с использованием нерастворенного остатка массой 1.3 г, полученного при растворении волоксицированного СНУП ОЯТ, облученного в составе КЭТВС-7.

Таблица 5. Результаты определения массового содержания урана и плутония на целлюлозных фильтрах

Элемент	Верхний фильтр		Нижний фильтр	
	содержание, мг	доля на фильтре в % от найденного в растворе	содержание, мг	доля на фильтре в % от найденного в растворе
U	0.3	0.1	0.3	0.1
Pu	0.4	0.07	0.4	0.07

Таблица 6. Содержание компонентов ОЯТ в растворе после дорастворения в азотной кислоте и сплавления нерастворенного остатка СНУП топлива, отработавшего в составе КЭТВС-7

Элемент/изотоп	Дорастворение в HNO_3 нерастворенного остатка массой 1.3 г	Сплавление с KOH , KNO_3 нерастворенного остатка массой 0.3 г
	Содержание в растворе в % от массы нерастворенного остатка, полученного после основного растворения ОЯТ	Содержание в растворе в % от массы нерастворенного остатка, полученного на стадии дорастворения в HNO_3
U	53.1	$\leq 1.7 \times 10^{-2}$
Pu	6.4	3.3×10^{-3}
^{241}Am	6.9×10^{-3}	$\leq 3.3 \times 10^{-3}$
Cs	7.7×10^{-3}	1.7×10^{-3}
Mo	1.5×10^{-2}	7.7
Pd	3.8×10^{-2}	48.4
Rh	1.5×10^{-2}	22.8
Ru	0.47	$\leq 9.3 \times 10^{-2}$
Tc	6.9×10^{-3}	9.1
Zr	2.3×10^{-3}	2.0
Итого	60.2	90.1

Дорастворение в азотной кислоте объемом 50 мл с концентрацией $8 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ в течение 6 ч при нагревании не приводит к количественному растворению нерастворенного остатка. Раствор фильтровали, отделяли нерастворенную часть. Масса нерастворенного остатка после стадии дорастворения в азотной кислоте уменьшилась до 0.3 г, что составляет 0.7% от массы ОЯТ, взятой для проведения основного растворения.

Нерастворенный остаток, полученный после дорастворения в азотной кислоте, сплавливали со смесью гидроксида и нитрата калия, плав растворяли в азотной кислоте, раствор фильтровали. Визуально осадка обнаружено не было, изменения массы фильтров не зафиксировано. По результатам радиохимического анализа на фильтрах обнаружены радионуклиды ^{106}Ru , ^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{155}Eu , ^{243}Cm , ^{244}Cm с суммарной массой, не превышающей 1 мкг. Наличие радионуклидов, вероятно, обусловлено их сорбцией материалом целлюлозного фильтра.

Таким образом, процедура сплавления позволяет количественно перевести все компоненты ОЯТ в раствор.

По результатам анализа фильтрата, полученного на стадии дорастворения в азотной кислоте, и раствора плава рассчитывали состав нерастворенных остатков. Результаты представлены в табл. 6.

Содержание урана и америция в растворе, полученном после растворения плава, ниже пределов обнаружения применяемых методик исследования. Это свидетельствует о том, что указанные элементы количественно перешли в раствор на стадии дополнительного растворения в азотной кислоте. Массовая доля плутония в нерастворенном остатке ОЯТ массой 0.3 г составляет $3.3 \times 10^{-3}\%$. На стадии дорастворения нерастворенного остатка ОЯТ в азотной кислоте содержание плутония в растворе составило 6.4% от массы нерастворенного остатка, полученного на стадии основного растворения ОЯТ. Таким образом, содержание плутония в растворе плава составляет 0.01% от его содержания в растворе, полученном на стадии дополнительного растворения. Дополнительное растворение в азотной кислоте нерастворенного остатка СНУП ОЯТ позволяет перевести в раствор 99.99% плутония.

Основными компонентами ОЯТ, не перешедшими в раствор при дополнительном растворении в азотной кислоте, являются палладий и родий; их содержание в растворе плава 48.4 и 22.8% от массы нерастворенного остатка, полученного на стадии дорастворения в азотной кислоте, соответственно. Суммарная массовая доля компонентов нерастворенного остатка, обнаруженных в растворе плава, составляет 90.1% от массы нерастворенного остатка, полученного на стадии дорастворения в азотной

Таблица 7. Доли компонентов ОЯТ, перешедших в раствор на отдельных стадиях растворения топлива массой 45.0 г, отработавшего в составе КЭТВС-7

Элемент/ изотоп	Содержание в навеске ОЯТ по результатам входного анализа, г.	Доля, обнаруженная в растворе на стадии основного растворения, %	Доля, обнаруженная в растворе на стадии дорастворения в азотной кислоте, %	Доля, обнаруженная в растворе после сплавания, %	Итого
U	33.5	98.5	2.0	$\leq 1.5 \times 10^{-4}$	100.5
Pu	5.5	98.5	1.5	1.8×10^{-4}	100.0
²⁴¹ Am	1.4×10^{-2}	100	6.4×10^{-1}	$\leq 7.1 \times 10^{-4}$	100.6
Cs	2.3×10^{-2}	100	4.3×10^{-1}	2.2×10^{-4}	100.4
Mo	4.3×10^{-2}	46.1	4.5×10^{-1}	53.5	100.1
Pd	1.6×10^{-1}	6.4	3.1×10^{-1}	93.2	99.9
Rh	8.9×10^{-2}	22.5	2.2×10^{-1}	76.8	99.5
Ru	5.6×10^{-2}	88.7	10.9	$\leq 5.9 \times 10^{-2}$	99.6
Tc	4.7×10^{-2}	42.3	1.9×10^{-1}	58.1	100.6
Zr	2.6×10^{-2}	76.5	1.2×10^{-1}	23.1	99.7

кислоте. Указанная величина превышает массовую долю основных растворенных компонентов в их оксидах и является косвенным доказательством нахождения части элементов в металлической форме.

Данные по переходу в раствор компонентов ОЯТ, отработавшего в составе КЭТВС-7, на отдельных стадиях растворения представлены в табл. 7.

Результаты, представленные в табл. 7, свидетельствуют об отсутствии значимых расхождений между результатами входного анализа волоксирированного ОЯТ и его компонентов, обнаруженных на отдельных стадиях растворения. Суммарное содержание ядерных материалов и продуктов деления для всех исследованных компонентов ОЯТ близко к их количеству, обнаруженному при входном анализе.

Более 98% урана и плутония переходят в раствор на стадии основного растворения, оставшаяся часть указанных элементов переходит в раствор на стадии дорастворения в азотной кислоте. Содержание плутония в растворе, полученном после растворения плава, составляет $1.8 \times 10^{-4}\%$ от его количества в исходной навеске ОЯТ и, вероятно, обусловлено захватом плутония нерастворенным остатком, полученным на стадии дорастворения в азотной кислоте.

Большая часть молибдена, палладия, родия и технеция на стадиях основного растворения и дора-

створения в азотной кислоте остаются в нерастворенном остатке. Для перевода в раствор перечисленных элементов возможно применение процедуры сплавания со смесью нитрата и гидроксида калия. Так, доля палладия, обнаруженного в растворе плава, составляет 93.2%, родия – 76.8% от их исходного содержания.

Проверку эффективности растворения нерастворенного остатка ОЯТ в азотной кислоте в присутствии электрогенерируемых ионов Ag^{2+} проводили с нерастворенным остатком массой 2.6 г, полученным после растворения ОЯТ, отработавшего в составе ЭТВС-10. Полного растворения достичь не удалось, масса нерастворенного остатка после завершения процесса уменьшилась до 0.3% от массы ОЯТ, взятой для проведения основного растворения. Нерастворенный остаток, полученный на стадии электрохимического растворения, растворяли в смеси концентрированных соляной и азотной кислот. Из полученного раствора отбирали аликвоты, в которых определяли содержание ядерных материалов и продуктов деления. По результатам анализа растворов, полученных при электрохимическом растворении и растворении в смеси азотной и соляной кислот, рассчитывали состав нерастворенных остатков. Результаты исследований представлены в табл. 8.

Основными компонентами ОЯТ, обнаруженными в растворе после завершения электрохимиче-

Таблица 8. Содержание компонентов ОЯТ в растворах после электрохимического растворения и дорастворения в смеси азотной и соляной кислот нерастворенного остатка СНУП топлива, отработавшего в составе ЭТВС-10

Элемент/изотоп	Электрохимическое растворение в присутствии ионов Ag^{2+} нерастворенного остатка массой 2.6 г	Дорастворение в смеси концентрированных азотной и соляной кислот нерастворенного остатка массой 0.3 г
	содержание в растворе в % от массы нерастворенного остатка, полученного после основного растворения ОЯТ	содержание в растворе в % от массы нерастворенного остатка, полученного после электрохимического растворения
U	57.1	$\leq 1.7 \times 10^{-2}$
Pu	6.9	$\leq 1.7 \times 10^{-3}$
^{241}Am	8.0×10^{-3}	$\leq 3.3 \times 10^{-3}$
Cs	8.8×10^{-3}	1.7×10^{-3}
Mo	1.7×10^{-2}	8.5
Pd	4.2×10^{-2}	49.4
Rh	1.5×10^{-2}	22.5
Ru	3.9×10^{-2}	0.10
Tc	8.0×10^{-3}	6.7
Zr	3.0×10^{-3}	2.0
Итого	64.1	89.2

ского растворения, являются уран и плутоний. Это означает, что количественного растворения ядерных материалов при растворении ОЯТ в режиме, соответствующем его гидрометаллургической переработке, не происходит. Содержание урана, плутония и америция в растворе, полученном после дорастворения нерастворенного остатка массой 0.3 г в смеси концентрированных азотной и соляной кислот, ниже пределов обнаружения применяемых методик исследования. Следовательно, эти элементы количественно перешли в раствор на стадии электрохимического растворения.

Основными компонентами ОЯТ, обнаруженными в растворе после дорастворения нерастворенного остатка массой 0.3 г в смеси азотной и соляной кислот являются Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr. Таким образом при электрохимическом растворении нерастворенного остатка ОЯТ основная часть перечисленных металлов не будет переходить в раствор. Полученные экспериментальные данные представляют интерес для предсказания выпадения вторичных осадков после выдержки раствора ОЯТ, которые главным образом состоят из молибдата циркония [2, 15].

Элементный состав нерастворенного остатка металлов аналогичен составу нерастворенных остатков, образующихся при растворении оксидно-

го уранового и МОКС ОЯТ [1]. Данные по растворению компонентов ОЯТ, отработавшего в составе ЭТВС-10, представлены в табл. 9.

Представленные данные в целом согласуются с результатами растворения волоксирированного ОЯТ, отработавшего в составе КЭТВС-7. Более 98% урана и плутония переходят в раствор на стадии основного растворения, а оставшуюся часть можно перевести в раствор с использованием электрохимического растворения. Доли Zr, Mo, Ru, Rh, Tc, Pd, перешедших в раствор на стадии электрохимического растворения, не превышают 1% от их содержания в исходной навеске ОЯТ. Наличие ^{241}Am и нуклидов цезия в растворе после завершения электрохимического растворения, вероятно, обусловлено их захватом компонентами нерастворенного остатка ОЯТ, полученного после завершения основного растворения.

Суммарное количество рутения, обнаруженное на каждом из этапов растворения, составило 92.1%. Данный экспериментальный факт, вероятно, связан с потерями рутения на стадии электрохимического растворения. Электрогенерируемые ионы Ag^{2+} способствуют окислению рутения до максимально возможной степени окисления, в результате образуется легколетучий RuO_4 , который покидает раствор

Таблица 9. Доли компонентов ОЯТ, перешедших в раствор на отдельных стадиях растворения топлива массой 112.5 г, отработавшего в составе ЭТВС-10

Элемент/ изотоп	Содержание в навеске ОЯТ по результатам входного анализа, г	Доля, обнаруженная в растворе на стадии основного растворения, %	Доля, обнаруженная в растворе на стадии электрохимического растворения, %	Доля, обнаруженная в растворе на стадии растворения в «царской водке», %	Итого
U	82.9	98.2	1.8	$\leq 6.1 \times 10^{-5}$	100.0
Pu	9.6	98.1	1.9	$\leq 5.3 \times 10^{-5}$	100.0
^{241}Am	5.0×10^{-1}	100.0	3.9×10^{-2}	$\leq 2.0 \times 10^{-3}$	100.1
Cs	5.4×10^{-1}	100.0	4.2×10^{-2}	9.4×10^{-4}	100.0
Mo	1.1×10^{-1}	75.5	4.2×10^{-1}	23.2	99.1
Pd	1.7×10^{-1}	11.7	6.4×10^{-1}	87.2	99.5
Rh	9.8×10^{-2}	30.7	4.0×10^{-1}	68.9	100.0
Ru	1.1×10^{-1}	90.9	9.2×10^{-1}	2.7×10^{-1}	92.1
Tc	5.0×10^{-2}	59.6	4.2×10^{-1}	40.2	100.2
Zr	5.6×10^{-2}	89.2	1.4×10^{-1}	10.7	100.0

и оседает на стенках и крышке электрохимической ячейки.

Обобщенные результаты по растворению волок-сидированного СНУП ОЯТ представлены в табл. 10.

Из данных, представленных в табл. 10, видно, что двухстадийное растворение с применением рассмотренных в работе методов позволяет количественно перевести в раствор ЯМ.

Исключением является только дорастворение в азотной кислоте, после завершения данного процесса массовая доля плутония в нерастворенном остатке составила $3.3 \times 10^{-3}\%$, что эквивалентно $1.8 \times 10^{-4}\%$ от массы плутония в исходной навеске волок-сидированного СНУП ОЯТ, взятой для проведения растворения.

Дорастворение нерастворенного остатка СНУП ОЯТ в азотной кислоте и растворение в азотной кислоте в присутствии электрогенерируемых ионов Ag^{2+} приводят к образованию остатка, содержащего суммарно до 90% Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr. Суммарная масса Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr, обнаруженных в нерастворенном остатке после завершения дорастворения в азотной кислоте, составляет 0.6% от массы ОЯТ, взятой для растворения. Аналогичный показатель при растворении нерастворенного остатка в присутствии электрогенерируемых ионов Ag^{2+} составляет 0.2%.

Доли Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr, переходящих в раствор на стадиях дорастворения в азотной кислоте и электрохимическом растворении, не превышают 1% за исключением рутения. Существенные отличия между значениями доли рутения, перешедшей в раствор на стадии дорастворения в азотной кислоте и при электрохимическом растворении, вероятно, обусловлены неконтролируемыми потерями элемента в процессе его электрохимического растворения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Растворение волок-сидированного СНУП ОЯТ в режиме, соответствующем технологической схеме гидрометаллургической переработки, протекает в кинетическом режиме и не приводит к количественному растворению ОЯТ. Масса нерастворенного остатка составляет 2–3% от массы ОЯТ, взятой для растворения.

Нерастворенный остаток СНУП ОЯТ содержит значимое количество ядерных материалов; кроме того, основными компонентами нерастворенного остатка являются Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr. Для вовлечения ядерных материалов в топливный цикл необходима процедура, гарантирующая их перевод из нерастворенного остатка в раствор.

Дополнительное растворение в азотной кислоте позволяет практически количественно перевести в

Таблица 10. Сравнительная характеристика возможных методов растворения нерастворенного остатка волокси-
рованного СНУП ОЯТ

Параметр	Дорастворение в HNO_3	Сплавление с KOH , KNO_3	Растворение в HNO_3 в присутствии электрогенерируемых ионов Ag^{2+}
Масса нерастворенного остатка волоксированного СНУП ОЯТ, взятая для исследований, г	1.3	0.3	2.6
Отношение массы нерастворенного остатка к массе ОЯТ, взятой для исследований, %	2.9	0.7	2.3
Масса нерастворенного остатка после завершения эксперимента, г	0.3	Не обнаружен	0.3
Отношение массы нерастворенного остатка к массе ОЯТ, взятой для растворения, после завершения эксперимента, %	0.7	Не обнаружен	0.3
Массовая доля урана в нерастворенном остатке после завершения эксперимента, %	$\leq 1.7 \times 10^{-2}$	Не обнаружен	$\leq 1.7 \times 10^{-2}$
Массовая доля плутония в нерастворенном остатке после завершения эксперимента, %	3.3×10^{-3}	Не обнаружен	$\leq 1.7 \times 10^{-3}$
Суммарная массовая доля Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr в нерастворенном остатке после завершения эксперимента, %	90.1	Не обнаружены	89.2
Суммарная массовая доля Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr по отношению к массе ОЯТ, взятого для растворения, %	0.6	Не обнаружены	0.2
Массовая доля Mo, перешедшая в раствор, %	4.5×10^{-1}	53.5	4.2×10^{-1}
Массовая доля Pd, перешедшая в раствор, %	3.1×10^{-1}	93.2	6.4×10^{-1}
Массовая доля Rh, перешедшая в раствор, %	2.2×10^{-1}	76.8	4.0×10^{-1}
Массовая доля Ru, перешедшая в раствор, %	10.9	$\leq 5.9 \times 10^{-2}$	$9.2 \times 10^{-1*}$
Массовая доля Tc, перешедшая в раствор, %	1.9×10^{-1}	58.1	4.2×10^{-1}
Массовая доля Zr, перешедшая в раствор, %	1.2×10^{-1}	23.1	1.4×10^{-1}

* Величина отражает содержание рутения в растворе без учета его потерь на стадии электрохимического растворения.

раствор уран и плутоний из остатка, масса нерастворенного остатка уменьшается до 0.7% от массы ОЯТ, взятой для проведения основного растворения.

Сплавление нерастворенного остатка, полученного на стадии дополнительного растворения в азотной кислоте, со смесью нитрата и гидроксида калия позволяет количественно перевести все компоненты ОЯТ в раствор.

Электрохимическое растворение обеспечивает количественный перевод в раствор урана и плутония, при этом благородные и переходные металлы растворяются частично. Масса нерастворенного

остатка ОЯТ, полученного после электрохимического растворения, составляет 0.3% от массы ОЯТ, взятого для растворения.

Основными компонентами нерастворённого остатка, полученного после дорастворения в азотной кислоте и электрохимического растворения, являются Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, Zr, их суммарная массовая доля составляет около 90%.

Для количественного извлечения ядерных материалов в технологическую цепочку переработки СНУП ОЯТ необходимо включить этап дополнительного растворения образующегося нерастворенного остатка отработавшего ядерного топлива.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бураков Б.Е., Похитонов Ю.А., Рязанцев В.И., Савин Р.А., Сапрыкин В.Ф., Рэнс П.Д. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 4. С. 342–345.
2. Adachi T., Ohnuki M., Yoshida N. // J. Nucl. Mater. 1990. Vol. 174. P. 60–71.
3. Ikeuchi H., Shibata A., Sano Y., Koizumi T. // Procedia Chem. 2012. Vol. 7. P. 77–83.
4. Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Шудегова О.В., Павлюкевич Е.Ю., Богданов А.И., Зверев Д.В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2016. № 4. С. 81–90.
5. Гринь П.И., Никитин О.Н., Беляева А.В. // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР». Димитровград, 2019. С. 110–112.
6. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Куприянов В.Н., Хамдеев М.И., Тихонова Д.Е., Шадрин А.Ю., Хомяков Ю.С. // Радиохимия. 2022. Т. 63, № 1. С. 53–59.
7. Звир Е.А., Крюков Ф.Н., Гринь П.И., Никитин О.Н., Кузьмин С.В., Мальцева Е.Б., Гильмутдинов И. Ф., Федосеев А.Е., Бутылин А.С. // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР». Димитровград, 2018. С. 91–93.
8. Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Баранов А.Ю. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 1. С. 66–72.
9. Хамдеев М.И., Ерин Е.А. Патент RU 2766226 С2. 10.02.2022
10. Arai Y., Maeda A., Shiozawa K., Ohmichi T. // J. Nucl. Mater. 1994. Vol. 210. P. 161–163.
11. Kleykamp H., Paschoal J.O., Pejsa R., Thümmel F. // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 130. P. 426–433.
12. Kleykamp H. // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 131. P. 221–443.
13. Nevolin I., Andreadi N., Petrov V., Shiryayev A., Yapaskurt V., Shatalova T., Kulyukhin S. // J. Nucl. Mater. 2022. Vol. 568. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153885>
14. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985. 592 с.
15. Usami T., Tsukada T., Inoue T., Moriya N., Hamada T., Serrano Purroy D., Malbeck R., Glatz J.P. // J. Nucl. Mater. 2010. Vol. 302. P. 130–135.

МЕХАНИЗМЫ ОКИСЛЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ПЛУТОНИЯ(III–VI) В РАСТВОРАХ С pH ВЫШЕ 1

© 2023 г. В. П. Шилов

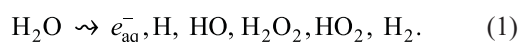
*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, стр. 4
e-mail: ShilovV@ipc.rssi.ru*

Поступила в редакцию 26.09.2022, после доработки 13.04.2023, принята к публикации 17.04.2023

Проанализированы опубликованные данные об устойчивости $^{239}\text{Pu(VI, V, IV)}$ в аэрированных растворах с $\text{pH} > 1$ вплоть до $\text{pH} 14$ при длительном хранении. Под действием продуктов α -радиолиза воды, в основном H_2O_2 , плутоний переходит на 80–85% в гидроксид Pu(IV) . H_2O_2 частично окисляет Pu(IV) , что приводит к стационарной концентрации Pu(V) , а в растворе 0.1 моль/л NO_3^- – к стационарной концентрации Pu(VI) . В дезаэрированных растворах 0.1 моль/л NaCl , содержащих 0.1–0.4 ммоль/л $^{242}\text{Pu(VI)}$, убыль Pu(VI) при $\text{pH} 3.48$ составляет 8%/сут вместо ожидаемого 0.1%/сут. Это связано с наличием примесей в растворе. Вероятно, примеси возникают в процессе очистки воды от солей. В растворах с $\text{pH} 7.30$ и 9.56 Pu(VI) устойчив, что противоречит другим публикациям. В растворах 1 ммоль/л ЭДТА (H_4Y) с $\text{pH} 5.99$ – 9.55 Pu(VI) в комплексе с Y^{4-} переходит в Pu(V) за 6 сут. Возникающие фрагменты ЭДТА переводят Pu(V) в Pu(IV) полностью в растворе с $\text{pH} 5.99$ за 34 сут, с $\text{pH} 8.31$ – за 110 сут, с $\text{pH} 8.89$ – на 30 % за 110 сут, в растворе с $\text{pH} 9.55$ Pu(IV) не образуется. Pu(III) в растворе ЭДТА после индукционного периода в 110 сут окисляется до Pu(IV) ионами H^+ и водой полностью. Механизм окисления включает термическое возбуждение $\text{Pu}^{\text{III}}\text{Y} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, образование из возбужденного и невозбужденного иона $\text{Pu}^{\text{III}}\text{Y} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ димера, распад димера на H_2 , Y^{4-} и гидратированный PuO_2 . **Ключевые слова:** плутоний(III, IV, V, VI), альфа-радиолиз, перхлорат-, хлорид-, нитрат-, ЭДТА- растворы, аэрированные и дезаэрированные растворы, окисление–восстановление.

DOI: 10.31857/S0033831123030073, EDN: ENWIKD

Плутоний (преимущественно ^{239}Pu) содержится в радиоактивных отходах, образующихся при переработке отработавшего ядерного топлива, в частности из тепловыделяющих элементов АЭС. Жидкие отходы (водные системы) хранятся в приповерхностных емкостях либо в глубоких геологических формациях. Как правило, это слабокислые растворы, в некоторых случаях растворы с pH , близким к нейтральному, или щелочные. В таких растворах плутоний может существовать в нескольких степенях окисления. Под действием альфа-частиц, излучаемых ^{239}Pu , происходит радиолиз воды [1]



Продукты радиолиза взаимодействуют с ионами плутония, изменяют их степени окисления. Эти процессы необходимо учитывать при долговременном хранении отходов. Кроме того, при авариях на

предприятиях атомной промышленности или АЭС происходит попадание плутония в окружающую среду, которая имеет pH , близкий к нейтральному.

В предлагаемой работе проанализированы некоторые опубликованные данные по поведению плутония при долговременном хранении в растворах разного состава, имеющих pH выше 1, в которых Pu(IV) существует в виде гидроксида.

Аэрированные растворы

Плутоний(VI, V, IV) в перхлоратных и хлоридных растворах

Поведение плутония (VI–IV) в растворах с pH выше 1 исследовано в нескольких работах. Например, устойчивость Pu(VI) , (V) и коллоидного Pu(IV) в течение 600 сут изучена в аэрированных системах

Таблица 1. Условия экспериментов и результаты [2]

I , моль/л	pH начальный	pH конечный	[Pu], ммоль/л	Время, сут	N начальная	N конечная	$k \times 10^2$, сут $^{-1}$
0.75	1.5	1.3	9.7	396	6.00	4.27	-1.84
1.0	1.7	1.1	30.2	339	5.97	4.29	-2.00
0.75	1.5	1.3	10.7	396	5.81	4.28	-1.70
0.01	2.2		0.44	244	6.00	5.02	-1.42
0.02	2.0	1.8	1.7	444	5.61	5.01	-0.52
1.0	2.0	1.1	10	600	5.00	4.15	-1.3
1.0	5.2	1.3	10	600	5.00	4.20	-1.1
0.9	1.9	1.6	28.2	354	5.03	4.38	-0.9
1.9	1.9	1.2	30.4	618	5.00	4.10	-0.71
1.0	1.9	1.2	34	358	5.00	4.16	-1.45
0.09	1.7	1.0	18	259	4.96	5.39	+0.325
0.01	2.9		0.064	191	4.00	4.09	+0.11
1.0	1.3	1.6	5.0	396	4.00	4.17	+0.17
0.01	1.3		5.9	291	4.00	4.41	+0.2
1.0	1.5		13.7	393	4.00	4.06	+0.11

с pH 1.3–5.2 [2]. В растворах ионную силу $I = 1.0$ и 0.1 моль/л поддерживали с помощью LiClO_4 и NaCl соответственно. В опытах определяли среднее состояние окисления N , найденное по соотношению

$$N = (3[\text{Pu(III)}] + 4[\text{Pu(IV)}] + 5[\text{Pu(V)}] + 6[\text{Pu(VI)}]) / \Sigma[\text{Pu}]. \quad (2)$$

Опыты показали, что Pu(VI) (10–30 ммоль/л) в течение 100 сут убывает по закону скорости нулевого порядка до N примерно 4.5, затем скорость снижается. В диапазоне 180–600 сут N остается на уровне 4.3, т.е. сохраняется смесь Pu(V) и Pu(IV) . Скорость восстановления Pu(VI) передается выражением

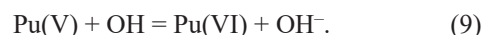
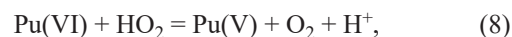
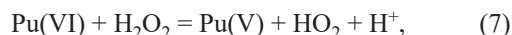
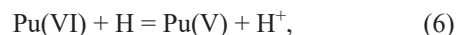
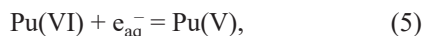
$$-dN/dt = -d[\text{Pu(VI)}]/dt = k'[\text{Pu(VI)}]^0 = k. \quad (3)$$

В табл. 1 приведены условия некоторых опытов и результаты.

Из данных, представленных в табл. 1, следует, что начальная скорость убыли Pu(VI) составляет (среднее из 3 опытов) $-1.84\% \cdot \text{сут}^{-1}$. Выход восстановления Pu(VI)

$$G[-\text{Pu(VI)}] = k \cdot 100T_{1/2} / (0.693E_\alpha), \quad (4)$$

где $T_{1/2}$ – период полураспада ^{239}Pu , равный 2.411×10^4 лет, E_α – энергия альфа-частиц, равная 5.15 МэВ [3]. Поэтому $G[-\text{Pu(VI)}] = 4.54$ ион/100 эВ, или 0.470 ммоль/Дж. Pu(VI) исчезает в реакциях



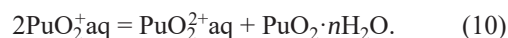
Выходы продуктов α -радиолиза воды ($E_\alpha = 5.3$ МэВ [1]):

Частица	$e_{\text{aq}}^- + \text{H}$	OH	H_2O_2	HO_2	H_2
G , ммоль/Дж	0.057	0.036	0.135	0.021	0.145

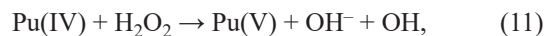
Отсюда $G[-\text{Pu(VI)}] = G(e_{\text{aq}}^- + \text{H}) + 2G(\text{H}_2\text{O}_2) + G(\text{HO}_2) - G(\text{OH}) = 0.312$ ммоль/Дж. Более высокий выход восстановления Pu(VI) вызван тем, что Pu(VI) взаимодействует в «шпорах» и треках с предшественниками H_2 .

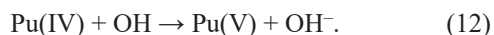
В растворе 0.01 моль/л NaCl восстановление закончилось на Pu(V) , возможно из-за более короткой экспозиции (244 сут).

Pu(V) (10–34 ммоль/л) убывает по закону скорости, близкому ко второму порядку. Авторы работы [2] считают, что протекает реакция диспропорционирования



H_2O_2 восстанавливает Pu(VI) . Однако диспропорционирование не изменяет среднюю степень окисления N . Следует отметить, что кроме реакций (9) и (10) протекают реакции

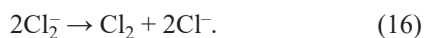
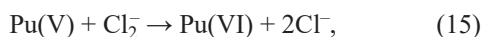
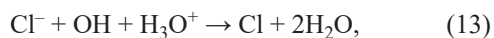




Они препятствуют полной трансформации Pu(V) в Pu(IV).

Окисление An(IV) – одноэлектронный процесс (образование An(V) и OH⁻). Это подтверждается появлением фенола при окислении U(IV) пероксидом водорода в растворе, насыщенном бензолом [4].

Начальная скорость восстановления Pu(V) немного ниже, чем в случае Pu(VI), и колеблется в пределах 0.7–1.45%/сут. При высокой концентрации Pu(V) реагирует в «шпорах» с предшественниками H₂, но эффективность этих реакций ниже из-за меньшего заряда по сравнению с PuO₂²⁺. Начальный выход G[–Pu(V)] составляет 1.73–3.58 ион/100, или 0.179–0.371 мкмоль/Дж. В растворе 0.09 моль/л NaCl наблюдается медленное окисление Pu(V). Ионы Cl⁻ акцептируют радикалы OH из «шпор» и снижают выход H₂O₂:



Cl₂ трансформируется в гипохлорит, который окисляет ионы плутония.

В растворе 1 моль/л LiClO₄, содержащем предварительно приготовленный коллоид Pu(IV), со временем наблюдается незначительный рост средней степени окисления N. Скорость окисления увеличивается в растворах NaCl.

Под действием α-излучения гидроксид Pu(IV) окисляется в нейтральном растворе до Pu(V) [5]. Переход плутония в раствор в виде Pu(V) при хранении Pu(IV) в растворах 1–15 моль/л NaOH отмечен в работе [6]. Медленное накопление Pu(V) происходит при добавлении H₂O₂ к суспензии Pu(OH)₄ в щелочных средах [7].

Плутоний(VI, V, IV) в нитратных растворах

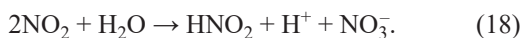
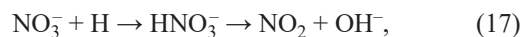
Восстановление 7.6 ммоль/л ²³⁹Pu(VI) в растворах 0.1 и 5 моль/л NaNO₃ (pH 3) исследовано в работе [8]. В растворе 0.1 моль/л NaNO₃ скорость восстановления остается постоянной в течение примерно 40 сут, далее замедляется. В начальный период восстановления образуется Pu(V), через

20 сут появляется Pu(IV). Скорость накопления Pu(V) уменьшается, концентрация Pu(V) проходит через максимум на пятидесятый день. После 60 сут остается 1.3 моль/л Pu(VI), и эта величина не меняется на протяжении последующих 50 сут. Средняя степень окисления N остается постоянной после 70 сут.

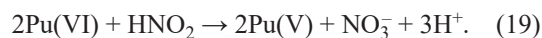
В растворе 5 моль/л NaNO₃ скорость убыли Pu(VI) в начальный период постоянна (нулевой порядок) около 10 сут, далее уменьшается. Pu(V) появляется с самого начала, Pu(IV) – на 14-й день. Концентрация Pu(V) проходит через максимум через 20 сут. Через 90 сут весь Pu(VI) переходит в Pu(IV).

При увеличении концентрации NO₃⁻ от 0.1 до 5 моль/л выход восстановления изменяется от 4.2 до 7.2 ион/100 эВ, или от 0.435 до 0.746 мкмоль/Дж.

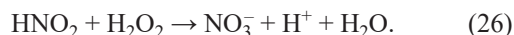
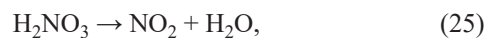
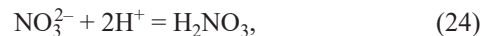
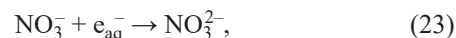
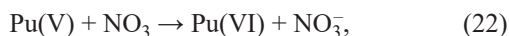
Авторы работы [8] считают, что в растворах нитрата идут реакции



HNO₂ и H₂O₂ восстанавливают Pu(VI) – реакции (19) и (7):



Однако не следует забывать, что в «шпорах» и объеме раствора протекают реакции



В растворе 0.1 моль/л NO₃⁻ пероксид водорода окисляет Pu(IV), радикал OH окисляет Pu(V). В растворе 5 моль/л NO₃⁻ образуется нитратный комплекс Pu(IV), который не реагирует с H₂O₂.

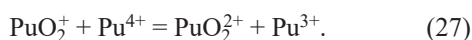
Выводы по реакциям в аэрированных растворах

Анализ некоторых публикаций показал, что в растворах с pH выше 1 вплоть до pH 14 ²³⁹Pu в сте-

Таблица 2. Накопление Pu(V), % за определенное время, в растворах 0.1 моль/л NaCl [9]

pH	Pu(V), %, за время, сут				
	6	34	110	237	616
3.48	52	60	79	95	98
5.75	90	70	78	92	85
7.30	0	25	0	25	0
9.56	0	0	0	0	0

пени окисления VI, V, IV при длительном хранении под действием продуктов α -радиолиза воды, в основном H_2O_2 , переходит на 80–85 % в гидроксид Pu(IV), который трансформируется в коллоид и не может участвовать в реакции



H_2O_2 частично окисляет Pu(IV), что приводит к возникновению стационарной концентрации Pu(VI) в растворе 0.1 моль/л NO_3^- .

Дезаэрированные растворы

Хранение радиоактивных отходов в глубоких геологических формациях предполагает отсутствие O_2 в растворах. Поэтому в работе [9] исследовано поведение $(1-4) \times 10^{-4}$ моль/л Pu(III, V, VI) в дезаэрированных растворах 1 ммоль/л ЭДТА (pH 6–9.6) и растворах 0.1 моль/л NaCl без ЭДТА (pH 3.5–9.6) в течение 616 сут. Был использован ^{242}Pu , чтобы снизить роль продуктов альфа-радиолиза воды. Запасной раствор ^{242}Pu имел состав 99.962% ^{242}Pu , 0.022% ^{240}Pu , <0.01% $^{238,239,241,244}Pu$. Основное внимание уделялось удалению следов O_2 при хранении растворов и отборе проб для анализа.

Плутоний(VI) и (V) в растворе 0.1 моль/л NaCl

В табл. 2 представлены условия и результаты опытов по изучению устойчивости Pu(VI) в растворе 0.1 моль/л NaCl.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что в растворе с pH 3.48 за 6 сут накопилось 52% Pu(V), т.е. убыло 48% Pu(VI), или 8%/сут. Выше было показано, что $^{239}Pu(VI)$ (10–30 ммоль/л) убывает на 1.84%/сут, а при концентрации 0.044 ммоль/л – на 1.42%/сут. Период полураспада ^{242}Pu $T_{1/2} = 37.5 \times 10^4$ лет, $E_\alpha = 4.9$ МэВ [3]. С учетом $T_{1/2}$ и E_α ^{239}Pu в случае ^{242}Pu концентрация Pu(VI) должна

Таблица 3. Накопление Pu(IV), % за определенное время, в растворе 1 ммоль/л ЭДТА [9]

pH	Накопление Pu(IV), %, за время, сут				
	6	34	110	237	616
5.99	52	100	100	100	100
8.31	25	47	100	100	100
8.89	10	15	30		
9.55	2				

уменьшаться на 0.1%/сут. За 6 сут могло накопиться 0.6% Pu(V). Авторы работы [9] не объясняют высокую скорость восстановления Pu(VI). Возникает предположение, что при pH 3.48 происходит восстановление Pu(VI) примесями, содержащимися в воде. Опыты были выполнены с водой Milli-Q. Вероятно, от солей вода была очищена с помощью ионообменных мембран. При этом в воду попали органические молекулы, которые не влияли на электропроводность воды, но реагировали с Pu(VI).

После 600 сут в растворе 0.1 моль/л NaCl с pH 3.48 убыло до 100% Pu(VI), но Pu(IV) не появился, т.е. H_2O_2 , который мог бы восстановить Pu(V), был израсходован на реакции с примесями. Но возможно, при низкой концентрации Pu(V) диспропорционирование не имеет места, а прямое взаимодействие Pu(V) с H_2O_2 весьма медленное.

В растворе с pH 5.75 за 6 сут накопилось около 90% Pu(V). В последующие дни доля Pu(V) сохранялась на уровне 85%, доля Pu(VI) осталась на уровне 15%.

В растворах с pH 7.30 и 9.56 за 616 сут концентрация Pu(VI) не изменилась, что выглядит довольно странно. В работе [10] показано, что в растворе 0.5 моль/л NaCl для $^{239}Pu(VI)$ убыль концентрации мало зависит от pH:

pH	2.50	2.80	7.0–7.1
Убыль, %/сут	1.5	1.4	1.7

По-видимому, в растворах с pH 7.3 и 9.56, использованных в работе [9], примеси не реагируют с Pu(VI), но взаимодействуют с H_2O_2 – продуктом радиолиза воды.

Pu(VI) в растворе 1 ммоль/л ЭДТА

В табл. 3 представлены условия и результаты опытов по изучению устойчивости Pu(VI) в растворе 1 ммоль/л ЭДТА. В условиях опытов Pu(VI) свя-

Таблица 4. Накопление Pu(IV), % за определенное время, в растворах 1 ммоль/л ЭДТА [9]

рН	Накопление Pu(IV), %, за время, сут				
	6	34	110	237	616
4.06	8	10	13	100	100
6.01	11	10	20	100	100
7.85	6	3	3	100	100

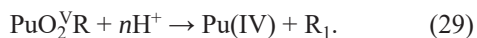
зан в комплекс с ЭДТА и быстро восстанавливается до Pu(V), поэтому в табл. 3 дается доля накопленного Pu(IV).

Из данных, приведенных в табл. 3, следует, что в растворе с рН 5.99 через 6 сут было 48% Pu(V)–ЭДТА и 52% Pu(IV)–ЭДТА. В течение последующих 28 сут оставшейся Pu(V) превратился в Pu(IV). С ростом рН доля возникшего через 6 сут Pu(IV) снижается, при рН 9.56 плутоний(IV) не появляется и после 616 сут. Авторы [9] предлагают следующий механизм восстановления Pu(VI). Сначала образуется комплекс $\text{PuO}_2^{\text{VI}}\text{ЭДТА}^{2-}$. Этот комплекс взаимодействует с ионом ЭДТА. В результате возникает комплекс $\text{PuO}_2^{\text{V}}\text{ЭДТА}^{3-}$. При контакте последнего с ионом ЭДТА появляется Pu(IV).

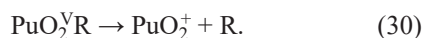
Более вероятно, Pu(VI) образует с Y^{4-} (анионом ЭДТА) комплекс $\text{PuO}_2\text{Y}^{2-}$, в котором происходит перенос заряда



Часть соединений $\text{PuO}_2^{\text{V}}\text{R}$ подвергается трансформации: радикал R восстанавливает Pu(V):



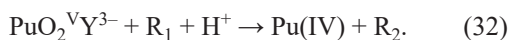
Другая часть соединений $\text{PuO}_2^{\text{V}}\text{R}$ распадается:



Радикал R с высокой скоростью реагирует с $\text{PuO}_2\text{Y}^{2-}$:



R_1 , будучи фрагментом аниона ЭДТА, медленно восстанавливает Pu(V):



С ростом рН снижается концентрация ионов H^+ , реакции (29) и (32) прекращаются.

Плутоний(III) в растворе 1 ммоль/л ЭДТА

В табл. 4 приведены результаты опытов по окислению Pu(III) в растворах 1 ммоль/л ЭДТА.

Из данных, представленных в табл. 4, следует, что во всех растворах наблюдается медленное окисление Pu(III): за 110 сут – не более 15%. Затем происходит резкое ускорение – за 127 сут окислено более 85%, скорость выросла как минимум в 6 раз.

Авторы работы [9] считают, что окислителем являются продукты радиолиза воды. Однако продукты радиолиза воды могли бы окислить $0.1 \times 127 = 12.7\%$ Pu(III).

Авторы работы [9] принимают, что Pu(III) и Pu(IV) связаны с ЭДТА, т.е. с Y^{4-} . Для реакций образования комплексов



константы образования β следующие: $\lg\beta_{\text{III}} = 16.1$ и $\lg\beta_{\text{IV}} = 26.4$ [3]. Потенциал пары Pu(IV)/(III) в растворе ЭДТА имеет следующий вид:

$$E = E^f + 0.059 \lg([\text{Pu}^{\text{IV}}\text{Y}]\beta_{\text{III}}[\text{Pu}^{\text{III}}\text{Y}^-]^{-1}\beta_{\text{IV}}^{-1}), \quad (35)$$

E^f – формальный потенциал пары Pu(IV)/(III), равный 0.982 В [3]. Поэтому при $[\text{Pu(IV)}] = [\text{Pu(III)}]$ потенциал этой пары $E = 0.982 + 0.059(16.1 - 26.4) = 0.374$ В. Можно предположить, что 85% Pu(III) окислены следами кислорода. Потенциал пары $\text{O}_2(\text{г})/\text{H}_2\text{O}$ составляет

$$E = E^0 - 0.059\text{pH}, \quad (36)$$

E^0 – стандартный потенциал, равный 1.229 В [11]. В растворе с рН 6 потенциал кислорода снижается до 0.875 В, и разница потенциалов кислорода и пары Pu(IV)/(III) $\Delta E = 0.875 - 0.374 = 0.501$ В. Известно [12], что в сернокислом растворе Pu(III) окисляется кислородом до Pu(IV). Формальный потенциал пары Pu(IV)/(III) в растворе 1 моль/л H_2SO_4 равен 0.75 В [10], разница потенциалов кислорода и пары Pu(IV)/(III) $\Delta E = 1.229 - 0.75 = 0.479$ В. Кинетика реакции $\text{Pu(III)} + \text{O}_2$ описывается уравнением

$$-d[\text{Pu(III)}]/dt = k[\text{Pu(III)}]^2P(\text{O}_2), \quad (37)$$

где $P(\text{O}_2)$ – давление кислорода, атм, k – константа скорости. Pu(III) с ионами SO_4^{2-} образует комплексы PuSO_4^+ и $\text{Pu}(\text{SO}_4)_2^-$. Найдено: $k = k_{11}f_1 + k_{12}f_2$, k_{11}

и k_{12} – константы скорости O_2 с первым и вторым комплексом, f_1 и f_2 – доля первого и второго комплекса, $k_{11} = 3.33$ и $k_{12} = 21.2$ л·моль⁻¹·атм⁻¹·мин⁻¹ при 25°C.

Если предположить, что PuY^- окисляется так же, как $Pu(SO_4)_2^-$, с константой скорости k_{12} , то в растворе 1×10^{-4} моль/л $Pu(III)$ с pH 6 и содержанием в газовой фазе менее 1 ppm O_2 , или $P(O_{21}) < 10^{-6}$ атм, скорость окисления $Pu(III)$

$$-d[Pu(III)]/dt = 21.2 \times (1 \times 10^{-4})^2 \times 10^{-6} = 2.12 \times 10^{-13} \text{ моль/(л·мин)}.$$

За 127 сут окислится $2.12 \times 10^{-13} \times 127 \times 24 \times 60 = 3.88 \times 10^{-8}$ моль/л, или 0.039% $Pu(III)$.

Авторы работы [9] на рис. 5 приводят литературные данные по растворимости PuY и $PuO_2(am, hyd)$ в зависимости от pH. Наиболее низкая кривая, т.е. минимальная концентрация растворенного плутония, наблюдается в случае $PuO_2(am)$. Поэтому потенциал пары $PuO_2(am, hyd)/PuY^-$ ниже потенциала пары PuY/PuY^- , что может привести к увеличению ΔE и скорости окисления $Pu(III)$. Но сомнительно, чтобы окисление ускорилось во много раз.

Ионы с потенциалом более отрицательным, чем потенциал пары H^+/H_2 , окисляются ионом H^+ или водой. К таким ионам относится $U(III)$. Окисление $U(III)$ в растворах HCl и $HCl + LiCl$ исследовано в работах [13, 14]. В этих растворах протекает реакция

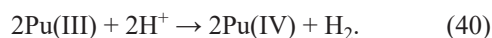


Потенциал пары H^+/H_2 – это, по существу, потенциал водородного электрода, величина которого ϕ передается уравнением (39) [15] ($t = 25^\circ C$):

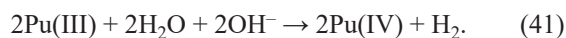
$$\phi = 0.059 \lg[H^+]/(P(H_2))^{1/2}, \quad (39)$$

где $P(H_2)$ – давление водорода, атм.

Из уравнения (39) следует, что с уменьшением $[H^+]$ (ростом pH) потенциал снижается, с уменьшением $P(H_2)$ – увеличивается. Так как в изученных системах давление водорода было близко к нулю, то потенциал пары H^+/H_2 достигал значения потенциала пары $Pu(IV)/(III)$, и протекала реакция



В нейтральных растворах эта реакция замещалась другой:



В работе [16] предполагается, что окисление ионов водой протекает через образование димеров (эксимеров). Окисление $Pu(III)$ водой может быть представлено следующими реакциями. В растворах и газах распределение частиц по скоростям или энергиям описывается уравнениями Максвелла–Больцмана, из которых следует, что некоторая доля частиц обладает энергией, превышающей среднюю. Такие частицы можно назвать термически возбужденными. Термически возбужденный ион $*PuY^- \cdot mH_2O$ образует с невозбужденным ионом $PuY^- \cdot mH_2O$ димер, который распадается на 2 аморфных гидратированных соединения $Pu(IV)$, Y^{4-} и H_2 :



Следует отметить, что окисление $Pu(III)$ протекает с продолжительным индукционным периодом. Можно предположить, что связано это с наличием примесей в растворах.

Выводы по реакциям в дезаэрированных растворах

В дезаэрированных растворах 0.1 моль/л $NaCl$, содержащих 0.1–0.4 ммоль/л $^{242}Pu(VI)$, убыль $Pu(VI)$ при pH 3.48 составляет 8%/сут вместо ожидаемого 0.1%/сут. Это связано с наличием примесей в растворе. Наиболее вероятно, примеси попадают в процессе очистки воды от солей. В растворах с pH 7.30 и 9.56 плутоний(VI) устойчив. Примеси не реагируют с ним, но взаимодействуют с H_2O_2 – продуктом радиолиза воды.

В растворах 1 ммоль/л ЭДТА с pH 5.99–9.55 $Pu(VI)$ образует комплекс с Y^{4-} , в котором восстанавливается до $Pu(V)$ за 6 сут. Возникающие в этой реакции фрагменты ЭДТА переводят $Pu(V)$ в $Pu(IV)$ полностью в растворе с pH 5.99 за 34 сут, с pH 8.31 за 110 сут, с pH 8.89 на 30% за 110 сут, а в растворе с pH 9.55 $Pu(IV)$ не образуется, так как для восстановления необходимы ионы H^+ .

$Pu(III)$ после индукционного периода в течение 110 сут окисляется до $Pu(IV)$ ионами H^+ и водой полностью за 127 сут. Механизм окисления вклю-

чает термическое возбуждение $\text{Pu}^{\text{III}}\text{Y}^-\cdot m\text{H}_2\text{O}$, образование из возбужденного и невозбужденного иона $\text{Pu}^{\text{III}}\text{Y}^-\cdot m\text{H}_2\text{O}$ димера, распад димера на H_2 , Y^{4-} и гидратированный PuO_2 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен д.х.н А.А. Бессонову за помощь в работе и д.х.н. Г.В. Сидоренко за полезные советы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикаев А.К., Шилов В.П., Гоголев А.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66, № 9. С. 845.
2. Newton T.W., Hobart D.E., Palmer P.D. // Radiochim. Acta. 1986. Vol. 39, N 3. P. 139.
3. Clark D.L., Hecker S.S., Jarvinen G.D., Neu M.P. Plutonium // The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds. L.R. Morss, N.M. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Dordrecht: Springer, 2006. Vol. 2. P. 813–1264.
4. Bhattacharyya P.K., Saini R.D. // Radiat. Phys. Chem. 1979. Vol. 13, N 1/2. P. 57–63.
5. Bondietti E.A., Trabalka J.R., Delegard C.H. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1980. Vol. 42, № 3. P. 169–176.
6. Delegard C.H. // Radiochim. Acta. 1987. Vol. 41, N 1. P. 11–21.
7. Шилов В.П., Астафурова Л.Н., Гарнов А.Ю., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 3. С. 231–233.
8. Артюхин П.И., Медведовский В.И., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1959. Т. 1, № 2. С. 131.
9. DiBlasi N.A., Yalcintas E., Stanley F.E., Reed D.T., Hixon A.E. // Chemosphere. 2021. Vol. 274. Article 129741.
10. Конник Р. // Актиниды. Под ред. Г. Сиборга и Дж. Каца. М.: ИИЛ, 1955. С. 188–252.
11. Bratsch S.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. Vol. 18, N 1. P. 1–21.
12. Newton T.W., Baker F.R. // J. Phys. Chem. 1956. Vol. 60, N 10. P. 1417.
13. Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 1. С. 96.
14. Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 1. С. 101.
15. Скорчеллетти В.В. Теоретическая электрохимия. Л. ГНТИХЛ, 1963. С. 286.
16. Шилов В.П. // ЖФХ. 1996. Т. 70, № 10. С. 1915–1917.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ РАДИОНУКЛИДОВ УРАНА, ПЛУТОНИЯ, ЕВРОПИЯ ПРИ НАГРЕВЕ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В АТМОСФЕРЕ ВОЗДУХА

© 2023 г. Н. М. Барбин ^{а, б, *}, С. А. Титов^а, Д. И. Терентьев^а, А. М. Кобелев^а

^а Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России,
620062, Екатеринбург, ул. Мира, д. 22

^б Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

* e-mail: NMBarbin@mail.ru

Поступила в редакцию 24.12.2022, после доработки 22.02.2023, принята к публикации 28.02.2023

Методом термодинамического моделирования исследовано поведение радионуклидов U, Pu, Eu при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха. При помощи программного комплекса TERRA проведен полный термодинамический анализ в интервалах температур от 300 до 3600 К с целью установления возможного состава газовой фазы. Установлено, что уран в диапазоне температур от 300 до 2000 К находится в виде конденсированных $\text{UO}_{2(\text{к})}$, $\text{UOCl}_{2(\text{к})}$, $\text{UOCl}_{(\text{к})}$, $\text{CaUO}_{4(\text{к})}$, при повышении температуры от 2000 до 3600 К в виде газообразных UCl_4 , UO_3 , UO_2 и виде ионизированных UO_3^+ , UO_2^+ . Плутоний при температуре от 300 до 1900 К находится в виде конденсированных $\text{PuCl}_{3(\text{к})}$, $\text{PuOCl}_{(\text{к})}$, $\text{Pu}_2\text{O}_{3(\text{к})}$, $\text{PuO}_{2(\text{к})}$, при увеличении температуры от 1900 до 3600 К в виде газообразных PuO_2 , PuO и виде ионизированного PuO^+ . Европий на участке температур от 300 до 2000 К находится в виде конденсированных $\text{EuCl}_{2(\text{к})}$, $\text{EuCl}_{3(\text{к})}$, $\text{EuOCl}_{(\text{к})}$, $\text{Eu}_2\text{O}_{3(\text{к})}$, $\text{EuO}_{(\text{к})}$ при повышении температуры от 2000 до 3600 К в виде газообразных EuO , Eu и виде ионизированного Eu^+ . Установлены основные реакции внутри отдельных фаз и между конденсированными и газовой фазами. Рассчитаны их константы равновесия.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, термические процессы, радионуклиды, атмосфера воздуха, радиоактивный графит, константы равновесия.

DOI: 10.31857/S0033831123030085, **EDN:** EOAUSU

ВВЕДЕНИЕ

Атомная энергетика является одним из основных источников выработки электроэнергии в мире. Всего в мире эксплуатируется 182 атомные электростанции общей электрической мощностью 411 ГВт. В России эксплуатируется 11 АЭС общей электрической мощностью 30 ГВт.

В России и странах мирового сообщества существует проблема обращения с облученным реакторным графитом активных зон уран-графитовых реакторов. При проектировании ядерных реакто-

ров не предусматривались технические решения по выводу из эксплуатации, а также отсутствовали безопасные технологии обращения с облученным реакторным графитом [1, 2]. На сегодняшний день объем облученного графита в мире составляют 260000 т (из них 60000 т находится в Российской Федерации) [3].

Одним из способов решения данной проблемы является высокотемпературная термическая обработка графита в различных средах. Под воздействием температуры часть радионуклидов переходит в газообразное состояние и выходит из системы [3].

Таблица 1. Состав исходной системы

Фаза	Фазовый состав	Содержание, мас%
Газовая (89.44%)	O ₂	21.42
	N ₂	78.57
Конденсированная (10.56%)	C	99.98
	U	1.15×10^{-2}
	Cl	1.89×10^{-3}
	Ca	2.70×10^{-4}
	Pu	7.27×10^{-5}
	Eu	1.15×10^{-6}

При переработке радиоактивного графита методом сжигания в атмосфере воздуха важно знать поведение радионуклидов, присутствующих в нем.

Данное исследование проводилось методом термодинамического моделирования, которое позволяет определять равновесный состав исследуемой системы и спрогнозировать результаты фазовых и химических превращений. Ранее было изучено поведение U, Pu, Eu при нагреве радиоактивного графита в атмосфере водяного пара методом термодинамического моделирования [4], что показало его эффективность.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Проведение натурных экспериментов при высоких температурах не всегда позволяет получить достоверные сведения в связи с их сложностью и ошибками измерений. Метод термодинамического моделирования успешно используется для исследования высокотемпературных систем [5–8]. Проводили полный термодинамический анализ всей системы в целом, который позволяет учесть абсолютно все процессы. В работе применяли программу TERRA, основанную на принципе максимума

энтропии в соответствии со вторым началом термодинамики для равновесных систем [5].

Термодинамическое моделирование проводили в атмосфере воздуха при давлении 0.1 МПа в температурном интервале от 300 до 3600 К с шагом 100 К. В расчетах учитывались только компоненты с концентрацией не менее 10^{-10} моль/кг.

Информация об исходном составе реакторного графита взята из работ [9, 10], исходный состав газовой фазы (воздух) взят из справочника [11]. Эти данные приведены в табл. 1. Предполагаемые формы существования радионуклидов в данной системе приведены в табл. 2. Возможные соединения радионуклидов U, Pu, Eu, присутствующих в равновесной системе взяты из баз данных по свойствам индивидуальных веществ ИВТАНТЕРМО и HSC. После завершения вычисления получали зависимость равновесного состава от температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределение урана по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в воздухе представлено на рис. 1. При повышении температур от 300 до 700 К (табл. 3) по реакции (1) конденсированный диоксид урана взаимодействует с конденсированным хлоридом кальция и переходит в конденсированный оксихлорид урана и конденсированный уранат кальция. В диапазоне температур от 300 до 800 К по реакции (2) конденсированный оксихлорид урана(IV) преобразуется в конденсированный оксихлорид урана(III) с образованием хлора. В интервале температур от 700 до 1000 К, конденсированный оксихлорид урана протекает в газообразный хлорид урана(IV) и конденсированный диоксид урана, реакция (3). На участке температур от 800 до 1400 К конденсированный ок-

Таблица 2. Предполагаемые формы существования радионуклидов

Радионуклид в графите	Тип соединения в равновесной системе
²³⁸ U, ²³⁶ U, ²³⁵ U	UC _(к) , UC _{2(к)} , U ₂ C _{3(к)} , UN _(к) , UN _{2(к)} , U ₂ N _{3(к)} , UH ₂ O _{4(к)} , UH ₄ O _{5(к)} , U _(г) , UO _(г) , UO _{2(к)} , UO _{2(г)} , UO _{3(к)} , UO _{3(г)} , U ₃ O _{8(к)} , U ₄ O _{9(к)} , UCl _{3(г)} , UCl _{4(г)} , UCl _{5(г)} , UCl _{3(к)} , UCl _{4(к)} , UCl _{5(к)} , UCl _{6(к)} , UOCl _(к) , UOCl _{2(к)} , UOCl _{3(к)} , UO ₂ Cl _(к) , UO ₂ Cl _{2(к)} , U ₂ O ₂ Cl _{5(к)} , U ₂ O ₄ Cl _{3(к)} , CaUO _{4(к)} , U ⁺ , UO ⁺ , UO ₂ ⁺ , UO ₂ ⁻ , UO ₃ ⁻
²³⁹ Pu, ²⁴⁰ Pu, ²⁴¹ Pu, ²⁴² Pu	PuC _(к) , PuN _(к) , PuOCl _(к) , Pu _(г) , PuO _(г) , PuO _{2(г)} , PuO _{2(к)} , Pu ₂ O _{3(к)} , PuC _{2(к)} , PuCl _{3(к)} , Pu ₂ C _{3(к)} , PuOCl _(к) , Pu _(г) ⁺ , PuO ⁺ , PuO ₂ ⁺
¹⁵⁰ Eu, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵² Eu, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁴ Eu, ¹⁵⁵ Eu	Eu _(г) , EuO _(к) , EuO _(г) , Eu ₂ O _{3(к)} , EuCl _{2(к)} , EuOCl _(к) , EuCl _{3(к)} , EuCl _(к) , Eu ⁺

Таблица 3. Основные реакции и соответствующие им константы равновесия

Номер реакции	Реакция	ΔT , К	a	b	Δa	Δb
1	$3\text{UO}_{2(\text{к})} + \text{CaCl}_{2(\text{к})} = 2\text{UOCl}_{(\text{к})} + \text{CaUO}_{4(\text{к})}$	300–700	9.13533	–17623	1.09308	477.698
2	$\text{UOCl}_{2(\text{к})} = \text{UOCl}_{(\text{к})} + \text{Cl}$	300–800	14.6828	–28428	0.29739	163.062
3	$2\text{UOCl}_{2(\text{к})} = \text{UCl}_4 + \text{UO}_{2(\text{к})}$	700–1000	25.054	–20819	3.65814	2880.67
4	$\text{UOCl}_{(\text{к})} + \text{CO}_2 = \text{UO}_{2(\text{к})} + \text{CO} + \text{Cl}$	800–1400	15.1182	–32089	0.01239	12.9388
5	$\text{UCl}_4 + 2\text{CO}_2 = \text{UO}_{2(\text{к})} + 4\text{Cl} + 2\text{CO}$	1100–1300	40.4246	–96956	0.06449	76.8496
6	$\text{UO}_{2(\text{к})} + \text{CO}_2 = \text{UO}_3 + \text{CO}$	1500–2000	21.4434	–64114	0.10343	178.394
7	$\text{UO}_{2(\text{к})} + \text{CaCl}_2 + 2\text{CO}_2 = \text{CaUO}_{4(\text{к})} + 2\text{Cl} + 2\text{CO}$	1600–1800	13.2948	–48503	0.02837	48.0607
8	$\text{UO}_{2(\text{к})} + \text{CO}_2 = \text{UO}_3^- + \text{CO} - e^-$	1800–2000	20.7042	–68238	0.25165	476.813
9	$\text{UO}_{2(\text{к})} = \text{UO}_2^+ + e^-$	1800–2000	19.5468	–7225	0.36354	688.817
10	$\text{UO}_{2(\text{к})} = \text{UO}_2$	1800–2000	19.004	–69274	0.04789	90.7453
11	$\text{UO}_3 = \text{UO}_3^- + e^-$	2000–3100	1.05712	–7488.8	0.10099	250.343
12	$\text{UO}_3 = \text{UO}_2 + \text{O}$	2000–3600	16.5822	–71102	0.02492	66.5033
13	$\text{UO}_2^+ = \text{UO}_2 - e^-$	2000–2200	2.38074	–7877.9	0.04626	96.92
14	$\text{UO}_2 + \text{CO}_2 = \text{UO}_3^- + \text{CO} - e^-$	2000–2200	4.51476	–4575.9	0.03088	64.7057
15	$\text{UO}_3 = \text{UO}_2^+ + \text{O} + e^-$	2200–3600	16.8397	–69236	0.2701	756.775
16	$\text{UO}_3^- = \text{UO}_2^+ + \text{O} + e^-$	3100–3600	24.0539	–88708	1.66822	5566.71
17	$\text{UO}_3 = \text{UO}_2 + \text{O} + e^-$	3100–3600	20.1977	–78550	0.83863	2798.44
18	$\text{PuCl}_{3(\text{к})} + \text{CO}_2 = \text{PuOCl}_{(\text{к})} + \text{CO} + 2\text{Cl}$	700–1300	33.1622	–67437	0.00877	8.23171
19	$2\text{PuOCl}_{(\text{к})} + \text{CO}_2 = \text{Pu}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 2\text{Cl} + \text{CO}$	1500–1800	26.6688	–82349	0.05005	82.0127
20	$\text{PuOCl}_{(\text{к})} + \text{CO}_2 = \text{PuO}_2 + \text{CO} + \text{Cl}$	1600–1900	32.6683	–105770	0.0978	170.093
21	$\text{Pu}_2\text{O}_{3(\text{к})} + \text{CO}_2 = 2\text{PuO}_2 + \text{CO}$	1800–2000	38.2121	–128325	0.09837	186.377
22	$\text{PuO}_{2(\text{к})} = \text{PuO}_2$	1900–2100	28.9804	17349.9	2.02939	4048.63
23	$\text{PuO}_2 = \text{PuO}^+ + \text{O} + e^-$	2000–3600	16.9583	–74148	0.2217	591.577
24	$\text{PuO}_2 = \text{PuO} + \text{O}$	2000–3600	16.1369	–72247	0.009	24.0191
25	$\text{EuCl}_{3(\text{к})} = \text{EuCl}_{2(\text{к})} + \text{Cl}$	300–800	17.57229	–27842.2	0.252047	138.1992
26	$\text{EuCl}_{2(\text{к})} + \text{CO}_2 = \text{EuOCl}_{(\text{к})} + \text{Cl} + \text{CO}$	1300–1600	–17.4212	–35999.4	0.276605	397.4906
27	$4\text{EuCl}_{2(\text{к})} + 6\text{CO}_2 = 2\text{Eu}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 8\text{Cl} + 6\text{CO}$	1600–1800	103.5502	–301347	0.154251	261.3181
28	$\text{EuCl}_{2(\text{к})} + \text{CO}_2 = \text{EuO}_{(\text{к})} + 2\text{Cl} + \text{CO}$	1600–1800	25.9643	–84986	0.05389	91.2959
29	$2\text{EuOCl}_{(\text{к})} + \text{CO}_2 = \text{Eu}_2\text{O}_{3(\text{к})} + 2\text{Cl} + \text{CO}$	1600–1800	30.415	–83309	0.00191	3.243
30	$\text{Eu}_2\text{O}_{3(\text{к})} = 2\text{EuO} + \text{O}$	1800–2100	52.4327	–206052	0.08046	156.126
31	$\text{EuO}_{(\text{к})} = \text{EuO}$	1800–2100	17.2322	–61591	0.01389	26.9535
32	$\text{EuO}_{(\text{к})} = \text{Eu}^+ + \text{O} + e^-$	1800–2000	32.3081	–121448	0.33742	639.317
33	$\text{EuO}_{(\text{к})} = \text{Eu} + \text{O}$	1800–2000	29.7068	–119526	0.03313	62.7665
34	$\text{Eu}^+ + \text{CO}_2 = \text{EuO} + \text{CO} - e^-$	2200–2700	3.62844	–4931.3	0.04676	113.718
35	$\text{Eu} + \text{CO}_2 = \text{EuO} + \text{CO}$	2000–2700	5.78855	–6482.9	0.01278	29.5949
36	$\text{EuO} = \text{Eu}^+ + \text{O} + e^-$	2700–3600	15.2943	–61823	0.55494	1726.13
37	$\text{EuO} = \text{Eu} + \text{O}$	2700–3400	11.9718	–56719	0.01194	36.1101
38	$\text{Eu} = \text{Eu}^+ + e^-$	3400–3600	9.84401	–27541	0.73014	2553.41

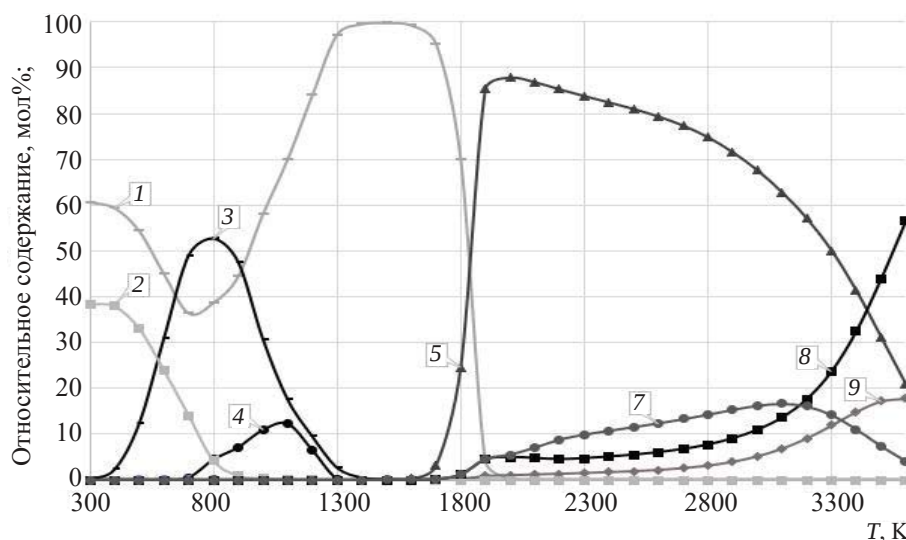


Рис. 1. Распределение урана по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в воздухе: 1 — $\text{UO}_2(\text{к})$, 2 — $\text{UOCl}_2(\text{к})$, 3 — $\text{UOCl}(\text{к})$, 4 — UCl_4 , 5 — UO_3 , 6 — $\text{CaUO}_4(\text{к})$, 7 — UO_3^- , 8 — UO_2^+ , 9 — UO_2 .

сидхлорид урана реагирует с диоксидом углерода с образованием конденсированного диоксида урана, монооксида углерода и хлора, реакция (4). В области температур от 1100 до 1300 К по реакции (5) газообразный хлорид урана (IV) вступает в взаимодействие с диоксидом углерода и образует конденсированный диоксид урана, хлор и монооксид углерода. В отрезке температур от 1500 до 2000 К конденсированный диоксид урана начинает действовать с диоксидом углерода и происходит образование газообразного оксида урана(VI) и монооксида углерода по реакции (6). При температуре от 1600 до 1800 К в соответствии с реакцией (7) наблюдается взаимодействие конденсированного диоксида урана с хлоридом кальция и диоксидом углерода, в результате чего возникают конденсированный уранат кальция, хлор и монооксид углерода. В диапазоне температур от 1800 до 2000 К по реакции (8) конденсированный диоксид урана начинает действовать с диоксидом углерода и переходит в ионизированный оксид урана(VI) с образованием монооксида углерода. В том же интервале температур конденсированный диоксид урана превращается в первом случае в ионизированный диоксид урана по реакции (9), во втором — в газообразный диоксид урана по реакции (10). В интервале температур от 2000 до 3100 К в соответствии с реакцией (11) газообразный оксид урана(VI) превращается в ионизированный оксид урана(VI). На участке температур от 2000 до 3600 К в соответствии с реакцией (12)

происходит термическая диссоциация газообразного оксида урана(VI). В области температур от 2000 до 2200 К по реакции (13) ионизированный диоксид урана превращается в газообразный диоксид урана. В том же отрезке температур газообразный диоксид урана реагирует с диоксидом углерода с образованием ионизированного оксида урана(VI) и монооксида углерода, реакция (14). При повышении температуры от 2200 до 3600 К в соответствии с реакцией (15) газообразный оксид урана(VI) обратимо разлагается на ионизированный диоксид урана и кислород. В диапазоне температур от 3100 до 3600 К протекает термическая диссоциация ионизированного оксида урана(VI), реакции (16) и (17).

Распределение плутония по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в воздухе представлено на рис. 2. При повышении температуры от 700 до 1300 К в соответствии с реакцией (18) наблюдается взаимодействие конденсированного хлорида плутония с диоксидом углерода, в результате чего на выходе образуются конденсированный оксихлорид плутония(III), монооксид углерода и газообразный хлор. В диапазонах температур от 1500 до 1800 и от 1600 до 1900 К конденсированный оксихлорид плутония(III) реагирует с диоксидом углерода и переходит в первом случае в конденсированный оксид плутония(III), монооксид углерода и газообразный хлор согласно реакции (19), во втором — в газообразный оксид плутония(IV), монооксид углерода и газообразный хлор, реакция (20). В

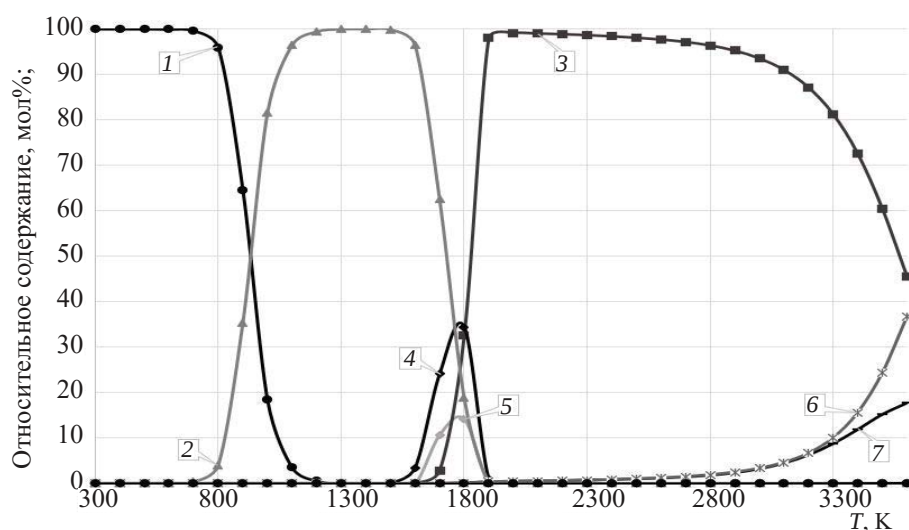


Рис. 2. Распределение плутония по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в воздухе: 1 – $\text{PuCl}_{3(\text{к})}$, 2 – $\text{PuOCl}_{(\text{к})}$, 3 – PuO_2 , 4 – $\text{Pu}_2\text{O}_{3(\text{к})}$, 5 – $\text{PuO}_{2(\text{к})}$, 6 – PuO^+ , 7 – PuO .

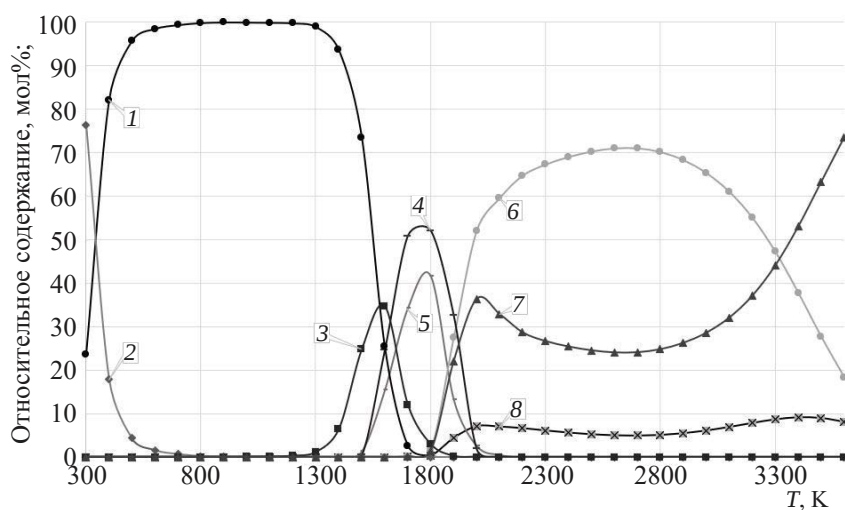


Рис. 3. Распределение европия по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в воздухе: 1 – $\text{EuCl}_{2(\text{к})}$, 2 – $\text{EuCl}_{3(\text{к})}$, 3 – $\text{EuOCl}_{(\text{к})}$, 4 – $\text{Eu}_2\text{O}_{3(\text{к})}$, 5 – $\text{EuO}_{(\text{к})}$, 6 – EuO , 7 – Eu^+ , 8 – Eu .

интервале температур от 1800 до 2000 К на основании реакции (21) конденсированный оксид плутония(III) начинает реагировать с диоксидом углерода с образованием конденсированного оксида плутония(IV) и монооксида углерода. В области температур от 1900 до 2100 К по реакции (22) конденсированный оксид плутония(IV) превращается в газообразный оксид плутония(IV). На участке температур от 2000 до 3600 К наблюдается термическая диссоциация газообразного оксида плутония(IV), реакции (23) и (24).

Распределение европия по равновесным фазам при нагревании радиоактивного графита в воздухе

представлено на рис. 3. В интервале температур от 300 до 800 К в соответствии с реакцией (25) происходит термическое разложение конденсированного хлорида европия(III) с образованием конденсированного хлорида европия(II) и газообразного хлора. На участке температур от 1300 до 1600 К происходит взаимодействие конденсированного хлорида европия(II) с диоксидом углерода с образованием конденсированного оксихлорида европия(III), газообразного хлора и монооксида углерода по реакции (26). При температуре от 1600 до 1800 К по реакции (27) конденсированный хлорид европия(II) взаимодействует с диоксидом углерода, в результа-

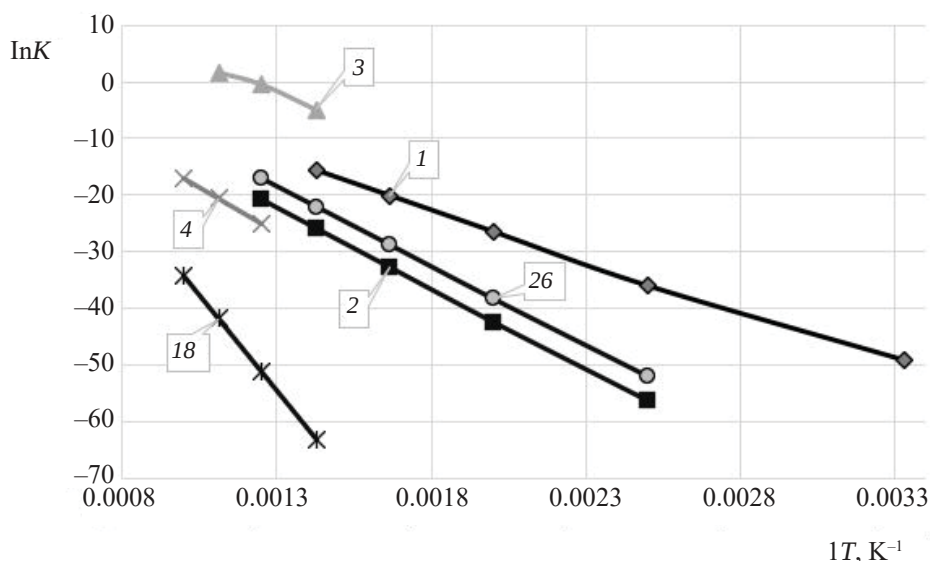


Рис. 4. Зависимость константы равновесия реакций от $1/T$ в интервале температур 300–1000 К. Цифрами обозначены номера реакций; то же на рис. 5, 6.

те чего образуются конденсированный оксид европия(III), газообразный хлор и монооксид углерода. В том же интервале температур конденсированный хлорид европия(II) реагирует с диоксидом углерода с образованием конденсированного оксида европия(II), газообразного хлора и монооксида углерода, реакция (28). В том же диапазоне температур в соответствии с реакцией (29) конденсированный оксихлорид европия(III) взаимодействует с диоксидом углерода и переходит в конденсированный оксид европия(III), газообразный хлор и монооксид углерода. На участке температур от 1800 до 2100 К по реакции (30) конденсированный оксид европия(III) превращается в газообразный оксид европия(II) с образованием кислорода. При температуре от 1800 до 2100 К в соответствии с реакцией (31) конденсированный оксид европия(II) превращается в газообразный оксид европия(II). В диапазоне температур от 1800 до 2000 К происходит термическая диссоциация конденсированного оксида европия(II), реакции (32) и (33). В интервале температур от 2200 до 2700 К ионизированный европий взаимодействует с диоксидом углерода, в результате чего образуются газообразный оксид европия(II) и монооксид углерода. В области температур от 2000 до 2700 К в соответствии с реакциями (34) и (35) наблюдается взаимодействие газообразного европия с диоксидом углерода с образованием оксида европия(II) и монооксида углерода. На участке температур от 2700 до 3600 К согласно реакциям

(36) и (37) протекает термическая диссоциация газообразного оксида европия(II). В диапазоне температур от 3400 до 3600 К газообразный европий частично переходит в ионизированный европий в соответствии с реакцией (38).

По результатам термодинамического моделирования, были определены основные реакции и их константы равновесия (табл. 3). Константы равновесия представлены аналитическими уравнениями вида:

$$\ln K_i = A_i + \frac{B_i}{T}$$

Зависимость константы равновесия реакций от $1/T$ приведены на рис. 4–6. В интервале температур 300–1000 К с увеличением температуры константы равновесия реакций увеличиваются, данное изменение показано на рис. 4 для реакций (1)–(4), (18), (26).

В диапазоне температур 1000–2200 К с увеличением температуры константы равновесия реакций увеличиваются, данное изменение показано на рис. 5 для реакций (4)–(10), (12), (18), (19), (22), (24), (25), (27)–(34). Также на данном участке с увеличением температуры константы равновесия реакций уменьшается, наблюдается это в реакции (23); константы равновесия не меняются в реакциях (11), (13), (14), (36).

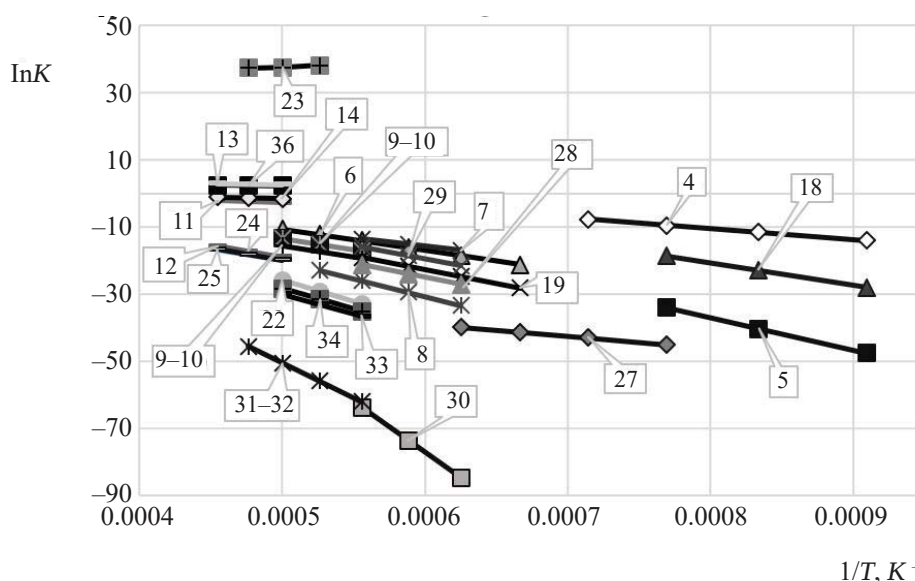


Рис. 5. Зависимость константы равновесия реакций от $1/T$ при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха при $T = 1000\text{--}2200$ К.

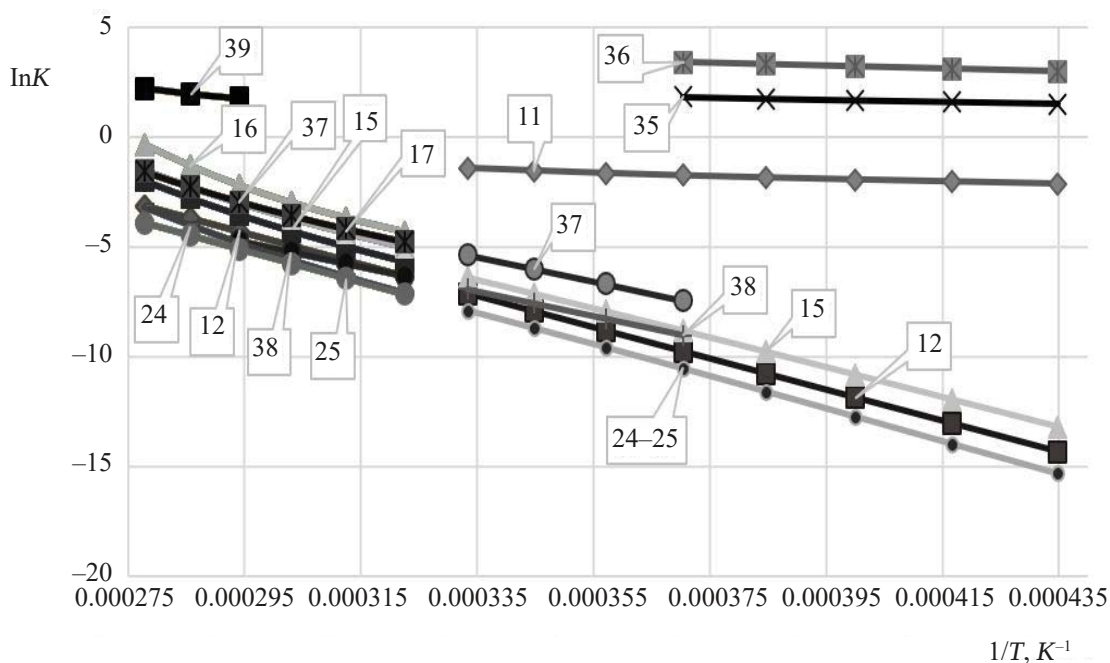


Рис. 6. Зависимость константы равновесия реакций от $1/T$ при нагревании радиоактивного графита в атмосфере воздуха при $T = 2200\text{--}3600$ К.

В области температур 2200–3600 К с увеличением температуры константы равновесия реакций увеличиваются, данное изменение показано на рис. 6 для реакций (11), (12), (15)–(17), (24), (25), (35)–(39).

Изменение реакционной среды (пар или воздух) ведет к изменению химических реакций, возникающих в процессе переработки реакторного графита.

В системе радиоактивный графит–водяной пар протекало 15 реакций с участием урана, три реакции с участием плутония, восемь реакций с участием европия [4, 12]. В системе радиоактивный графит–воздух протекало 17 реакций с участием урана, семь реакций с участием плутония, 14 реакций с участием европия. В различных атмосферах для урана протекает реакция (6), при этом температура начала

протекания реакции на 173 К ниже и реакция (10) протекает на 127 К выше для системы радиоактивный графит–воздух. В различных атмосферах для плутония протекает реакция (22), при этом температура начала протекания реакции на 227 К выше и реакция (24) протекает на 27 К выше для системы радиоактивный графит–воздух. В различных атмосферах для европия протекает реакция (31), при этом температура начала протекания реакции на 227 К выше и реакция (35) протекает на 27 К выше для системы радиоактивный графит–воздух. Данные сведения необходимы для разработки установок по переработке радиоактивного графита.

Термодинамическое моделирование показало, что уран, плутоний и европий, находящиеся в радиоактивном графите в виде примесей, при нагреве в атмосфере воздуха при достижении определенных температур переходят в газовую фазу. Это связано с взаимодействием графита и оксидной конденсированной фазы с кислородом воздуха в исследованном диапазоне температур.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена по плану НИР МЧС России (приказ МЧС России от 21.12.2021 № 893).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Блинова И.В., Соколова И.Д. // Атом. техника за рубежом. 2012. № 6. С. 3–14.
2. Цыганов А.А., Хвостов В.И., Комаров Е.А., Котлярский С.Г., Павлюк А.О., Шаманин И.В., Нестеров В.Н. // Изв. Томского политехн. ун-та. 2007. Т. 310, № 2. С. 94–98.
3. Скачек М.А. Радиоактивные компоненты АЭС: обращение, переработка, локализация: учеб. пособие для вузов. М.: МЭИ, 2014.
4. Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 5. С. 445–448.
5. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013. 96 с.
6. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
7. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П., Барбин Н.М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействия с участием ионных расплавов. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ, 2002. 166 с.
8. Барбин Н.М., Тикина И.В., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. Термические свойства расплавов. Москва: Инфра-Инженерия, 2022. 276 с.
9. Роменков А.А., Туктаров М.А., Карлина О.К., Павлова Г.Ю., Юрченко А.Ю., Апаркин Ф.М., Горелов К.А., Барбин Н.М. // Годовой отчет НИКИЭТ-2010: Сб. статей. М.: НИКИЭТ, 2010. С. 150.
10. Шидловский В.В., Роменков А.А., Хаттарова Е.А., Гуськов А.В., Мартыанов А.В. // Годовой отчет НИКИЭТ-2010: Сб. статей. М.: НИКИЭТ, 2010. С. 178.
11. Перельман В.П. Краткий справочник химика / Под ред. В.В. Некрасова. М.: ГНТИ химической литературы, 1957. 530 с.
12. Кобелев А.М. Комбинированный способ переработки реакторного графита в водяном паре и оксидно-солевых расплавах: дис. ... к.т.н. Екатеринбург: Уральский федеральный ун-т им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2021. 264 с.

ВЫДЕЛЕНИЕ РАДИОНУКЛИДОВ РЗЭ И ТПЭ ИЗ ОБЛУЧЕННЫХ МИШЕНЕЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНТЕРКАЛЯТОРОВ – ИОНОВ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. О. В. Харитонов^а, Л. А. Фирсова^{а, *}, Е. А. Козлитин^а

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

Поступила в редакцию 12.12.2022, после доработки 02.02.2023, принята к публикации 07.02.2023

Предложен хроматографический метод разделения макрокonzентраций облученных мишеней и микроkonzентраций продуктов облучения мишеней с использованием интеркаляторов – ионов цветных металлов, в качестве которых могут выступать ионы Zn^{2+} или Cd^{2+} . Принцип действия интеркаляторов основан на изменении селективности ионного обмена ионов разновалентных элементов при введении в элюенты буферных добавок. Интеркаляторы при определенном составе элюента вклиниваются между зонами макрокомпонента и целевого микрокомпонента, обеспечивая его полное выделение и высокую чистоту. Обобщается и анализируется практическое применение данного метода при выделении ^{153}Gd из облученных европиевых мишеней, ^{163}Ho из облученных мишеней эрбия, ^{249}Bk , ^{249}Cf из облученных мишеней ^{244}Cm . Разделение и выделение указанных радионуклидов проводили с помощью элюентов на основе этилендиаминтетра- и диэтилентриаминпентаацетата с добавками лимонной кислоты.

Ключевые слова: вытеснительная комплексообразовательная хроматография, сульфокатионит, редкоземельные и трансплутониевые элементы, разделение, выделение, интеркалятор, изменение селективности

DOI: 10.31857/S0033831123030097, **EDN:** EOBSSS

ВВЕДЕНИЕ

При облучении мишеней трансплутониевых и редкоземельных элементов (ТПЭ и РЗЭ) дочерние радионуклиды, образующиеся в аналитических количествах, необходимо выделять препаративно с высокой химической и радионуклидной чистотой. Искусственные радионуклиды используются в различных областях медицины, промышленности и науки. Например, они используются при неразрушающем контроле материалов, в приборах технологического контроля, в активационном анализе, радиационной онкологии, радиоиммунотерапии и т.д. [1–4].

Для переработки облученных мишеней ТПЭ и РЗЭ применяются методы цементации, экстракции,

экстракционной, ионообменной элютивной хроматографии и др. [5–9]. При этом приходится решать ряд сложных задач. Наряду с разделением близких по свойствам элементов требуется также очистка их от сопутствующих примесей и реагентов. Поэтому для выделения целевых микрокомпонентов из облученных мишеней обычно используют многостадийные процессы. Все эти методы предназначены, в основном, для переработки мишеней массой от единиц до нескольких сотен миллиграммов.

Метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ) в классическом варианте используется обычно для разделения значительных количеств РЗЭ и ТПЭ от сотен миллиграмм до килограммов [10, 11]. При этом микрокомпонент, ко-

торый не образует на колонке собственной полосы, вымывается на переднем или заднем фронте зоны макрокомпонента. Данный метод ВКХ можно усовершенствовать путем введения в исходную смесь двухвалентного цветного металла-интеркалятора, который при определенном составе элюента занимает промежуточное положение между зонами макрокомпонента и целевого микрокомпонента, обеспечивая его полное выделение и высокую чистоту [12–14]. С использованием данного метода было проведено выделение америция, самария из смеси РЗЭ и ТПЭ, а также разделение таких пар элементов, как Nd–Pr, Am–Eu, Pm–Sm и др.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Принцип действия интеркаляторов основан на изменении селективности ионного обмена ионов разновалентных элементов при изменении условий элюирования [14–17].

Коэффициент разделения интеркалятора – двухвалентного цветного металла (М) – и трехвалентных РЗЭ–ТПЭ (Ln) в ВКХ записывается в следующем виде:

$$\alpha_{Ln-M} = \frac{P_M}{P_{Ln}} \cdot \frac{K_{Ln-D}}{K_{M-D}} \cdot \frac{Q}{\tilde{D}_p}, \quad (1)$$

где K_{Ln-D} , K_{M-D} – константы ионного обмена ионов ТПЭ–РЗЭ и ионов интеркалятора с ионом-вытеснителем; Q – объемная емкость сорбента, г-экв/л; $\tilde{D}_p$ – концентрация вытеснителя, моль/л; P_{Ln} , P_M – функции закомплексованности ТПЭ–РЗЭ и интеркалятора соответственно, определяемые следующим образом:

$$P_{Ln} = \frac{[Ln] + [LnA] + [LnHA]}{[Ln]}, \quad (2)$$

$$P_M = \frac{[M] + [MA] + [MHA] + [MH_2A] + 2[M_2A]}{[M]}, \quad (3)$$

где $[Ln]$, $[M]$ – концентрации свободных ионов Ln^{3+} , M^{2+} , соответственно, моль/л; $[LnA]$, $[LnHA]$, $[MA]$, $[MHA]$, $[MH_2A]$, $[M_2A]$ – концентрации комплексов, образуемых трех- и двухвалентными ионами в растворе.

Поскольку в ВКХ двухвалентные ионы (М) обычно являются удерживающими для трехва-

лентных (Ln), т.е. трехвалентные ионы обладают большим сродством к смоле $\alpha_{Ln-M} > 1$, то для того, чтобы ион М стал интеркалятором, необходимо подобрать такие условия: $\alpha_{Ln_1-M} < 1$, а $\alpha_{Ln_2-M} > 1$. Из анализа уравнения (1) следует, что основные факторы, определяющие изменение селективности разновалентных элементов, следующие.

1. Увеличение концентрации вытеснителя при разделении разновалентных ионов, приводящее к возрастанию сродства к катиониту иона меньшего заряда и наоборот.

2. Изменение констант ионного обмена, которые зависят от степени сшивки катионита, емкости, набухания и даже от изомерного состава сшивающего агента, а для одного и того же сорбента или элюента от вытеснителя (Na^+ , K^+ , NH_4^+ и др.)

3. Различие в комплексобразовании, зависящее от природы элемента и других факторов, в том числе от температуры процесса.

Кроме того, для ДТПА и ЭДТА ступенчатые константы протонирования двухвалентных цветных металлов на 2–3 порядка превышают аналогичные константы ТПЭ и РЗЭ [18–20].

Следовательно, повышение pH элюатов за счет введения в элюент буферных добавок, таких как, например, цитраты или ацетаты, также приводит к уменьшению коэффициентов разделения и возрастанию сродства к смоле ионов меньшего заряда.

Оптимальными условиями для разделения, т.е. когда интеркалятор занимает промежуточное положение между разделяемыми элементами, будут такие, когда коэффициенты разделения интеркалятора с каждым из разделяемых элементов близки друг к другу, т.е. выполняется соотношение (4):

$$\alpha_{M-Ln_1} = \alpha_{Ln_2-M} = \sqrt{\alpha_{Ln_2-Ln_1}}, \quad (4)$$

где α_{M-Ln_1} – коэффициент разделения интеркалятора М с микрокомпонентом Ln_1 ;

причем $\alpha_{M-Ln_1} = 1/\alpha_{Ln_1-M}$ – коэффициент разделения макрокомпонента Ln_2 с интеркалятором М; α_{Ln_2-M} – коэффициент разделения макрокомпонента Ln_2 и микрокомпонента Ln_1 .

Механизм действия интеркалятора иллюстрируется данными, приведенными на рис. 1. С увеличением количества вводимого интеркалятора в систему от позиции 1 к позиции 6 интеркалятор, находясь

между микро- и макрокомпонентом, раздвигает их зоны все дальше и дальше друг от друга.

Для примера использовались следующие коэффициенты разделения:

$$\begin{aligned}\alpha_{Ln_2-Ln_1} &= 1.7 \\ \alpha_{M-Ln_1} &= 1.3 \\ \alpha_{Ln_2-M} &= 1.308.\end{aligned}$$

Расчет проведен для мишени постоянной массы, т.е. для одного и того же количества микро- и макрокомпонента, занимающего на колонне длину, соответствующую 100 теоретическим тарелкам, и каждая позиция отличается лишь количеством вводимого интеркалятора (1 – количество интеркалятора занимает на колонне длину, соответствующую 10 теоретическим тарелкам, 2 – 20, 3 – 40, 4 – 60, 5 – 80, 6 – 100 теоретическим тарелкам).

Для простоты рассмотрения распределение концентраций используется в безразмерном виде (формулы (5), (6), (8)) и не рассматриваются зоны смешивания микрокомпонента с удерживающим ионом и макрокомпонента с вытеснителем.

Распределение концентраций макрокомпонентов описывается уравнениями Тремийона [21]:

$$\frac{C_M}{C_{M_0}} = \frac{1}{1 + \alpha_{Ln_2-M}^n}, \quad (5)$$

$$\frac{C_{Ln}}{C_{Ln_0}} = \frac{\alpha_{Ln_2-M}^n}{1 + \alpha_{Ln_2-M}^n}, \quad (6)$$

где n – номер тарелки, причем отсчет ведется от середины зоны перекрывания.

Если принять за N_0 число теоретических тарелок, соответствующих суммарной длине полосы разделяемых компонентов L , а за n_0 – номер тарелки, соответствующей головной части, например, первого компонента к концу разделения, то количество компонента к концу разделения будет распределено на N_0 тарелках:

$$x_{Ln_1} = \frac{1}{N_0} \int_{n_0}^{n_0+N_0} \frac{dn}{1 + \alpha_{M-Ln_1}^n}. \quad (7)$$

Решив интеграл Тремийона (7), можно рассчитать n_0 и пропорцию макрокомпонентов в головной и хвостовой части полосы. Далее можно принять пропорцию в головной части за начальное распре-

деление, т.е. $n_0 = 0$. В этом случае номер тарелки будет равен числу тарелок $n = N$.

Тогда распределение микрокомпонента запишется в следующем виде:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A}{A_0} = \frac{I}{I_0} = \frac{1}{\alpha_{M-Ln}^n}, \quad (8)$$

и может быть выражено в единицах концентрации (C), активности (A) или скорости счета на радиометрических приборах (I) [22].

При выбранных условиях проведения процесса и оптимальном составе элюента общее количество интеркалятора определяется в зависимости от требований по чистоте, предъявляемых к выделяемому препарату микрокомпонента.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения экспериментов

Смеси элементов разделяли с помощью хроматографической установки, состоящей из одной или нескольких колонн с кожухом и различной последовательно уменьшающейся площадью поперечного сечения, соединенных последовательно, при температуре в диапазоне 70–80°C. Температуру поддерживали жидкостным термоциркулятором.

Колонны загружали слоем набухшего катионита, предварительно переведенного в удерживающую ионную форму с использованием растворов 0.25 моль/л соответствующих нитратов металлов.

Исходную смесь адсорбировали при комнатной температуре на первой колонне путем пропускания раствора, содержащего подлежащие разделению элементы, через слой смолы. Добавку интеркалятора вводили либо в смесь перед сорбцией, либо путем добавления ее в начальные порции элюента, либо использовали часть сорбента в форме интеркалятора. Затем колонку промывали дистиллированной водой и разбавленным раствором удерживающего иона для удаления ионов H^+ . После этого колонну повторно промывали дистиллированной водой, включали термоциркулятор и при заданной температуре начинали элюирование по первой колонне. Подачу элюента осуществляли с помощью перистальтического насоса. Подключение последующих колонн проводили, когда передний фронт

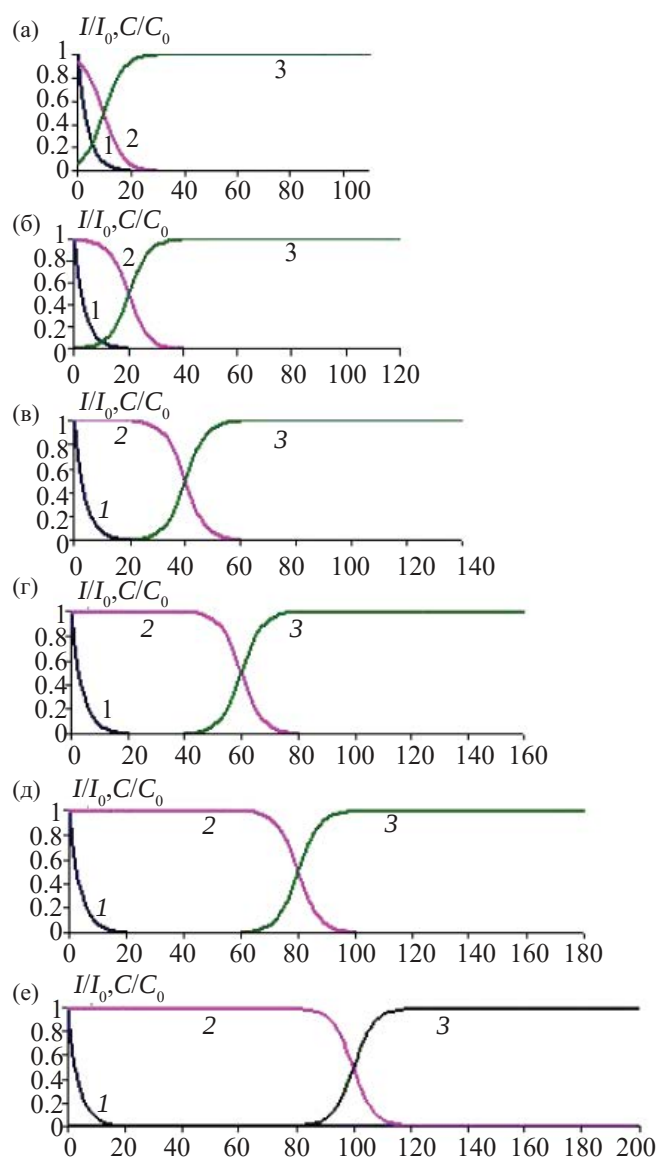


Рис. 1. Модель разделения элементов, находящихся в микро- (элемент 1) и макроколичествах (элемент 3) в зависимости от количества вводимого интеркалятора (2), где I/I_0 – отношение скорости счета микрокомпонента к его максимальной скорости счета; C/C_0 – отношение концентрации макрокомпонента к его максимальной концентрации; N – число тарелок; (а) – количество интеркалятора занимает на колонне длину, соответствующую 10 теоретическим тарелкам, (б) – 20, (в) – 40, (г) – 60, (д) – 80, (е) – 100 теоретическим тарелкам.

разделяемых элементов достигал низа рабочей колонны. При переходе переднего фронта разделяемых элементов на следующую колонну осуществляли изменение объемной скорости элюирования, сохраняя общую скорость потока элюирования на уровне 4 мл/мин с 1 см² поперечного сечения ра-

бочей колонны. При этом объемная скорость элюирования (мл/мин), зависящая от сечения колонны, уменьшалась при переходе на колонну меньшего сечения, а линейная скорость движения переднего фронта разделяемых элементов (см/ч) оставалась постоянной по каждой колонне.

Растворы элюентов диэтилтриаминпентауксусной (ДТПА) или этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) кислот нейтрализовали щелочью (NaOH) или аммиаком (NH₄OH) до значений pH в диапазоне 6.2–7.5. Кроме того, в качестве буферной добавки использовали лимонную кислоту (H₃Cit).

Образующийся фильтрат после последней колонки собирали по фракциям и анализировали.

В данной работе использовался сульфокатионит КУ-2×8М с размером зерна 115 мкм, для разделения Cf–Bk–Cm использовали катионит КУ-2×8 с зернением 160–250 мкм.

Очистку полученного индикаторного компонента от примесей удерживающего иона, интеркалятора, вытесняющего иона и комплексообразователя проводили путем сорбции фракции индикаторного компонента на небольшой колонне, загруженной слоем сульфокатионита в форме удерживающего иона, с последующей десорбцией примесей цветных и щелочных металлов раствором 1–2 моль/л HNO₃. После этого фракцию индикаторного компонента десорбировали из колонки в 3–4 моль/л HNO₃.

Методика выполнения анализов

Концентрацию эрбия определяли спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра UNICO RS 1100 (США).

Значения pH измеряли с помощью pH-метра-ионметра «Экотест-120» с точностью ±0.01 единицы pH.

Измерения β- и γ-активности (²⁴⁹Bk, ¹⁵³Gd, ^{152,154}Eu, ²⁴⁹Cf) проводили с помощью многоцелевого спектрометра СКС-50 М. Гамма-канал был оснащен сцинтилляционным детектором CsI, энергетическое разрешение 8 кэВ, эффективность обнаружения 0.08 отсчетов на квант, погрешность измерения не более 10%. Геометрия измерения представляла собой стеклянный стакан диаметром 60 мм и высотой 20 мм (Green Star Technologies, Москва).

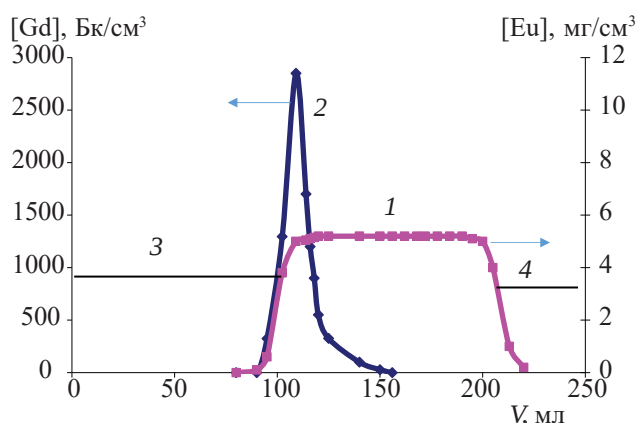


Рис. 2. Разделение 500 мг европия (1) и микроколичеств ^{153}Gd (2) методом ВКХ с помощью 0.0514 моль/л (15 г/л) ЭДТА, pH 7.5; 3 – Ni, 4 – Na.

Бета-канал был оснащен сцинтилляционным детектором BDEB-70, диапазон энергий 50–3500 кэВ, энергетическое разрешение 15 кэВ, погрешность измерения не более 10%. Геометрия измерения представляла собой чашку из нержавеющей стали диаметром 50 и высотой 3 мм.

Измерения α -активности (^{244}Cm) проводили с помощью жидкостного сцинтилляционного спектрометра SKS-07P_B11 (Green Star Instruments, Москва), оснащенного детектором UBDT-003 № 05/095, диапазон энергий 4.5×10^3 – 7.6×10^3 кэВ для альфа-канала, 50– 3.5×10^3 кэВ для бета-канала, геометрия измерения – пластиковый флакон диаметром 26 и высотой 60 мм, сцинтилляционный коктель Optiphasе Hisafe.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выделение ^{153}Gd из облученных европиевых мишеней

Разделение гадолиния и европия проводили на хроматографической установке, изготовленной из нержавеющей стали и состоящей из шести колонн: первая колонна высотой 20 см и сечением 1 см², пять последующих колонн высотой 1 м и сечением 1.0, 0.5, 0.28, 0.13 и 0.07 см². Использовали сульфокатионит в никелевой форме, температура 80°C. Скорость движения полосы РЗЭ по колонке составляла 10–20 см/ч.

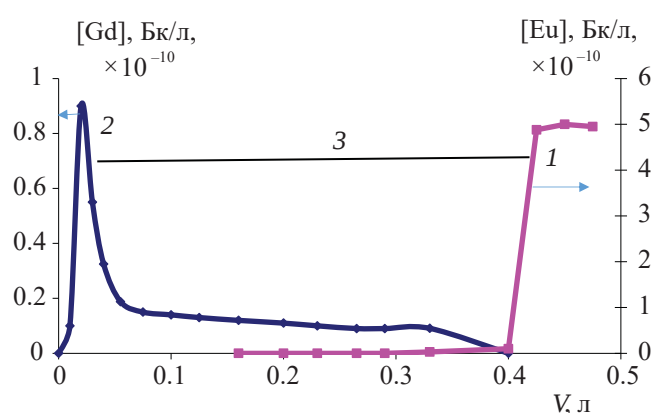


Рис. 3. Разделение $^{152,154}\text{Eu}$ (1) и микроколичеств ^{153}Gd (2) в присутствии интеркалятора Cd (3), элюент 0.0514 моль/л (15 г/л) ЭДТА + 0.0152 моль/л (3.2 г/л) H_3Cit , pH 7.4.

Первую колонну переводили в форму интеркалятора – кадмия. Сорбцию гадолиния и европия проводили из азотнокислых растворов на второй колонне.

В работе использовали элюент, содержащий 15 г/л (0.0514 моль/л) ЭДТА и 3.2 г/л (0.0152 моль/л) цитрата натрия, pH 7.4.

На рис. 2 показана выходная кривая, полученная в результате разделения искусственной смеси, содержащей 500 мг европия, меченного ^{152}Eu , и микроколичеств ^{153}Gd , классическим методом ВКХ без использования интеркалятора. В данном случае гадолиний вымывается на передней границе зоны европия и не происходит разделения гадолиния и европия.

Рис. 3 иллюстрирует выделение ^{153}Gd из облученной мишени, содержащей 19 мг природного европия. При облучении природного европия, кроме ^{153}Gd , в мишени образуются радионуклиды европия-152, -154, -155, -156. Для разделения этой смеси использовали модифицированную методику ВКХ с выбранным составом элюента и в присутствии интеркалятора Cd^{2+} . Гадолиний был почти полностью отделен от зоны европия зоной, занятой кадмием.

Для последующей сорбционной очистки РЗЭ от кадмия, никеля и натрия подкисленные до 0.1–0.3 моль/л по азотной кислоте фракции РЗЭ пропускали через первую колонну, содержащую катионит в никелевой форме. Ионы кадмия, никеля и натрия десорбировали раствором 2 моль/л HNO_3 при тем-

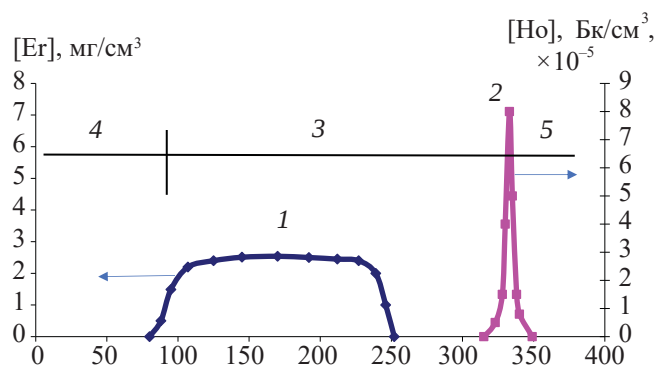


Рис. 4. Разделение Er (1) и микроколичеств ^{163}Ho (2) в присутствии интеркалятора Zn (3), элюент 0.04 моль/л ЭДТА + 0.0052 моль/л H_3Cit , pH 6.2; 4 – Cu, 5 – NH_4^+ .

пературе 80°C в 7–10 колоночных объемах (к.о.). РЗЭ вымывали в 3–5 к.о. раствором 3 моль/л HNO_3 . Был получен гадолиний, содержащий менее 0.2 мг европия.

Выделение ^{163}Ho из облученной эрбиевой мишени

Разделение проводили на установке, состоящей из четырех стеклянных колонн: первой сорбционной колонны высотой 40 см и сечением 1 см^2 и трех разделительных колонн высотой 80 см и сечением 0.8, 0.5 и 0.25 см^2 . В качестве элюента использовали раствор, содержащий 0.04 моль/л ЭДТА и 0.0052 моль/л цитрата натрия, pH 6.8. В качестве интеркалятора использовали цинк, который вводили в систему вместе с исходным сорбционным раствором. Разделение проводили на сульфокатионите в медной форме при температуре 80°C .

Результаты разделения приведены на рис. 4. Микроколичества гольмия полностью отделились от макромишени эрбия зоной цинка.

Очистку фракций РЗЭ от интеркалятора и удерживающего иона проводили на сорбционной колонне. Фракции РЗЭ пропускали через колонну, содержащую катионит в медной форме, затем раствором 2 моль/л HNO_3 при температуре 80°C ионы цинка, меди и натрия десорбировались в 7–10 к.о., РЗЭ вымывались в 3–5 к.о. раствором 3 моль/л HNO_3 . В результате очистки была получена фракция гольмия, содержащая менее 0.1 мг эрбия.

Разделение смеси ^{249}Cf , ^{249}Bk и ^{244}Cm

Смесь изотопов ^{249}Cf (15.2 мкг), ^{249}Bk (8.8 мкг) и ^{244}Cm (2.1 мг), используемая для разделения, была получена в результате облучения мишени кюрия в реакторе. Для разделения была использована колонка высотой 60 см и сечением 0.2 см^2 , заполненная катионитом КУ-2 $\times$ 8 зернением 160–250 мкм в никелевой форме. Интеркалятор – цинк. Температура процесса 70°C . Для разделения данной смеси использовали три элюента, состав и назначение которых представлен в табл. 1.

Результаты разделения представлены на рис. 5. Были получены: (1) фракция ^{249}Cf (15.15 мкг) с коэффициентом очистки от берклия 100, кюрия во фракции обнаружено не было; (2) фракция ^{249}Bk (6.7 мкг) с коэффициентом очистки по кюрию 10^5 – 10^6 и коэффициентом очистки по калифорнию 2×10^3 ; (3) фракция ^{244}Cm (2.1 мг), в которой не было обнаружено калифорния.

Как видно из представленного рисунка, калифорний, берклий и кюрий вымылись отдельными зонами и не имеют зон смешивания друг с другом, о чём свидетельствуют полученные величины коэффициентов очистки. Имеются зоны смешивания с цинком. Но цинк легко отделяется от ТПЭ упомянутым выше способом.

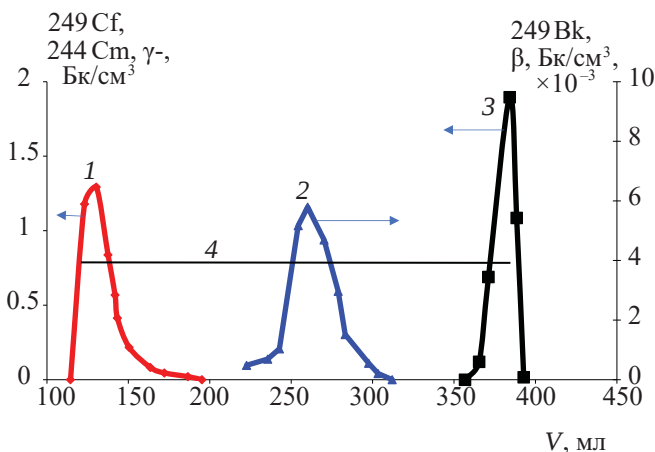


Рис. 5. Разделение ^{249}Cf (1), ^{249}Bk (2) и ^{244}Cm (3) на одной колонке при температуре 70°C с помощью различных элюентов: вначале 0.0254 моль/л ДТПА + 0.25 моль/л $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, pH 2.3; затем 0.0254 моль/л (10 г/л) ДТПА, pH 6.9; затем 0.0254 моль/л (10 г/л) ДТПА + 0.01 моль/л (2 г/л) лимонной кислоты, pH 7.0; ион-интеркалятор – Zn^{2+} (4).

Табл. 1. Элюенты, используемые для разделения калифорния, берклия, кюрия

№	Состав элюента	Назначение элюента
1	0.0254 моль/л ДТПА + 0.25 моль/л $Zn(NO_3)_2$, pH 2.3	Введение интеркалятора в систему
2	0.0254 моль/л ДТПА, pH 6.9	Вымывание калифорния
3	0.0254 моль/л ДТПА + 0.01 моль/л Cit, pH 7	Разделение берклия и кюрия

В данной работе было опробовано 3 способа введения интеркалятора в хроматографическую систему: добавление в исходную смесь или в состав элюента, а также использование сорбента в форме иона-интеркалятора. В случае небольших коэффициентов разделения $\alpha_{Ln2-Ln1} < 1.5$ предпочтительнее вводить интеркалятор в систему с помощью использования сорбента в форме иона-интеркалятора. Если для разделяемых элементов $\alpha_{Ln2-Ln1} > 1.5$, то возможно добавление иона-интеркалятора в сорбируемую смесь или в первые порции элюента. Кроме того, добавление интеркалятора в состав элюента целесообразно при использовании нескольких элюентов для разделения многокомпонентных смесей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, классический метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии, применяемый обычно для разделения макроколичеств элементов, использованный в условиях введения в систему интеркалятора, позволяет выделять микроколичества ТПЭ и РЗЭ из облученных мишеней. Условия, при которых интеркалятор занимает требуемое положение, подбираются предложенным расчетным методом. При этом устраняется основной недостаток вытеснительной хроматографии – наличие зон перекрывания разделяемых элементов. Это особенно важно при необходимости получить высокий выход особо чистого препарата, находящегося в микроконцентрациях по отношению к макроколичествам материала облученной мишени.

С применением данного метода было проведено выделение микроколичеств ^{153}Gd из облученной европиевой мишени с использованием сорбента в форме интеркалятора – кадмия – с помощью элюента, содержащего 15 г/л (0.0514 моль/л) ЭДТА и 3.2 г/л (0.0152 моль/л) цитрата натрия, pH 7.4.

Выделение ^{163}Ho из облученной эрбиевой мишени было проведено при введении интеркалятора – цинка – в исходную смесь. Был использован элюент 11.7 г/л (0.04 моль/л) ЭДТА и 1.1 г/л (0.0052 моль/л) цитрата натрия, pH 6.8.

При использовании в качестве интеркалятора цинка, вводимого в систему с первыми порциями элюента, на одной колонке осуществлено одностадийное разделение тройной смеси ^{249}Cf , ^{249}Bk и ^{244}Cm с использованием градиентного элюирования элюентом на основе ДТПА.

На основании предложенного математического аппарата в принципе можно найти условия и разделить с использованием хроматографического метода с разделяющим ионом любую пару РЗЭ или ТПЭ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements / Eds L.R. Morss, N. Edelstein, J. Fuger, J.J. Katz. Switzerland: Springer Nature, 2011. 4th ed. Vol. 2.
2. Suli L.M., Ibrahim W.H.W., Aziz B.A., Deraman M.R., Ismail N.A. // Chem. Eng. Res. Bull. 2017. Vol. 19. P. 20.
3. Eliseev S., Blaum K., Block M., Chenmarev S., Dorrrer H., Düllmann Ch.E., Enss C., Filianin P.E., Gastaldo L., Goncharov M., Köster U., Lautenschläger F., Novikov Yu.N., Rischka A., Schüssler R.X., Schweikhard L., Türler A. // Phys. Rev. Lett. 2015. Vol. 115. 062501.
4. Beylergil V., Carrasquillo J.A., Weber W.A., Larson S.M. // Ther. Nucl. Med. 2013. P. 3.
5. Тарасов В.А., Топоров Ю.Г., Лебедев В.М., Корнилов А.С., Ревякин Ю.Л. Получение препарата гадолиния-153 с высокой удельной активностью // Тр. АО ГНЦ НИИАР. 2018. Т. 2. С. 41.

6. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E., Williamson J.M. // *Appl. Radiat. Isot.* 2005. Vol. 63. P. 23.
7. Kuznetsov R.A., Bobrovskaya K.S., Svetukhin V.V., Fomin A.N., Zhukov A.V. // *Radiochemistry.* 2019. Vol. 61. P.381.
8. Hashimoto K., Matsuoka H., Uchida S. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2003. Vol. 255. P. 575.
9. Suzuki T., Fujii Y., Ozawa M. Patent US 007214318 B2. 2007.
10. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Milyutin V.V., Kozlitin E.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2019. Vol. 321, N 2. P. 511.
11. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2020. Vol. 326, N 1. P. 627.
12. Chuveleva E.A., Kharitonov O.V., Firsova L.A. // *Radiochemistry.* 1996. Vol. 38, N 5. P. 410.
13. Kharitonov O.V., Chuveleva E.A., Firsova L.A. // *Radiochemistry.* 1998. Vol. 40, N 2. P. 133.
14. Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А., Милютин В.В., Кудрявцева С.П., Некрасова Н.А., Конonenko О.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 3. С.291.
15. Tret'yakova S.G., Vidanov V.L., Tkachenko V.A., Shmidt O.V., Kharitonov O.V., Kozlitin E.A., Firsova L.A. // *Radiochemistry.* 2018. Vol. 60, N 3. P. 263.
16. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. Vol. 93, N 3. P. 561.
17. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Kozlitin E.A. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. Vol. 93, N 4. P. 758.
18. Martell A.E., Smith R.M. *Critical Stability Constants.* Vol. 1: Amino Acids. New York: Plenum, 1974.
19. Martell A.E., Smith R.M. *Critical Stability Constants.* Vol. 5: First Supplement. New York: Plenum, 1982.
20. Martell A.E., Smith R.M. *Critical Stability Constants.* Vol. 6: Second Supplement. New York: Plenum, 1989.
21. Tremillon B. *Les separations par les resines echangeuses d'ions.* Paris, 1965.
22. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Gelis V.M. // *Radiochemistry.* 2010. Vol. 52, N 5. P. 512.

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ^{137}Cs И ^{90}Sr НА ЦЕОЛИТАХ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА

© 2023 г. В. В. Милютин^{а, *}, П. Е. Белоусов^{б, *},
Н. А. Некрасова^{а, ***}, В. В. Крупская^{б, в, ****}

^а Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

^б Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

^в Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1

e-mail: *vmilyutin@mail.ru, **pitbl@mail.ru,
nnekrassova@gmail.com, *krupskaya@ruclay.com

Поступила в редакцию 21.02.2023, после доработки 19.04.2023, принята к публикации 26.04.2023

Изучены сорбционные характеристики природных цеолитов различного генезиса, а также синтетического цеолита типа X по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr . Для изученных образцов приведены их минеральный и химический составы, значения удельной поверхности и пористой структуры. Определены значения коэффициентов распределения микроколичеств радионуклидов ^{137}Cs в 0.1 и 1.0 М растворе нитрата натрия и ^{90}Sr в 0.01 М растворе хлорида кальция. Показано, что максимальными сорбционными характеристиками по отношению к цезию и стронцию обладает образец гидротермального цеолита Ягоднинского месторождения (Камчатский край). Сделан вывод о том, что факторами, определяющими сорбционную активность цеолитов по отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr , являются величины емкости катионного обмена, химический состав обменных центров, а также размер каналов в кристаллической решетке цеолитов.

Ключевые слова: цеолиты, клиноптилолит, состав, сорбция, радионуклиды, цезий, стронций.

DOI: 10.31857/S0033831123030103, **EDN:** EODPZC

ВВЕДЕНИЕ

Цеолиты, также называемые природными наноситами, являются ценным индустриальным сырьем, используемым в различных отраслях промышленности, таких как нефтехимия, строительство, сельское хозяйство, животноводство, пищевая промышленность и медицина. Столь широким спектром областей применения цеолит обязан своей специфической структуре. Цеолиты включают в себя целую группу минералов, относящихся к водным каркасным алюмосиликатам, и состоят из кремнекислородных тетраэдров, пронизанных полостями и каналами. За счет дефектов в структуре цеолитов в полостях и каналах, расположенных в тетраэдрических кольцах цеолитов, образуется отрицательный заряд, который компенсируется по-

ложительными зарядами катионов щелочных и/или щелочноземельных металлов. Именно наличие подвижных катионов придает цеолитам способность к ионному обмену, а соответствие размеров входных окон в кристаллической структуре цеолитов определяет селективность катионного обмена. В зависимости от размера каналов и соотношения алюминия к кремнию выделяется порядка 200 минералов группы цеолита. Основными из них являются клиноптилолит, морденит, шабазит, анальцит и филлипсит.

Очистке загрязненных вод природными и модифицированными цеолитами посвящено большое количество работ, доказана их эффективность при сорбции тяжелых металлов [1–6], радионуклидов [7–14], нефтепродуктов и органических загрязнителей [15–21]. Связано это не только с их

высокой сорбционной способностью, но и с эксплуатационными свойствами. Поскольку цеолиты в большинстве случаев образуются из вулканогенных пород, они наследуют их механическую прочность и износостойкость, что позволяет производить гранулы необходимого размера с низкой степенью истираемости и стабильностью.

К сожалению, в России данные породы имеют весьма ограниченное использование в связи с территориальной удаленностью месторождений вулканических цеолитов, а также низкой степенью развития прочих направлений промышленности, где могли бы использоваться природные цеолиты. Несмотря на значительные запасы цеолитсодержащего сырья, на данный момент в России разрабатывается только 3 месторождения, расположенные в Орловской области, Якутии и Забайкальском крае [22], а объемы добычи несопоставимо низки по сравнению с прочим индустриальным сырьем.

Целью данной работы являлось определение сорбционных характеристик по отношению к радионуклидам цезия и стронция природных цеолитов различных месторождений России и изучение влияния структурных особенностей и условий образования цеолитов на их сорбционную способность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы исследования

Материалом для исследования послужили образцы природных цеолитов различного происхождения: осадочный цеолитсодержащий трепел Хотынецкого месторождения, Орловская обл. (ТРИ); гидротермальный цеолит Ягоднинского месторождения, Камчатский край (ЯГД) и цеолит вулканогенно-осадочного месторождения Хонгуруу, республика Саха (ХНГ). Для сравнения сорбционных характеристик также исследовали образец синтетического цеолита типа X марки A-13X (Китай).

Минеральный состав определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ULTIMA-IV компании Rigaku, Япония. Рабочий режим – 40 кВ–40 мА, медное излучение, никелевый фильтр, диапазон измерений $2\theta = 3\text{--}65^\circ$, полупроводниковый детектор нового поколения DTex/Ultra. Анализ результатов проводили согласно рекомендациям, описанным в работах [23, 24]. Количественный ми-

неральный анализ осуществляли методом Ритвельда в программном пакете PROFEX GUI для BGMN.

Концентрации порообразующих химических элементов в пробах определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (XRF) на спектрометре последовательного действия Axios Advanced производства компании PANalytical (Нидерланды). Спектрометр снабжен рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh анодом. Максимальное напряжение на трубке – 60 кВ, максимальный анодный ток – 160 мА. Потери при прокаливании определяли при 1000°C в атмосфере воздуха до установления постоянной массы образца.

Площадь удельной поверхности определяли на установке Quadrasorb SI/Kr. Адсорбцию проводили при температуре жидкого азота (77.35 K). Адсорбатом служил азот с чистотой 99.999%, для калибровки объема измерительных ячеек использовали гелий марки 6.0 (99.9999%). Расчет поверхности проводили методом БЭТ по нескольким точкам изотермы в диапазоне P/P_s от 0.05 до 0.30. Образцы предварительно высушивали в вакуумной установке при 100°C в течение определенного времени (5–24 ч) в зависимости от свойств исходных образцов.

Сорбционные характеристики сорбентов определяли в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой около 0.1 г, взвешенной с точностью 0.0001 г, с 20 см³ раствора в течение 48 ч. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность соответствующего радионуклида. По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения (K_d) радионуклида по формуле:

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (1)$$

где A_0 , A_p – соответственно удельная активность радионуклида в исходном растворе и в фильтрате, Бк/дм³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента.

При сорбции ^{137}Cs в качестве жидкой фазы использовали растворы нитрата натрия с концентрацией 0.1 и 1.0 моль/дм³, pH 6.0. Перед началом экспериментов в растворы вносили метку радионуклида ^{137}Cs в количестве $\sim 10^5$ Бк/дм³.

При сорбции ^{90}Sr в качестве жидкой фазы использовали раствор хлорида кальция с концентрацией 0.01 моль/дм^3 , pH 6.0. Перед началом экспериментов в растворы вносили метку радионуклида ^{90}Sr в количестве $\sim 10^5 \text{ Бк/дм}^3$.

При сорбции ^{90}Sr кроме значений K_d рассчитывали величины статической обменной емкости (COE) по кальцию и коэффициента разделения пары Sr/Ca ($D_{\text{Sr/Ca}}$) по формулам (2) и (3) соответственно:

$$\text{COE} = (C_0 - C_p)V_p/m_c, \quad (2)$$

$$D_{\text{Sr/Ca}} = (K_d C_p)/\text{COE}, \quad (3)$$

где C_0 , C_p – соответственно концентрация ионов Ca^{2+} в исходном растворе и в фильтрате, ммоль/см³; V_p – объем жидкой фазы, см³; m_c – масса сорбента, г; COE – статическая обменная емкость по кальцию, ммоль/г; K_d – коэффициент распределения ^{90}Sr , см³/г.

При испытаниях проводили не менее двух параллельных экспериментов.

Удельную активность ^{137}Cs и ^{90}Sr в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием универсального спектрометрического комплекса СК-50М («Грин стар технологиз», Москва) с использованием гамма- и бета-спектрометрического тракта соответственно. Пробы, содержащие ^{90}Sr , перед измерением выдерживали в течение не менее 14 сут для установления радиоактивного равновесия пары ^{90}Sr – ^{90}Y .

Определение емкости катионного обмена (ЕКО) проводили методом замещения обменных катионов хлоридом аммония [25]. Состав обменных катионов в растворе определяли методом ИСП-МС.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) проводили на покрытом углеродом (15 нм) образце с использованием микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU, оснащенного рентгенофлуоресцентным энергодисперсионным детектором OXFORD X-Max 50, с кристаллическим детектором Si/Li.

Таблица 1. Минеральный состав образцов цеолитов, % масс

Образец	Кварц	Тридимит	Кристобалит	Анастаз	Микроклин	Иллит	Кальцит	Цеолит	Смектит	Аморф SiO_2
ХЦТ	8.4	1	1.2	0.7	4.0	6.1	0.4	28.0	22.4	27.8
ЯГД	–	–	7.8	–	8.8	14.1	–	69.3	–	–
ХНГ	9.1	–	–	–	4.1	3.8	–	76.6	6.4	–
A13X	–	–	–	–	–	–	–	99.5	0.5	–

Ускоряющее напряжение составило 20 кВ при силе тока в диапазоне 3.5–12.2 нА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики сорбентов

Сорбционные свойства цеолитовых пород во многом зависят от минерального состава, а также структурных особенностей минералов. Все эти факторы в большей степени закладываются в процессе формирования породы, поэтому геологические условия образования и состав исходного материнского вещества оказывают значительное влияние на конечные свойства породы. Выделяются три основных типа образования месторождений цеолита: осадочный, вулканогенно-осадочный и гидротермальный.

Хотынецкое месторождение (Орловская обл.) относится к осадочному типу. В составе цеолитов осадочного типа обычно присутствует большое количество глинистых минералов и аморфного кремнезема. В породе Хотынецкого месторождения суммарное содержание клиноптилолита, опал-кристобалита (аморфный кремнезем) и смектита (монтмориллонит) достигает 80% (табл. 1, рис. 1), что и обуславливает высокое содержание кремнезема

Таблица 2. Химический состав образцов цеолитов.

Образец	ППП ^a	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	MnO	Fe_2O_3	P_2O_5	SO_3
ЯГД	6.29	1.66	0.33	11.85	71.81	4.54	2.27	0.14	0.052	0.91	0.01	<0.01
ХЦТ	10.27	0.11	1.53	8.09	71.97	1.50	1.98	0.50	0.004	3.58	0.27	<0.01
ХНГ	13.17	2.84	1.33	11.69	64.88	1.32	2.55	0.19	0.021	1.10	0.03	<0.02
A-13X	19.83	12.27	1.41	23.90	39.88	0.34	0.80	0.14	0.029	1.13	0.06	<0.1

^aППП – потери при прокаливании.

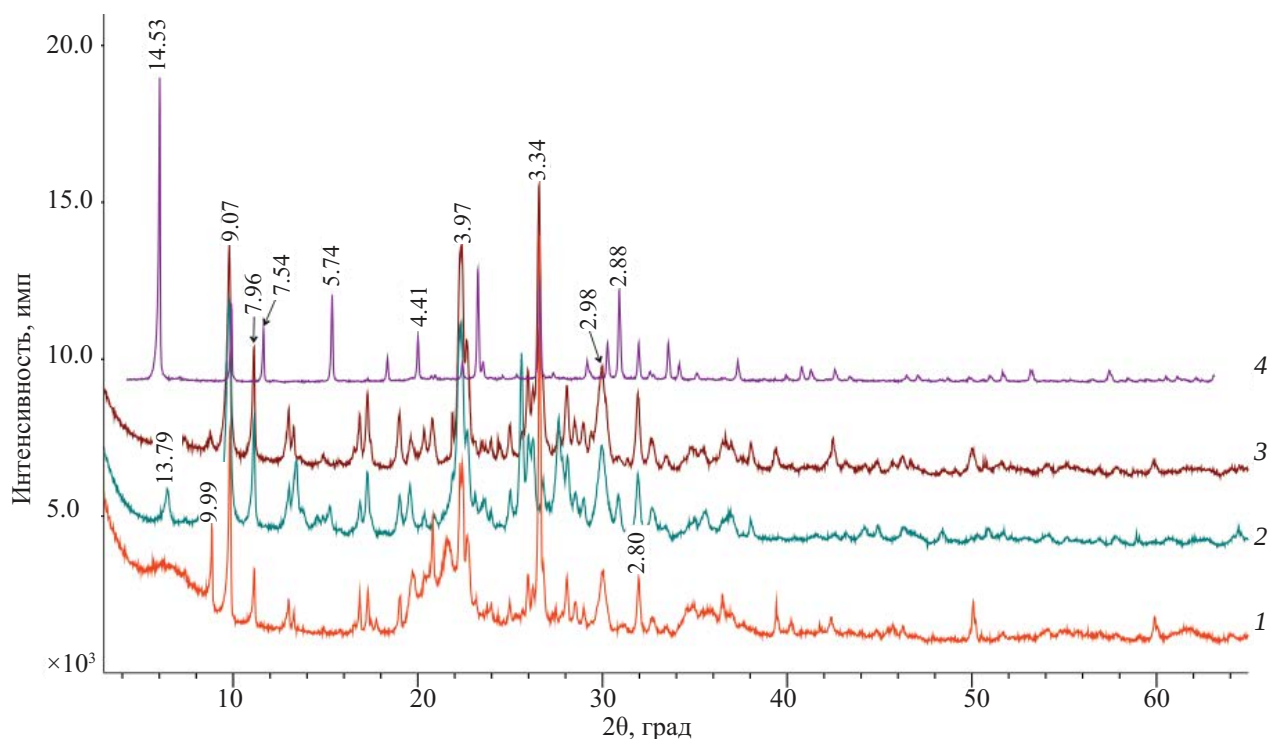


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образцов цеолита: 1 – ХЦТ, 2 – ЯГД, 3 – ХНГ, 4 – А-13Х.

(табл. 2). Содержание самого клиноптилолита составляет 28%.

Месторождение Хонгуруу (республика Саха) относится к вулканогенно-осадочному типу. По минеральному составу образец состоит на 76% из цеолитов – клиноптилолита и в меньшей степени гейландита. В виде примесей присутствуют кварц, смектит, иллит и полевой шпат.

Ягоднинское месторождение (Камчатский край) представлено гидротермальным типом цеолитов. По минеральному составу образец почти на 70% состоит из цеолитов – клиноптилолита и в меньшей степени морденита (табл. 1). Присутствуют небольшие примеси иллита, полевого шпата и кристобалита.

Технология получения синтетических цеолитов заключается в автоклавной обработке алюмо-кремнистого геля. Подбор температурных режимов обработки, давления и соотношения Si/Al позволяют получать цеолиты высокой чистоты и с заданными характеристиками. Исследуемый образец А-13Х имеет практически мономинеральный состав – состоит из синтетического NaX-цеолита с незначительной примесью смектита. Из приведенных данных (табл. 3) видно, что значения емкости

катионного обмена (ЕКО) исследованных образцов колеблются в широких пределах. Величина ЕКО образца Хотынецкого месторождения составляет 78,1 мг-экв/100 г и связана как с клиноптилолитом, так и монтмориллонитом, поскольку оба минерала обладают способностью к ионному обмену. Более половины емкости обменного комплекса приходится на катионы кальция, оставшаяся доля общей емкости приходится на катионы калия, натрия и магния.

Емкость катионного обмена образца месторождения Хонгуруу составляет 203.4 мг-экв/100 г, при этом доля щелочноземельных катионов в общей емкости составляет около 60%.

Таблица 3. Емкость катионного обмена (ЕКО) исследуемых цеолитов

Тип сорбента	Значение ЕКО, мг-экв/100 г				
	Всего	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
ХЦТ	78.1	12.2	18.7	40.1	7.1
ЯГД	129.2	39.6	57.9	30.0	1.7
ХНГ	203.4	74.3	7.4	90.4	31.3
А13Х	392.0	368.3	8.7	7.5	7.5

Емкость катионного обмена образца Ягоднинского месторождения составила 129.2 мг-экв/100 г, из которых 75% приходится на катионы щелочных металлов, доля кальция составляет около 23%, катионы магния практически отсутствуют.

Синтетический цеолит показал самые высокие значения емкости катионного обмена – 392 мг-экв/100 г, при этом более 90% от всех обменных катионов приходится на натрий. Оставшаяся емкость поделена примерно в равных долях между катионами кальция, магния и калия.

Полученные данные по величинам удельной поверхности и пористости исследованных образцов (табл. 4) свидетельствуют о том, что наименьшей величиной удельной поверхности обладает образец месторождения Хонгуруу – 13.3 м²/г, образцы Хотынецкого Ягоднинского месторождения имеют примерно одинаковые удельные поверхности (25–27 м²/г). Наибольшую поверхность имеет синтетический цеолит – 440 м²/г.

Пористая структура также различна для изученных образцов. Для образцов месторождений Хонгуруу и Хотынецкого пористая структура практически полностью представлена мезопорами. В структуре синтетического цеолита A13X преобладают микропоры, а в структуре цеолита Ягоднинского месторождения микро- и мезопоры распределены в соотношении 16 : 84.

Как видно из снимков электронной микроскопии (рис. 2), основная масса Хотынецкого цеолитосодержащего трепела представлена глинисто-кремнистой массой с призматическими кристаллами клиноптилолита размером до 20–30 мкм. Основная масса цеолита Хонгуруу сложена таблитчатыми кристаллами клиноптилолита размерами от единиц микрон до 10–20 мкм. Ягоднинский цеолит сложен

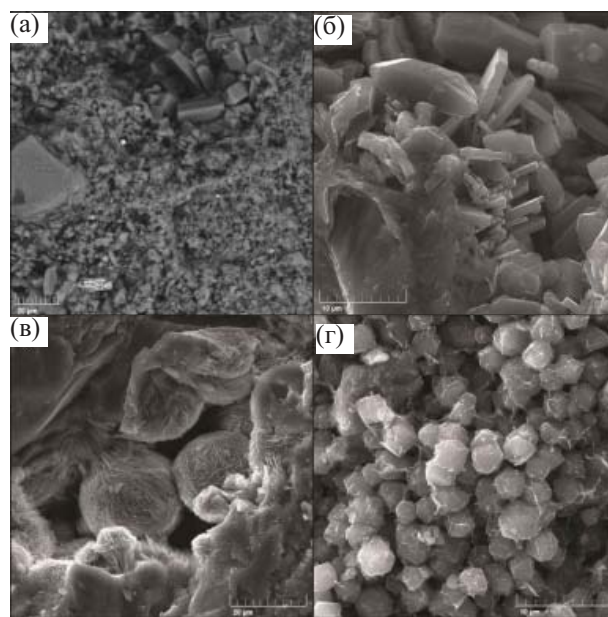


Рис. 2. Микрофотографии образцов цеолита различных месторождений: а – Хотынецкое, б – Хонгуруу, в – Ягоднинское, г – синтетический цеолит.

как призматическими, так и таблитчатыми кристаллами. Имеющиеся в основной массе породы поры образованы сферическими агрегатами тонкопластинчатых кристаллов размером до 20 мкм. Синтетический цеолит полностью состоит из микросфер диаметром от 3 до 5 мкм.

Сорбция ^{137}Cs

Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs на образцах цеолитов в растворах нитрата натрия с концентрацией 0.1 и 1.0 моль/дм³ приведены в табл. 5.

Приведенные результаты показывают, что сорбционные характеристики изученных образцов по отношению к ^{137}Cs уменьшаются в следующем

Таблица 4. Удельная поверхность и пористость исследуемых образцов

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр, нм	Объем микропор, см ³ /г	Распределение пор по размеру %	
					микропоры	мезо-макропоры
ХЦТ	26.8	0.089	3.77	<0.001	14	86
ЯГД	25.3	0.068	8.14	0.002	16	84
ХНГ	13.3	0.042	8.46	<0.001	<1	100
A13X	440	0.271	<1.06	0.152	90	10

Таблица 5. Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs на образцах цеолитов

Наименование образца	K_d ^{137}Cs , см ³ /г, при сорбции из раствора	
	0.1 моль/дм ³ NaNO ₃	1.0 моль/дм ³ NaNO ₃
ЯГД	7300 ± 100	1950 ± 200
ХЦТ	6700 ± 300	1300 ± 100
ХНГ	3050 ± 50	450 ± 10
А-13Х	2140 ± 200	310 ± 30

ряду: ЯГД > ХЦТ > ХНГ > А-13Х. Высокие показатели сорбции цезия образцом Ягоднинского месторождения по сравнению с другими природными объектами можно объяснить тем, что основную часть обменных ионов данного цеолита составляют катионы щелочных металлов, для которых ионный обмен с ионами цезия протекает более эффективно по сравнению с катионами щелочноземельных металлов. Это подтверждается тем, что, несмотря на более высокую емкость катионного обмена цеолита Хонгуруу по сравнению с Ягоднинским, его сорбционная активность ниже ввиду того, что в составе цеолита Хонгуруу преобладают щелочноземельные металлы.

Низкие показатели сорбции цезия синтетическим цеолитом А-13Х связаны со стерическим эффектом: проникновение крупных ионов цезия (0.33 нм) в микропоры цеолита с размером каналов менее 1 нм сильно затруднено.

При сравнении значений K_d ^{137}Cs на образцах цеолитов в растворах нитрата натрия с концентрацией 0.1 и 1.0 моль/дм³ видно, что ионы натрия оказывают значительное влияние на сорбцию цезия. В связи с тем, что основным механизмом сорбции цезия на цеолитах является ионный обмен [26], при увеличении концентрации ионов натрия в растворе в 10 раз значения K_d ^{137}Cs уменьшаются примерно на порядок (табл. 5).

Сорбция ^{90}Sr

Полученные значения коэффициента распределения (K_d) ^{90}Sr , статической обменной емкости (СОЕ) по кальцию и коэффициента разделения пары Sr/Ca ($D_{\text{Sr/Ca}}$) при сорбции из раствора 0.01 моль/дм³ CaCl₂ на исследованных образцах приведены в табл. 6.

Таблица 6. Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{90}Sr , статической обменной емкости (СОЕ) по кальцию и коэффициентов разделения пары Sr/Ca ($D_{\text{Sr/Ca}}$) на различных сорбентах

Наименование сорбента	K_d ^{90}Sr , см ³ /г	СОЕ, ммоль/г	$D_{\text{Sr/Ca}}$
ХЦТ	118 ± 3	<0.01	–
ЯГД	54000 ± 500	1.75	25.7
ХНГ	230 ± 30	0.16	14.0
А-13Х	4640 ± 300	1.42	9.4

Значения K_d ^{90}Sr уменьшается в следующем ряду: ЯГД > А-13Х > ХНГ > ХЦТ. Как и в случае с цезием, наилучшие показатели по сорбции стронция достигаются на цеолите Ягоднинского месторождения. Это обусловлено в первую очередь наличием большого количества катионов щелочных металлов, способных к обмену с щелочноземельными металлами. Кроме того, данный сорбент обладает наибольшей емкостью по кальцию среди изученных образцов.

Несмотря на высокую сорбционную емкость по кальцию, синтетический цеолит А-13Х обладает относительно невысокими сорбционными характеристиками по отношению к стронцию, что может быть связано со стерическими затруднениями при сорбции крупных ионов стронция (0.24 нм).

Низкие сорбционные характеристики по стронцию образцов месторождений Хонгуруу и Хотынецкого связаны с наличием в составе их обменных групп большого количества щелочноземельных металлов, не способных к эффективному обмену с ионами стронция.

В целом сорбционные характеристики исследованных сорбентов по отношению к ^{90}Sr стронцию в присутствии ионов кальция относительно невелики, что связано с относительно низкой селективностью к сорбции стронция в присутствии конкурирующего иона кальция [27]. Исключением является цеолит Ягоднинского месторождения, обладающий высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к радионуклиду ^{90}Sr .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что факторами, определяющими сорбционную активность по

отношению к радионуклидам ^{137}Cs и ^{90}Sr , являются величины емкости катионного обмена, химический состав обменных центров, а также размер каналов в кристаллической решетке цеолитов. Поскольку сорбция ионов цезия и стронция происходит преимущественно путем ионного обмена, реакция замещения одновалентных катионов в составе цеолитов протекает легче по сравнению с обменом двухзарядных ионов щелочноземельных металлов. В связи с этим, преобладание катионов натрия и калия над кальцием и магнием в составе обменных центров благоприятно сказывается на сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr . Именно этим фактом объясняются более высокие показатели сорбции цезия и стронция цеолитом Ягоднинского месторождения по сравнению с другими природными цеолитами. Синтетический цеолит типа X, несмотря на высокую емкость, а также на преобладание обменных катионов натрия проявляет значительно меньшую сорбционную активность, что связано со стерическими затруднениями при диффузии крупных ионов цезия и стронция в узких микропорах цеолита.

Таким образом, знание состава обменных ионов и пористой структуры цеолитов позволяет проводить целенаправленный выбор наиболее эффективных сорбентов для извлечения радионуклидов цезия и стронция из водных растворов. В связи с тем, что химический состав и структура цеолитов закладываются на стадии их образования и связаны как с составом материнских пород, так и с составом поровых и гидротермальных вод, можно предположить, что перспективными сорбентами для сорбции радионуклидов могут быть минералы гидротермального генезиса, в частности цеолиты Ягоднинского месторождения (Камчатский край).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Тюпиной Е.А. за проведенные измерения удельной поверхности и пористости, Гараниной С.А. и Морозову И.А. за помощь в проведении исследований методами рентгеновской дифракции, генеральному директору компании ООО «ЦеоТрейдРесурс» Степановой А.Г., генеральному директору ООО «Стройиндустрия» Боброву В.В. за помощь в проведении полевых работ на Хотынецком и Ягоднинском месторождениях и

генеральному директору компании ООО «Сунтарцеолит» Попову П.М. за предоставление образцов месторождения Хонгуруу. Экспериментальные исследования частично выполнены на оборудовании, приобретенном за счет Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова (рентгеновский дифрактометр Ultima-IV, Rigaku).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-77-10050.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андрющенко Н.Д., Сафонов А.В., Бабич Т.Л., Иванов П.В., Коневник Ю.В., Кондрашова А.А., Прошин И.М., Захарова Е.В. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 4. С. 361–370.
2. Neolaka Y.A.B., Kalla E.B.S., Supriyanto G., Suyanto, Puspaningsih N.N.T. // Rasayan J. Chem. 2017. Vol. 10. N 2. P. 606–612.
3. He K., Chen Y., Tang Z., Hu Y. // Environ Sci. Pollut. Res. 2016. vol. 23. P. 2778–2788. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5422-6>
4. Белова Т.П. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18, № 3. С. 324–331
5. Скугорева С.Г., Кантор Г.Я., Домрачева Л.И., Кутявина Т.И. // Теоретическая и прикладная экология. 2018. Т. 3. С. 12–18.
6. De Moraes França A.M., Wagner Sousa F., Rodrigues Loiola A., Murilo Tavares de Luna F., Bastos Vidal C., Ferreira do Nascimento R. // Desalinat. Water Treat. 2021. Vol. 227. P. 263–277.
7. Кузнецов Ю.В., Щебетковский В.Н., Трусов А.Г. Основы очистки воды от радиоактивных загрязнений. М.: Атомиздат, 1974. 360 с.
8. Taylor P., Mimura H., Kanno T. // J. Nucl. Sci. Technol. 1985. Vol. 22. P. 284–291.
9. El-Kamash A.M. // J. Hazard. Mater. 2008. Vol. 151. P. 432–445.

10. Borai E.H., Harjula R., Malinen L., Paajanen A. // J. Hazard. Mater. 2009. Vol. 172. P. 416–422.
11. Каратаева Е.В., Аньшакова В.В. // Наука и образование. 2013. № 2. С. 65–69.
12. Эпова Е.С., Еремин О.В., Русаль О.С., Филенко Р.А. // Минералогия техногенеза. 2015. № 16. С. 148–154.
13. Размахнин К.К., Милютин В.В., Хатькова А.Н. // Интерэкспо гео-сибирь. 2019. Т. 2, № 4. С. 246–255
14. Belousov P., Semenkova A., Egorova T., Romanchuk A., Zakusin S., Dorzhieva O., Tyupina E., Izosimova Y., Tolpeshta I., Chernov M., Krupskaya V. // Minerals. 2019. Vol. 9. N 10. Article 625.
<https://doi.org/10.3390/min9100625>
15. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. С. 18–21.
16. Wang S., Peng Y. // Chem. Eng. J. 2010. Vol. 156. P. 11–24.
17. Huttenloch P., Roehl K.E., Czurda K. // Environ. Sci. Technol. 2001. Vol. 35. P. 4260–4264.
18. Евдокимова В.А., Карацуба Л.П., Ланкин С.В. // Изв. Рос. гос. педагог. ун-та им. А.И. Герцена. 2010. № 122. С. 15–21.
19. Руш Е.А., Обуздина М.В. // Изв. Транссиба. 2013. № 1(13). С. 27–34.
20. Hailu S.L., Nair B.U., Redi-Abshiro M., Diaz I., Tessema M. // J. Environ. Chem. Eng. 2017. Vol. 5. P. 3319–3329.
21. Апанасенко О.А., Каткова С.А., Жамская Н.Н., Бянкина Л.С. // Вестн. междунар. акад. наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ). 2021. Т. 26, № 2. С. 30–33.
22. Белоусов П.Е., Чупаленков Н.М., Карелина Н.Д., Крупская В.В. // Новое в познании процессов рудообразования. Породо-, минерало- и рудообразование: достижения и перспективы исследований. ИГЕМ, 2020. С. 826–830.
23. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные минералы. М.: Наука, 1990. 214 с.
24. Moore D.M., Reynolds R.C. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford Univ. Press, 1997. 2nd ed. P. 378.
25. Tucker B.M. // Laboratory Procedures for Cation Exchange Measurement on Soils. URL: <https://trid.trb.org/view/3726>
26. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Белоусов П.Е., Крупская В.В. // Радиохимия. 2020. Т. 63. № 6. С. 510–516.
27. Милютин В.В., Гелис В.М. // ЖПХ. 1994. Т. 67, № 11. С. 1776–1779.

КОВАЛЕНТНОЕ СВЯЗЫВАНИЕ С НАНОАЛМАЗАМИ МЕЧЕННЫХ ТРИТИЕМ ПРОИЗВОДНЫХ 18-КРАУН-6

© 2023 г. А. Г. Казаков^{а, *}, Т. Ю. Екатова^а, Ю. С. Бабеня^а, Г. А. Бадун^б

^а Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

^б Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

*e-mail: adeptak92@mail.ru

Поступила в редакцию 06.03.2023, после доработки 31.03.2023, принята к публикации 03.04.2023

Получены меченные тритием аминоксодержащие производные краун-эфира (КЭ) 18-краун-6, которые были использованы для определения возможности ковалентной модификации поверхности наноалмазов (НА). Меченные тритием КЭ закреплялись на поверхности НА путем создания амидной связи между аминогруппами эфиров и карбоксильными группами поверхности. Определены степень модификации поверхности НА и изменение физико-химических параметров: удельной площади поверхности, размеров агрегатов и ζ -потенциала в воде, pH суспензий.

Ключевые слова: наноалмазы, краун-эфиры, производные 18-краун-6, тритий, хроматография.

DOI: 10.31857/S0033831123030115, **EDN:** EOPSKK

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день в качестве сорбентов для разделения и/или концентрирования различных веществ исследуются углеродные наноматериалы, среди которых одним из наиболее перспективных является наноалмаз (НА). На его поверхности присутствует большое количество функциональных групп, таких как $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{COOR}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и др., что обуславливает не только его сорбционные свойства, но и возможности направленного изменения химического состава поверхности (модификации) с целью их изменения [1]. Потенциальные области применения наноалмазов зависят от размера наночастиц и их агрегатов в водных растворах и устойчивости образуемых ими суспензий, а возможность варьировать эти свойства путем модификации поверхности позволяет рассматривать наноалмазы для применения в самых различных задачах. Так, НА рассматриваются для применения в качестве сорбентов для очистки воды, загрязненной тяжелыми металлами [2–5], для очистки воздуха от углекислого газа [6]. Благодаря способности сорбировать как органические вещества, так и катионы металлов, низкой токсичности и высокой биосовместимости НА активно исследуются как носители лекарственных веществ для их адресной доставки в нужную область организма [7, 8], а также как но-

сители короткоживущих изотопов для диагностики и терапии в ядерной медицине [9–14]. Так, нами изучалась сорбция медицинских изотопов иттрия [9–11], радия [9], висмута [9], галлия [12], актиния [13] и технеция [14] коммерческими и модифицированными НА, при этом установлено, что НА количественно сорбируют катионные формы трех- и четырехвалентных элементов, образуя устойчивые в модельных биологических средах конъюгаты.

В то же время для решения ряда задач радиохимии актуальна разработка сорбента, селективно связывающего такие радионуклиды, как ^{223}Ra , ^{226}Ra , ^{90}Sr , ^{137}Cs и др. Для этих целей перспективной является модификация поверхности НА краун-эфирами (КЭ) – макроциклическими эфирами, известными своими свойствами прочно связывать щелочные и щелочноземельные металлы [15]. В частности, производные 18-краун-6 (1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадекана, далее 18К6) используются для удаления ^{90}Sr и ^{137}Cs из сточных вод, причем для этих целей применяются твердофазные сорбенты с нанесенными КЭ вместо жидкость-жидкостной экстракции в органическом разбавителе [16–21]. Сорбенты, содержащие 18К6 и его производные, рассматриваются также для сорбции радия [22, 23], что может найти применение для извлечения ^{226}Ra из отработавших источников [24] для повторного использования. Также такой сорбент может быть

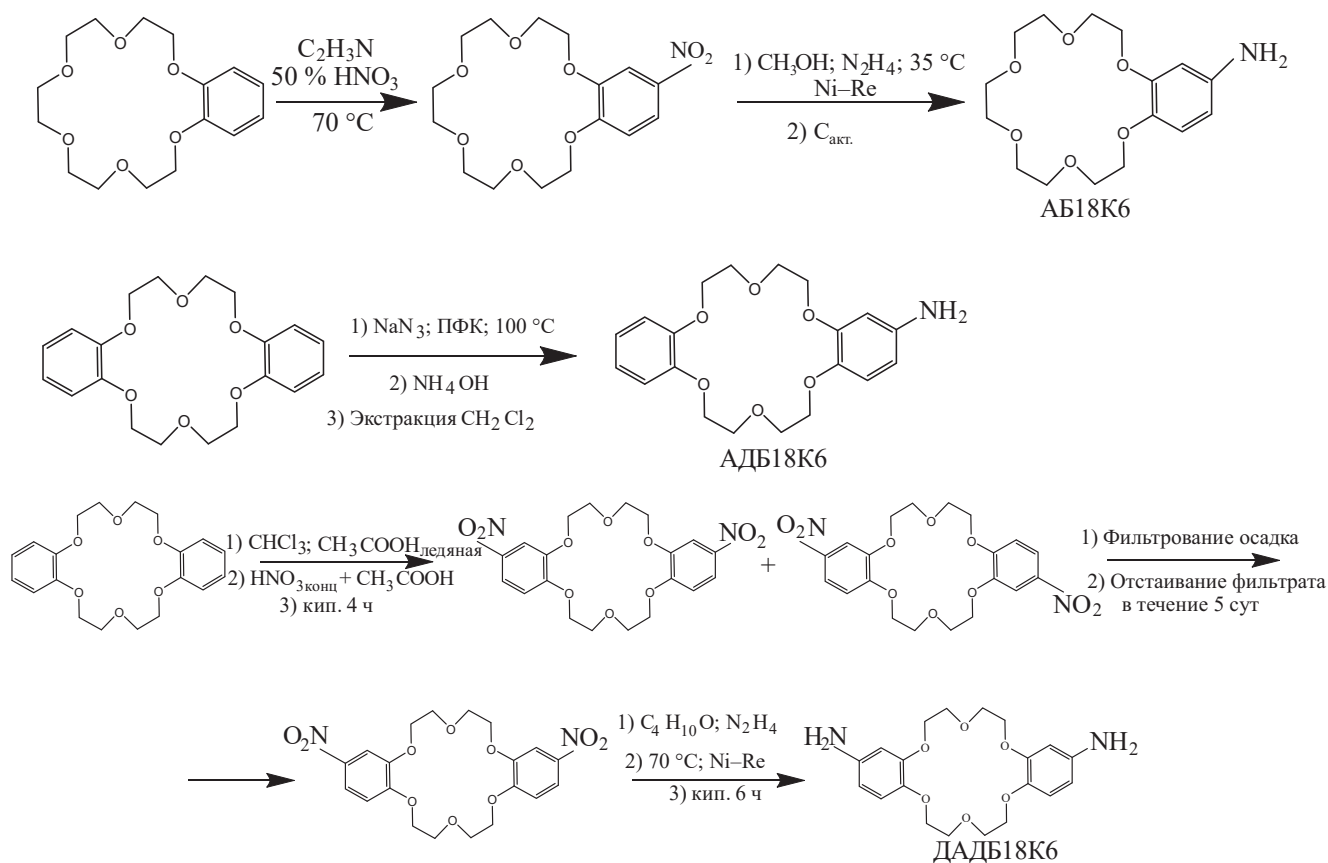


Рис. 1. Схемы синтеза и структуры использованных краун-эфиров.

носителем ^{223}Ra для ядерной медицины, где он используется только в виде хлорида ввиду отсутствия связывания с хелаторами.

На сегодняшний день в литературе представлена только одна работа, где описан способ связывания КЭ с НА, которое проводили, нагревая вещества в вакуумированной ампуле в течение нескольких часов [25]. Способ обеспечивает связывание, однако неудобен для масштабирования получения модифицированных НА, поэтому разработка простого способа является актуальной задачей. Таким образом, целью нашей работы являлась разработка эффективного способа ковалентного закрепления КЭ на поверхности НА с использованием меченных триетил КЭ для их количественного определения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученные краун-эфир и их получение

Исходные КЭ – бензо-18К6 и дибензо-18К6 – были получены от Acros Organics (Бельгия) с

чистотой не менее 97%. В работе нами синтезированы и изучены следующие аминосодержащие производные 18К6: 4'-аминобензо-18К6, 4'-аминодибензо-18К6 и 4',4''-диаминодибензо-18К6 (далее АБ18К6, АДБ18К6 и ДАДБ18К6 соответственно), структуры и схемы синтеза которых представлены на рис. 1. АБ18К6, представлявший собой темно-коричневого цвета, синтезировали из бензо-18К6 в две стадии путем нитрования последнего и дальнейшего восстановления полученного продукта. АДБ18К6 – бледно-розовый порошок с $T_{\text{пл}} = 158\text{--}163^\circ\text{C}$ – получали в одну стадию аминированием дибензо-18К6 с использованием азидата натрия. ДАДБ18К6 (или *цис*-диаминодибензо-18К6) синтезировали из дибензо-18К6 в две стадии по аналогии с получением АБ18К6. При этом при нитровании получали смесь *цис*- и *транс*-изомеров, и менее растворимый *транс*-изомер отделяли фильтрованием. После длительного стояния маточного раствора из него выпал *цис*-изомер, который затем восстановили до ДАДБ18К6, получив порошок песочного цвета с $T_{\text{пл}} = 178\text{--}180^\circ\text{C}$.

Для характеристики полученных веществ на каждой стадии их синтеза использовали измерение температуры плавления (Boetius PHMK 05, ГДР), ЯМР-спектроскопию (Bruker CXP-200, Bruker, Россия, относительно тетраметилсилана), элементный анализ на C,H,N-анализаторе (Carlo Erba Strumentazione, Италия) и атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage (Thermo Jarrell Ash, США). Спектры ЯМР, температуры плавления и отношения C : H : N во всех полученных соединениях совпадали с литературными данными [26, 27], а чистота составляла не менее 95%.

Получение меченных тритием КЭ

Для определения КЭ использовали меченные тритием соединения, которые получали с помощью метода термической активации [28, 29]. Введение трития в АДБ18К6 детально описано в работе [24], в то время как получение меченых АБ18К6 и ДАДБ18К6 проводили впервые. Для введения трития в эти соединения использовали навески КЭ массой 0.6 мг. 1 мл раствора вещества в этаноле (АБ18К6) или хлороформе (ДАДБ18К6) равномерно распределяли по стенкам реакционного сосуда и удаляли растворитель испарением. Сосуд вакуумировали, охлаждали стенки жидким азотом, заполняли сосуд газообразным тритием до давления 0.5 Па и проводили активацию реакции нагреванием вольфрамовой проволоки до 1900 К в течение 10 с. Затем вещество смывали этанолом или хлороформом и многократно отгоняли растворитель для удаления лабильной метки.

Содержание трития в образцах определяли с помощью жидкостной сцинтилляционной (ЖС) спектрометрии (на ЖС-спектрометрах GreenStar, Россия и RackBeta 1215, LKB Instruments, Финляндия) с использованием ЖС-коктейля UltimaGold (Perkin Elmer, США).

Для определения чистоты меченных тритием КЭ (МКЭ) использовали тонкослойную хроматографию на пластинках с Al_2O_3 60 F_{254} (Merck, Германия). Элюенты для хроматографии предварительно подбирали с использованием немеченных КЭ, определяя R_f в иодной камере. Дальнейшую очистку МКЭ от радиоактивных примесей, образованных при взаимодействии атомного трития с основным соединением, или от возможных примесей, оставшихся в продукте после синтеза, проводили методом колоночной хроматографии на колонках высотой 4 и диаметром 0.4 см, заполненных ок-

сидом алюминия. Элюирование проводили этанолом (все КЭ, кроме ДАДБ18К6) или хлороформом (ДАДБ18К6) с приложением внешнего давления, собирая фракции элюата по 100 мкл.

Изученные НА и их модификация

В работе использовали коммерчески доступные наноалмазы детонационного синтеза марки DND-STP (далее STP, производства СКТБ "Технолог", Россия). Также проводили их модификацию обработкой смесью кислот, а затем ковалентным связыванием КЭ с поверхностью наночастиц.

Обработку смесью кислот проводили по следующей методике. В круглодонную колбу помещали 1 г STP и 100 мл смеси концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 в соотношении 1 : 3 по объему, после чего реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч при 120°C. После окончания реакции STP с модифицированной поверхностью (далее «окисленные STP», ок-STP) отделяли от раствора центрифугированием в течение 15 мин при 6000 об/мин (центрифуга ЦЛн-16, НВ-Лаб, Россия), затем добавляли 25 мл бидистиллированной воды, суспендировали ок-STP в ультразвуковой ванне и снова центрифугировали. Процедуру отмывки повторяли 5 раз до достижения pH надосадочной жидкости, близкого к нейтральному. Полученные по данной методике НА (ок-STP) высушивали при 100°C в течение 12 ч. Как показано нами ранее, окисление в смеси кислот ведет к увеличению количества карбоксильных групп на поверхности STP примерно в три раза [9].

Для ковалентного связывания КЭ с поверхностью НА использовали один из известных способов создания амидной связи – с использованием дициклогексилкарбодиимида (ДЦГК) в качестве катализатора, схема синтеза представлена на рис. 2. В круглодонной колбе, снабженной обратным холодильником, суспендировали навеску 100 мг ок-STP, 5–10 мг КЭ, предварительно перемешанного с соответствующим МКЭ, 15 мг ДЦГК и 5–10 мл хлороформа. Реакционную смесь перемешивали в течение 24 ч, затем фильтровали осадок на стеклянном пористом фильтре с диаметром пор 16 мкм (для АДБ18К6 и ДАДБ18К6) или 40 мкм (для АБ18К6) с использованием вакуумного насоса, промывая последовательно 5 мл кипящего CHCl_3 , 10 мл нагретого до 100°C диметилформамида и снова 5 мл кипящего CHCl_3 . Полученный на фильтре осадок выдерживали в сушильном шкафу при 100°C в течение 24 ч до достижения постоянной массы. Для харак-

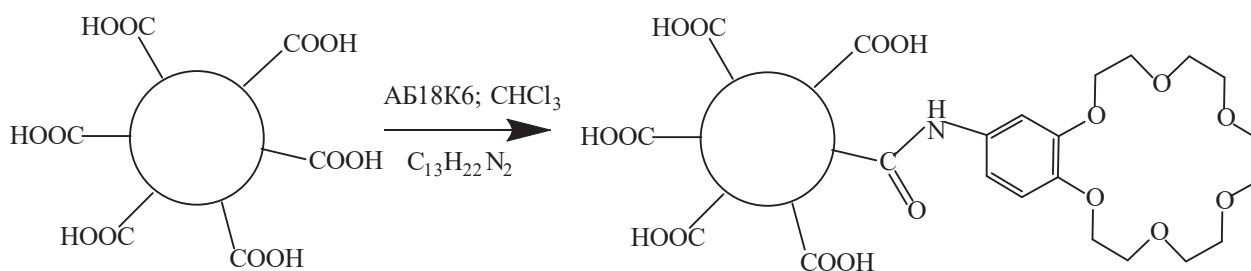


Рис. 2. Схема реакции ковалентного связывания ок-STP с КЭ на примере АБ18К6.

теризации отдельно готовили модифицированные тем же методом НА, но без добавления МКЭ.

Характеризация коммерческих и модифицированных наноалмазов

В работе определяли следующие физико-химические свойства коммерческих и модифицированных STP: размеры агрегатов в водных растворах, ζ -потенциал их поверхности, pH суспензий в воде и количество КЭ, ковалентно-связанных с поверхностью НА.

Размеры агрегатов наночастиц в водных растворах и значение ζ -потенциала их поверхности определяли на приборе Zetasizer Nano ZS Zen3600 (Malvern Instruments, Великобритания).

Величину удельной поверхности НА определяли методом тепловой десорбции азота на автоматическом сорбтометре ASAP 2000 (Micromeritics, США). Расчет удельной поверхности проводили по методу БЭТ с помощью пакета программ фирмы Micromeritics, входящего в комплектацию прибора.

Измерение pH проводили с использованием pH-метра Эксперт-pH (ООО «Эконикс-Эксперт», Россия).

Для определения количества КЭ, ковалентно-связанных с поверхностью ок-STP, навеску модифицированных НА, полученных по описанной выше методике, диспергировали в воде с использованием ультразвукового диспергатора МЭФ93.Т (ООО «Мэлфиз-ультразвук», Россия), получая суспензии с содержанием частиц 0.25 г/л, регистрируя затем радиоактивность ее аликвоты методом ЖСС. Для учета гашения НА предварительно определяли счетный коэффициент по скорости счета аликвот суспензии STP, к которым добавляли меченный тритием 18К6 с известной активностью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Очистка МКЭ от радиоактивных примесей, образующихся в процессе мечения, и удельная активность очищенных продуктов

При подборе условий ТСХ изучаемых КЭ установлено, что оптимальным элюентом для АБ18К6 являлся 95%-ный этанол, что, как показано нами ранее, характерно и для АДБ18К6 [27], в то время как для ТСХ ДАДБ18К6 более подходящим элюентом был CHCl_3 вследствие крайне низкой растворимости данного КЭ в большинстве органических растворителей. В данных условиях R_f всех КЭ составлял от 0.8 до 0.85.

С помощью ТСХ было установлено, что при получении меченных тритием КЭ помимо меченого материнского соединения образуются радиоактивные примеси, которые остаются на старте. Доля радиоактивности примесей составила 14% для АБ18К6 и 40% для ДАДБ18К6, что подтверждает высокую эффективность метода термической активации для введения трития в КЭ. С помощью колоночной хроматографии удалось эффективно очистить меченные препараты от радиоактивных примесей. Меченные КЭ элюируются в объеме 0.5–1.5 мл (рис. 3).

Ранее получение меченных тритием циклических полиэфиров описано только в работах 1984 г. [28] и в нашей недавней работе [24]. В первом случае авторы использовали метод мечения, для которого характерен высокий расход трития, поэтому целесообразно сравнить полученные значения удельных активностей настоящей работы с данными второй публикации.

Удельная активность меченных тритием АБ18К6 и ДАДБ18К6 составила 42 и 65 ТБк/моль соответственно, а значение удельной активности АДБ18К6, определенное нами ранее, – 108 ТБк/моль. Для оценки влияния строения производных 18К6 на

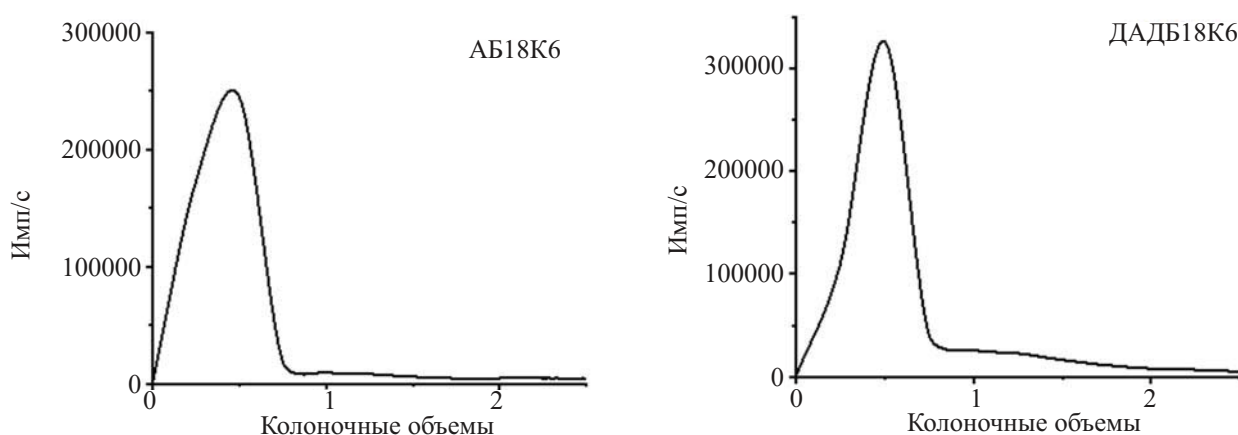


Рис. 3. Профили элюирования АБ18К6 и ДАДБ18К6 на колонках с Al_2O_3 (40×4 мм).

полноту мечения полученные нами в настоящей работе и ранее значения удельной активности представлены в табл. 1. Ранее нами установлено, что введение в структуру молекулы бензольного кольца снижало удельную активность, что видно из данных таблицы на примере 18К6 и бензо-18К6 (89 и 55 ТБк/моль соответственно). Однако, в настоящей работе показано, что такая закономерность отсутствовала для аминоксодержащих производных: удельная активность АДБ18К6 и ДАДБ18К6 (108 и 65 ТБк/моль), имеющих в структуре по два бензольных кольца, выше, чем у АБ18К6 с одним кольцом (42 ТБк/моль). С другой стороны, относительно низкую удельную активность АБ18К6 можно объяснить тем, что в процессе подготовки препарата к введению трития вещество не образовало равномерную тонкую пленку на стенах сосуда, так как АБ18К6 при комнатной температуре – жидкость. Предположительно, в процессе испарения растворителя АБ18К6 собирался на поверхности стекла в виде микрокапель, вследствие чего уменьшалась доступная атомам трития поверхность мишени. Установлено, что присутствие аминоксодержащей группы в молекуле КЭ снижает удельную активность соответ-

ствующего МКЭ. Так, удельная активность АБ18К6 на 13 ТБк/моль меньше, чем бензо-18К6, а удельная активность ДАДБ18К6 на 43 ТБк/моль меньше, чем АДБ18К6.

Показано, что доля образующихся примесей для различных МКЭ может существенно отличаться, например, для АДБ18К6 она составила 12%, а для ДАДБ18К6 возросла до 40%. Такое различие может быть связано как с различием в структуре МКЭ, так и с количеством примесей в исходном препарате. Тем не менее, результаты работы показывают, что метод термической активации трития является эффективным способом введения трития в КЭ. Удельная активность всех полученных меченых МКЭ оказалась достаточно высокой, что позволяет их использовать для изучения ковалентной пришивки к НА.

*Нанесение КЭ на поверхность НА
с последующим изучением свойств
полученных продуктов*

Ранее ковалентное связывание краун-эфиров аминобензо-15-краун-5 и АБ18К6 с поверхностью

Таблица 1. Условия ТСХ МКЭ и характеристики меченых препаратов. Данные для АБ18К6 и ДАДБ18К6 получены в настоящей работе, для остальных МКЭ определены нами ранее [24].

МКЭ	Элюент в ТСХ	R_f	Чистота, %	$A_{уд}$, ТБк/моль
18К6	Этанол	0.75	96	89
Бензо-18К6	Этанол	0.75	91	55
Гидроксиметил-18К6	Этанол	0.8	98	18
АБ18К6	Этанол	0.85	86	42
АДБ18К6	Этанол	0.8	88	108
ДАДБ18К6	Хлороформ	0.85	60	65

Таблица 2. Данные по ковалентному связыванию КЭ с поверхностью ок-STP при различном соотношении НА/КЭ в реакционной смеси

КЭ	Отношение НА/КЭ в реакционной смеси	мкмоль КЭ/г ок-STP
АБ18К6	20	9.3
	10	19.5
АДБ18К6	20	5.1
	10	20.6
ДАДБ18К6	20	16.4
	10	4.9

НА описано только в работе [25], где для образования амидной связи использовали длительное нагревание аминоксодержащих КЭ с НА в вакуумированной ампуле. В данной работе содержание связанных КЭ составляло до 30 % от массы НА. Его оценивали по данным термогравиметрии, что является косвенным методом. В настоящей работе ковалентное связывание проводили в других условиях, и степень связывания определяли по содержанию МКЭ, что является более точным методом. Кроме того, вместо коммерческих НА использовали предварительно окисленные ок-STP, у которых содержание карбоксильных групп на поверхности было выше и, как следствие, ожидалась большая степень связывания КЭ с НА.

Нами определено оптимальное для каждого КЭ отношение масс НА к КЭ для достижения максимальной степени связывания; данные представлены в табл. 2. Так, показано, что в полученных нами образцах максимальное количество связанного КЭ составило около 21 мкмоль на 1 г НА для каждого КЭ, но в случае АБ18К6 и АДБ18К6 оптимальное отношение реагентов составило 10, а в случае ДАДБ18К6 – 20. Таким образом, показано, что различия в структуре изученных аминоксодержащих производных 18К6 не влияют на максимальную степень связывания, но условия ее достижения отличаются. В целом разработанный нами способ можно рекомендовать для связывания любых аминоксодержащих производных КЭ с НА.

Наиболее важные физико-химические свойства STP модифицированных КЭ в сравнении с немодифицированными STP и ок-STP представлены в табл. 3. Из данных табл. 3 видно, что модификация НА приводит к изменению их свойств даже при относительно небольшом связывании КЭ – до 20 мкмоль/г НА. Так, окисление поверхности STP привело к увеличению размера агрегатов в воде с

200 до 485 нм, при этом происходит перезарядка поверхности с +30 до –10.3 мВ. После ковалентной пришивки КЭ размер агрегатов STP лежал в диапазоне от 500 до 700 нм. Интересно, что модификация различными КЭ по разному влияла на изменение размера частиц и ζ -потенциала. Так, ζ -потенциал ок-STP-АБ18К6 с размером агрегатов 500 нм стал близок к нулю, а для ок-STP-АДБ18К6 ζ -потенциал изменился до –26.5 мВ при размере агрегатов около 600 нм. Наибольший размер частиц 700 нм наблюдался для ок-STP-АДБ18К6 при относительно небольшом изменении ζ -потенциала до –15.2 мВ. Таким образом, наиболее устойчивые в воде суспензии среди модифицированных нами краун-эффирами НА образуют ок-STP-АДБ18К6.

Из данных табл. 3 видно, что в результате окисления удельная поверхность наномасов не изменяется, а связывание КЭ с ок-STP мало ее меняет: у ок-STP-АБ18К6 и ок-STP-ДАДБ18К6 уменьшение на 10 м²/г, у ок-STP-АДБ18К6 увеличение на 5 м²/г.

Известно, что суспендирование НА в воде изменяет pH, так как на поверхности НА при контакте с водными растворами происходит гидролиз карбоксильных и аминогрупп. В табл. 3 для сравнения представлены значения pH суспензий 1 г/л изученных НА. Из этих данных видно, что значения различны. Так, суспензия коммерческого STP имеет pH 5.5, близкий к pH бидистиллированной воды (5.6–5.7), а при окислении поверхности возрастает количество карбоксильных групп, вследствие чего pH суспензии ок-STP становится равным 4.5. Суспензия ок-STP с нанесенным АБ18К6 имеет pH 4.8, близкий к pH ок-STP, в то время как суспензии ок-STP с нанесенными АДБ18К6 и ДАДБ18К6 имеют pH 5.4 и 5.2 соответственно.

Таким образом, несмотря на схожесть строения молекул изученных КЭ, при их нанесении на поверхность НА получают наноматериалы, существенно отличающиеся по физико-химическим свойствам – размеру агрегатов в водных растворах, устойчивости суспензий, pH и удельной площади поверхности, что создает предпосылки для дальнейшего изучения данного направления.

В заключение можно отметить, что нами разработан способ, позволяющий создавать новые наноразмерные сорбенты с ковалентно связанными КЭ на поверхности, при этом количество КЭ в препарате надежно определяется с помощью меченных тритием КЭ. С учетом того, что КЭ являются эффективными реагентами для концентрирования щелочных и щелочноземельных элементов, можно полагать, что синтезированные в процессе нашей

Таблица 3. Основные физико-химические свойства исходных и модифицированных STP

НА	Размер агрегатов в воде, нм	ζ-Потенциал	Удельная поверхность, м ² /г	pH суспензии 1 г/л НА в воде
STP	200	+30.0	239	5.5
Ок-STP	485	−10.3	238	4.5
Ок-STP-АБ18К6	511	−0.7	229	4.8
Ок-STP-АДБ18К6	620	−26.5	244	5.4
Ок-STP-ДАДБ18К6	715	−15.2	228	5.2

работы НА могут быть эффективными сорбентами для выделения соответствующих изотопов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Все исследования с АБ18К6 выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 21-33-70030. Все исследования с АДБ18К6 и ДАДБ18К выполнены за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00279, <https://rscf.ru/project/21-73-00279>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zou Q., Li Y.G., Zou L.H., Wang M.Z. // Mater. Charact. 2009. Vol. 60, N. 11. P. 1257–1262.
2. Mohanapriya V., Sakthivel R., Pham N.D.K., Cheng C.K., Le H.S., Dong T.M.H. // Chemosphere. 2023. Vol. 311. Article 136989.
3. Singh K.K., Singh A., Rai S. // Mater. Today Proc. 2022. Vol. 51. P. 1157–1163.
4. Aigbe U.O., Osibote O.A. // Environ. Nanotechnol. Monit. Manag. 2021. Vol. 16. Article 100578.
5. Volkov D.S., Krivoshein P.K., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. // Diam. Relat. Mater. 2020. Vol. 110. Article 08121.
6. Norouzi A.M., Lay E.N., Nareh A.A., Hosseinkhani A., Chapalaghi M. // Results Mater. 2022. Vol. 13. Article 100243.
7. Uthappa U.T., Arvind O.R., Sriram G., Losic D., Ho-Young-Jung, Kigga M., Kurkuri M.D. // J. Drug Deliv. Sci. Technol. 2020. Vol. 60. Article 101993.
8. Tinwala H., Wairkar S. // Mater. Sci. Eng. C. 2019. Vol. 97. P. 913–931.
9. Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Yakovlev R.Yu., Vinokurov S.E., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F. // Diam. Relat. Mater. 2020. Vol. 104. Article 107752.
10. Babenya J.S., Kazakov A.G., Ekatoeva T.Y., Yakovlev R.Y. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2021. Vol. 329, N. 2. P. 1027–1031.
11. Kolotov V.P., Bezaeva N.S. // Advances in Geochemistry, Analytical Chemistry, and Planetary Sciences: 75th Anniversary of the Vernadsky Institute of the Russian Academy of Sciences. 2023. P. 595–601.
12. Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Ivanova M.K., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F. // Nanomaterials. 2020. Vol. 10. Article 1090.
13. Казаков А.Г., Гаращенко Б.Л., Яковлев Р.Ю., Винокуров С.Е., Калмыков С.Н., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 5. С. 396–401.
14. Казаков А.Г., Гаращенко Б.Л., Яковлев Р.Ю., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 6. С. 519–525.
15. Pedersen C.J. // J. Am. Chem. Soc. 1967. Vol. 89, N 10. P. 2495–2496.
16. Awual Md.R., Yaita T., Taguchi T., Shiwaku H., Suzuki S., Okamoto Y. // J. Hazard. Mater. 2014. Vol. 278. P. 227–235.
17. Wang J., Zhuang S. // Nucl. Eng. Technol. 2020. Vol. 52, N 2. P. 328–336.
18. Deb A.K.S., Manju M., Sengupta A., Ali Sk.M. // Chem. Eng. J. Adv. 2022. Vol. 11. Article 100308.
19. Bezhin N.A., Dovhy I.I., Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Tokar' E.A., Tananaev I.G. // Radiochemistry. 2019. Vol. 61, N 6. P. 700–706.
20. Chen F., Yan L., Gao F., Ge X., Xiong Q., Zhang Z., Zhang F., Fan J. // Radiat. Med. Prot. 2022. Vol. 3, N 2. P. 96–100.
21. Ma J., Zhang Y., Ouyang J., Wu X., Luo J., Liu S., Gong X. // Solid State Sci. 2019. Vol. 90. P. 49–55.
22. Chiarizia R., Horwitz E.P., Dietz M.L., Cheng Y.D. // React. Funct. Polym. 1998. Vol. 38. P. 249–257.
23. Mohamud H., van Es E.M., Sainsbury T., Ivanov P., Russell B., Regan P.H., Ward N.I. // Radiat. Phys. Chem. 2017. Vol. 140. P. 57–60.

24. Kazakov A.G., Ekatoва T.Y., Babenya J.S., Vinokurov S.E., Badun G.A. // *Energies*. 2022. Vol. 15. Article 6867.
25. Basiuk V.A., Henao-Holguín L.V., Meza-Laguna V., Basiuk E.V. // *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2016. Vol. 24, N 10. P. 653–661.
26. Patil R.D., Chandam D.R., Mulik A.G., Jagdale S.D., Patil P.P., Deshmukh M.B. // *Synth. Commun.* 2015. Vol. 45, N 16. P. 1902–1911.
27. Lyakhovnenko A.S., Aksenov A.V., Kugotov M.M. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 2010. Vol. 46, N 9. P. 1138–1139.
28. Шишков А.В., Филатов Э.С., Симонов Е.Ф., Унукович М.С., Гольданский В.И. // *ДАН СССР*. 1976. Т. 228, № 5. С. 1237.
29. Бадун Г.А., Чернышева М.Г. // *Радиохимия*. 2023. Т. 65, № 2. С. 158–171.