

СОДЕРЖАНИЕ

Том 64, номер 3, 2022

Перспективы использования палладия из отработавшего ядерного топлива АЭС и пути освоения технологии его выделения на радиохимическом предприятии <i>Ю. А. Похитонов, И. Г. Тананаяев</i>	203
Извлечение палладия из азотнокислых растворов переработки отработавшего ядерного топлива <i>П. В. Давыдова, Ю. И. Корнейко, В. А. Королев, Л. В. Красников, Ю. Л. Крецер</i>	213
Окисление ОЯТ дефектных твэлов РБМК-1000 в условиях сухого хранения <i>В. И. Безносюк, А. П. Креницын, К. Я. Мишин, М. М. Металиди, М. В. Никандрова</i>	217
Исследование возможности глубокого фракционирования рафината переработки отработавшего ядерного топлива по схеме опытно-демонстрационного центра экстракцией смесью ХДК, ПЭО и Д2ЭГФК в полярном растворителе <i>Д. Н. Шишкин, Н. К. Петрова, Н. Д. Голецкий, М. В. Мамчич, А. Д. Ушанов, А. В. Бизин</i>	227
Экстракция иттербия и лютеция растворами моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты в углеводородах из азотнокислых растворов и ее математическое описание <i>Е. В. Амбул, Н. Д. Голецкий, А. И. Медведева, А. А. Наумов, Е. А. Пузииков, М. А. Афонин, Д. Н. Шишкин</i>	233
Сорбция NdF_3 и ThF_4 активными углями и цеолитами из расплава $LiF-NaF-KF$ <i>Ю. С. Федоров, В. В. Самонин, А. С. Зотов, Е. Д. Хрылова, Е. А. Спиридонова, А. Е. Мирославов, А. А. Акатов</i>	241
Радиоэкологический мониторинг радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs в водных источниках острова южный архипелага Новая Земля <i>Ю. В. Дубасов</i>	248
Диспропорционирование актинидов в водных и органических средах <i>В. П. Шилов, А. М. Федосеев, Б. Ф. Мясоедов</i>	256
Отработка режимов растворения уран-бериллиевого ядерного топлива <i>Л. В. Арсеенков, А. М. Сафиулина, В. И. Волк, К. Н. Двоеглазов, Д. В. Зверев, М. В. Логунов, В. С. Ермолин</i>	270
Проработка экстракционной технологии переработки растворов уран-бериллиевого топлива <i>В. И. Волк, Л. В. Арсеенков, А. М. Сафиулина, К. Н. Двоеглазов, Д. В. Зверев, М. В. Логунов, В. С. Ермолин</i>	276
Радионуклиды для β -вольтаических атомных батарей (миниатюрных, энергоемких, с многолетним сроком службы) <i>Л. А. Цветков, С. Л. Цветков, А. А. Пустовалов, В. Н. Вербецкий, Н. Н. Баранов, А. А. Мандругин</i>	281
Источники бета-излучения на основе никеля-63 для бета-вольтаических применений: методологические аспекты технологии изготовления <i>Р. А. Кузнецов, К. С. Бобровская, И. С. Белобров, М. Ю. Тихончев, С. Г. Новиков, А. В. Жуков</i>	289
Концентрирование и определение урана(VI) сорбентом, содержащим фрагменты <i>n</i> -аминобензойной кислоты <i>Ф. Н. Бахманова</i>	297

К 100-ЛЕТИЮ РАДИЕВОГО ИНСТИТУТА ИМ. В.Г. ХЛОПИНА

В январе 2022 г. исполнилось 100 лет Радиевому институту им. В.Г. Хлопина (ранее – Государственный Радиевый институт, Радиевый институт АН СССР). Название института отражает одну из его важнейших первоначальных задач, связанную с получением препаратов радия. На протяжении вековой истории тематика работы института постоянно эволюционировала по мере развития атомной науки и техники, возникновения новых практических задач. Уже с первых лет существования института сформировались основные направления деятельности института: радиохимия, физика ионизирующих излучений и методы их измерения, геология радиоактивных элементов. Исследования в этих областях продолжают по настоящее время. Новые направления возникли в связи с необходимостью овладения атомной энергией в оборонительных и мирных целях. По мере развития атомной энергетики все больше внимания стало уделяться вопросам переработки отработавшего ядерного топлива, обращения с радиоактивными отходами. В последние десятилетия это направление стало одним из основных в деятельности института.

Помимо задач атомной энергетики, развиваются исследования, связанные с применением радиоактивных элементов и изотопов в других областях, прежде всего в ядерной медицине. В частности, произошел своеобразный «возврат к истокам»: изотопы радия сейчас снова в центре внимания ученых, но уже в связи с разработкой терапевтических радиофармпрепаратов. Традиционно важное место в работах института занимают также экологические вопросы, связанные как с естественной радиоактивностью, так и с радиоактивным загрязнением окружающей среды. Продолжаются и фундаментальные исследования в области радиохимии и ядерной физики.

В настоящем выпуске журнала «Радиохимия» собраны работы, выполненные в области радиохимии учеными Радиевского института им. В.Г. Хлопина либо с их участием. Они демонстрируют разнообразие научных задач, решаемых институтом, который остается одним из лидеров радиохимических исследований как в России, так и в мировом масштабе.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПАЛЛАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА АЭС И ПУТИ ОСВОЕНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ЕГО ВЫДЕЛЕНИЯ НА РАДИОХИМИЧЕСКОМ ПРЕДПРИЯТИИ

© 2022 г. Ю. А. Похитонов^{а,*}, И. Г. Тананаев^б

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

^б Дальневосточный федеральный университет, 690090, Владивосток, п. Аякс, д. 10

*e-mail: yarokhitonov@mail.ru

Поступила в редакцию 10.08.2021, после доработки 04.03.2022, принята к публикации 10.03.2022

Извлечение платиноидов (Pd, Rh, Ru) из облученного топлива, выход которых составляет килограммы на тонну, представляет собой сложную проблему вследствие ряда причин как технического, так и экономического характера. В работе предложены пути поэтапного подхода к внедрению технологии выделения металлов платиновой группы (МПГ) на одном из радиохимических предприятий. Представлены сведения по динамике объема производства и цен МПГ в мире за последние десятилетия, а также возможности использования реакторных платиноидов в различных областях. По мнению авторов, представляет интерес рассмотреть проблему выделения и использования «реакторного» Pd в водородной энергетике и при переработке отходов радиохимических предприятий.

Ключевые слова: отработанное ядерное топливо, палладий, родий, рутений.

DOI: 10.31857/S0033831122030017, **EDN:** FPNDXS

ВВЕДЕНИЕ

Первые публикации, касающиеся работ по выделению отдельных продуктов деления из облученного топлива, появились в трудах Второй Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева) в 1958 г. [1]. Уже тогда пришло понимание, что отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) нельзя рассматривать только как отходы или источник делящихся материалов. И на сегодняшний день точка зрения, что ОЯТ является ценным сырьевым источником для целого ряда важных радионуклидов, является общепринятой, и их промышленное производство реально существует в нашей стране и за рубежом. Так, например, на ПО «Маяк» многие годы проводится наработка цезия, стронция и других нуклидов, востребованных в народном хозяйстве.

Из перечня радионуклидов, содержащихся в ОЯТ, особого внимания заслуживают металлы платиновой группы (МПГ). Поиски способов извлечения МПГ из топлива были начаты давно [2]. Однако, несмотря на все достигнутые успехи в этой области, ни в одной стране не было предложено приемлемого промышленного метода, позволяющего извлекать платиновые металлы из реальных радиоактивных растворов, образующихся при переработке ОЯТ АЭС. Среди причин, которые привели к сложившейся ситуации, хотелось бы отметить, что освоение технологии переработки топлива начиналось с целью выделения плутония (урана) в рамках решения оборонных задач, но никак не для извлечения отдельных продуктов деления для какого-либо коммерческого использования.

Пожалуй, впервые задача промышленного выделения МПГ и других продуктов деления была озвучена в проекте завода РТ-2 с производительностью от 900 до 3000 т/год по урану, но эти планы не на-

шли воплощения. Отметим также, что были и другие отдельные программы по выделению МПГ из топлива и их дальнейшему использованию в народном хозяйстве и по созданию резерва техногенных платиноидов.

Вместе с тем, разработка даже самых эффективных технологий выделения Pd, Rh, Ru не может привести к их внедрению, если на них не будет устойчивого спроса со стороны потребителей. Перспективы выделения «реакторного» Pd (Rh) из продуктов переработки ОЯТ будут определяться в первую очередь потребностями техники и возможностью его появления на рынке по более низким ценам по сравнению со стоимостью платиноидов из рудных источников [3].

Помимо себестоимости МПГ, которые в будущем будут извлекать из топлива, остается другой важный вопрос – есть ли возможность замены природных элементов (из рудного сырья) на техногенные металлы, обладающих рядом специфических свойств. Принятие стратегических решений по проблеме платиноидов должно проходить с учетом их количеств, которые могут быть получены, а также с учетом возможности их использования в обозримом будущем.

Целью представленной работы было наметить возможные пути поэтапного внедрения технологий выделения МПГ, которые будут совместимы с основной технологией предприятия и с минимальным вмешательством в существующий производственный процесс. Вместе с тем, на начальном этапе будет не менее важно совместить практику выделения МПГ (например, палладия) с текущими задачами основного производства, связанными с модернизацией узла остекловывания.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ВЫДЕЛЕНИЯ МПГ

При появлении реального спроса на техногенные МПГ рано или поздно встанет вопрос о выборе способа и промышленного предприятия, на котором начнется освоение технологии выделения платиноидов, и все это будет проходить в условиях действующего производства.

В более отдаленной перспективе будут решаться вопросы выделения Pd, Rh (Ru) и создания резерва

с перспективой их использования в будущем. При таком подходе потребуется пересмотр режима работы многих других узлов в схеме завода и, в первую очередь, узла растворения и операций по обращению с нерастворимыми осадками.

При планировании работ на предприятии нужно будет учитывать два важных обстоятельства. Прежде всего, надо будет знать распределение платиноидов по узлам существующей схемы и особенности их химического поведения, определяющие распределение по отдельным продуктам в схеме. Эти вопросы играют исключительно важную роль, поскольку отдельные продукты в схеме завода существенно отличаются как по содержанию платиновых металлов, так и по удельной активности.

Также необходимо учитывать и наличие всего имеющегося оборудования в основном производстве (и возможность ремонта). Нельзя забывать, что главным требованием при выборе того или иного метода для выделения платиноидов остается условие полной совместимости с действующей схемой переработки ОЯТ, включая операции фракционирования ВАО и дальнейшее обращение со всеми отходами.

Полный обзор методов и предложенных схем выделения МПГ из ОЯТ не входил в задачи данной публикации. Здесь был сделан акцент на методы, которые наиболее подходят на первом этапе их освоения на предприятии, не затрагивают основную технологию и могут быть реализованы с минимальными затратами.

Когда мы говорим о проблеме выделения платиноидов, сразу же отметим, что на сегодняшний день большинство публикаций посвящено Pd, что во многом объясняется более простой и лучше изученной химией его соединений в нитратных средах.

Гораздо сложнее ситуация с Rh, где и число публикаций гораздо меньше. Говоря о возможности выделения родия, отметим, что по сравнению с палладием его химия гораздо сложнее, и сейчас нет достоверных данных по его распределению в Пурекс-процессе. В то же время ионообменное и экстракционное выделение родия малоперспективно, поскольку наиболее устойчивая форма $цис-[Rh(NO_2)_3(H_2O)_3]$ имеет нулевой заряд.

Что касается рутения, то целью первых работ по его выделению было стремление исследователей

увеличить степень очистки целевых продуктов от радиоактивных изотопов Ru в I цикле Пурекс-процесса, а вопрос о выделении рутения как целевого продукта никогда не рассматривался. Для «реакторного» Ru вопрос спроса не столь актуален и малопривлекателен для потенциальных потребителей ввиду малой востребованности. Но ситуация может коренным образом измениться в случае появления непредвиденного (и большого) спроса в каких-нибудь совершенно новых стратегических областях, например, в металлургии, для замены Re в жаропрочных сплавах на Ru.

Наиболее удобным представляется извлечение основной массы рутения на операции растворения топлива путем отгонки в виде четырехоксида. В будущем при внедрении операции волоксации отгонка рутения может стать основным методом для его выделения.

На сегодняшний день в качестве потенциальных источников, из которых можно извлекать платиноиды на промышленном предприятии, в первую очередь следует назвать рафинат I экстракционного цикла Пурекс-процесса и отходы узла растворения топлива (нерастворимые осадки).

Первые работы по выделению палладия на ПО «Маяк» с участием сотрудников Радиевого института были проведены в 1970-х гг., и в качестве продукта для извлечения палладия как раз и был использован рафинат I цикла. Для выделения Pd в экспериментах использовали активированный уголь, и было получено около 660 г «реакторного» палладия. Степень очистки после аффинажа от γ -активных примесей составила $\geq 10^{11}$ [4].

Помимо активированного угля в ряде работ использовали сорбенты различных классов: Amberlite, Dowex и отечественный ионообменник ВП1-АП. При сорбции палладия из растворов азотной кислоты наиболее удачным оказался опыт использования отечественного амфолита ВП1-АП. [5]. В результате проведенных экспериментов был получен коэффициент очистки от β -активных радионуклидов 3×10^2 при степени извлечения Pd 88.6%.

По мере совершенствования экстракционных технологий под задачи фракционирования в литературе росло число публикаций по выделению Pd из высокоактивных отходов (ВАО) с использованием различных экстрагентов. Из предложенных

экстракционных систем для переработки ВАО и последующего выделения Pd интерес представляют системы на основе нейтральных фосфорорганических соединений – алкилфосфиноксидов и карбамоилфосфиноксидов. В рамках предложенных вариантов Труэкс-процесса наряду с выделением ТПЭ, РЗЭ, U, Pu можно достичь селективного выделения Pd в отдельный продукт [6]. Отметим, что высокая емкость экстрагента позволяет перерабатывать растворы любого состава вплоть до упаренных рафинатов первого экстракционного цикла.

Положительные результаты экспериментов на модельных растворах были также получены при использовании экстракционных систем на основе изоамилдиалкилфосфиноксида (ФОР), каликсаренов и диамидов дипиколиновой кислоты. Однако, несмотря на положительные результаты проведенных исследований, рассчитывать на внедрение (или даже опытную проверку) экстракционных методов в действующем производстве не приходится. Об этом можно будет говорить только после изменения подхода ко всей схеме переработки ОЯТ и когда появится возможность серьезной модернизации оборудования в цикле фракционирования. Принимая во внимание вышесказанное, на первом этапе работ по выделению МПГ из ОЯТ на промышленном предприятии следует обратить внимание на более простые технологии, использование которых минимально затронет действующее производство.

В отличие от экстракционных систем, предусматривающих выделение интересующих нас металлов, использование электрохимического или осадительного процесса может быть проведено на отдельном продукте, отобранном из основной технологической схемы работающего предприятия. И эти операции не приводят к необходимости остановки или ремонта основной схемы рециклирования делящихся нуклидов и последующей переработки ВАО.

Осадительные методы достаточно привлекательны с точки зрения как аппаратного оформления, так и возможности получить высокую очистку за одну операцию. Ввиду химических особенностей ионов Pd в азотнокислых растворах выделение Pd в виде металла кажется более предпочтительным по сравнению с его осаждением в виде какого-либо труднорастворимого соединения.

В Радиевом институте был исследован процесс осаждения палладия с использованием гидразина и монооксида углерода (СО) [7]. При комнатной температуре и избытке гидразина восстановление палладия сопровождается выпадением белого осадка гидразината палладия состава $[Pd(N_2H_4)_2](NO_3)_2 \cdot nH_2O$. При нагревании и выдерживании раствора гидразинат палладия разлагается с образованием металлического палладия. Параллельно с процессом осаждения гидразината идет радиолитическое окисление гидразина, конечными продуктами которого являются азотистоводородная кислота, азот и нитрат аммония.

С учетом полученных результатов было предложено проводить осаждение палладия из нагретого раствора с растянутым во времени порционным добавлением гидразина. Таким образом, удалось решить задачу осаждения палладия в виде металла, минуя стадию образования объемного осадка гидразината. В диапазоне кислотности 0.9–3.0 моль/л при комнатной температуре 80–90% Pd выпадало в осадок. Повышение температуры раствора до 70°C и выше приводило к снижению количества осадка. Это могло быть связано с растворимостью гидразината палладия и его разрушением. Несмотря на достаточно высокую эффективность выделения палладия, необходимо отметить, что в случае практического использования данного процесса в технологии переработки ВАО присутствие в растворе даже небольших количеств гидразина крайне нежелательно.

Более предпочтительным является использование газообразных реагентов (водород, монооксид углерода, метан, этилен и др.). Как показали эксперименты, только монооксид углерода способен восстанавливать палладий до металла из азотнокислых растворов. Предварительное введение в азотнокислые растворы палладия добавок ряда реагентов дает возможность осаждать палладий монооксидом углерода даже при высокой кислотности [7]. При этом были получены высокие значения коэффициентов очистки от присутствующих в растворе радионуклидов. Для таких радионуклидов, как ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{154}Eu и ^{241}Am , коэффициенты очистки палладия составили свыше 1×10^3 . Вместе с тем, отметим, что для ^{106}Ru и ^{125}Sb коэффициент очистки оказался не более 10. На предложенный способ был получен патент [8].

В одной из последних публикаций [9] для выделения палладия было предложено использовать осадок, включающий композицию гексацианоферратов железа и калия. Было показано, что степень извлечения Pd не зависит от кислотности раствора вплоть до концентрации азотной кислоты 5 моль/л. В экспериментах при извлечении Pd из модельного раствора последний извлекался практически полностью, и в состав образующегося композита входят цезий, молибден и серебро.

С точки зрения простоты аппаратного оформления в условиях работающего предприятия наиболее простым будет применение электрохимического способа выделения Pd. Также отметим отсутствие дополнительных реагентов, которые могут оказать отрицательное влияние на дальнейших стадиях переработки отходов.

Восстановление ионов Pd(II) протекает на платиновом электроде при потенциалах 0.1–0.2 В относительно нормального водородного электрода в широком интервале концентраций азотной кислоты, и скорость осаждения Pd на катоде будет определяться плотностью тока и условиями, обеспечивающими поступление ионов в прикатодный слой из объема раствора.

В соответствии с результатами экспериментов, представленных в работах японских ученых [10, 11], при концентрации азотной кислоты 2.5 моль/л и плотности тока 500 мА/см² из модельного раствора можно получить на катоде следующие значения выхода (%): Ru 23, Rh 28, Pd 94 и Tc 68. Таким образом, использование разницы в потенциалах осаждения и растворения осажденных металлов может позволить проводить количественное извлечение (и разделение) металлов платиновой группы.

Был предложен вариант процесса, в котором металлы платиновой группы извлекают из раствора после растворения топлива перед экстракционной переработкой. Согласно предложенной концепции, из раствора проводят выделение платиновых металлов с использованием электрохимических процессов, после этого из раствора экстрагируют U, Pu, Np и далее из рафината извлекают Am и Cm [12].

Результаты по электрохимическому выделению палладия, в том числе в неводных средах, приведены в работах индийских исследователей [13–15]. По мнению авторов работы [15], процесс селек-

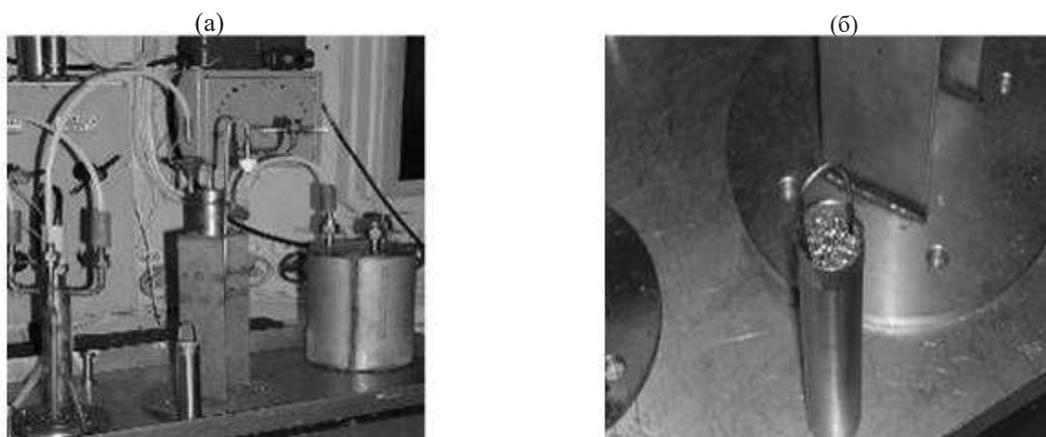


Рис. 1. Общий вид электрохимической ячейки (а) и вставка с насадкой из алюминия и нержавеющей стали (б).

тивного электрохимического выделения палладия может быть применен в сочетании с другими методами, например, после экстракции проводится его осаждение в виде металла.

Большой объем экспериментальных исследований по выбору режима электрохимического выделения Pd был проведен в Радиовом институте [5, 16, 17], и в отличие от общепринятых схем электрохимического осаждения было предложено использовать короткозамкнутую электродную пару. Если в раствор поместить биметаллическую пару, например, алюминий и нержавеющую сталь, палладий может быть выделен в виде металла на катоде. При контакте с раствором биметаллическая пара приобретает потенциал в интервале от +0.4 до +0.6 В. Эксперименты проводили в специально разработанной электрохимической ячейке (рис. 1). Рабочий объем ячейки составил 100 см³. Внутри корпуса была помещена специальная вставка, заполненная отрезками стальной и нержавеющей проволоки.

В условиях работающего предприятия будет достаточно просто провести в такой электрохимической ячейке небольшого объема (~200–1000 см³) первые эксперименты на установке, не связанной с основным технологическим процессом.

Использование электрохимического способа выделения в условиях действующего производства не только позволит осуществить наработку продукта (Pd), но и во многом поможет решить задачу очистки производственных растворов, поступающих на остекловывание.

Дальнейшее освоение электрохимической технологии и усовершенствование более крупных опытных установок позволит внедрить методы извлечения, помимо палладия, других платиноидов и технеция.

В завершении обзора методов, позволяющих извлекать Pd из водных растворов, остановимся на вопросе возможного использования и другого потенциального источника, а именно, нерастворимых осадков узла растворения топлива. По существующей технологии эти осадки отправляются на захоронение вместе с циркониевыми оболочками, и сепарация этих продуктов не предусмотрена.

Число публикаций, посвященных изучению состава осадков и методам обращения с ними, гораздо меньше по сравнению с работами по водной химии платиноидов. На сегодняшний день достоверно известно, что нерастворимые остатки, образующиеся при растворении ОЯТ, представляют собой полидисперсные частицы различных фаз: пятерного сплава Mo–Tc–Ru–Rh–Pd, оксидов и оксигидратов этих металлов, нерастворившегося топлива (UO₂, PuO₂) и мелких фрагментов оболочек.

Основными факторами, определяющими количество и состав осадков, образующихся на стадии переработки топлива, являются степень выгорания и условия растворения. Количество нерастворимых остатков растет примерно линейно с ростом выгорания. В их состав входят: 0.5–5% Tc, ~20% Mo, 50–60% Ru и ~10% Rh + Pd. К сожалению, до настоящего времени процессы растворения облученного топлива и сопутствующие процессы осадкообразо-

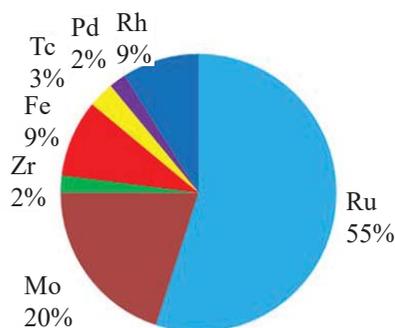


Рис. 2. Диаграмма распределения основных компонентов в осадке ОЯТ ВВЭР-1000 [19].

вания изучены недостаточно, и среди авторов публикаций нет единого мнения о механизме их образования.

Работы по изучению нерастворимых осадков после растворения облученного топлива реактора ВВЭР-1000 с разным выгоранием были проведены в Радиовом институте. Их целью явилось не только определение массы и состава первичных осадков, но и исследование природы вторичных осадков, образующихся в процессе выдержки уже осветленных растворов. Полученные результаты приведены в работе [18].

Было показано, что содержание платиноидов в осадках от растворения топлива с разным выгоранием может сильно отличаться в зависимости от условий получения растворов (табл. 1). На основании результатов работы [18] были выполнены расчеты

и наглядно показано, что в зависимости от условий растворения (и выдержки растворов) относительный выход отдельных продуктов деления (Pd, Rh, Ru, Zr, Mo), а также U и Pu в осадки может быть большим.

Во многом аналогичные результаты были получены в работах ПО Маяк (табл. 2). Диаграмма распределения основных компонентов взвесей, присутствующих в растворах ОЯТ ВВЭР-1000 (по средним значениям), приведена на рис. 2 [19].

Согласно результатам масс-спектрального анализа, основными компонентами осадка являются Ru, Mo, Al и Mg. Сумма массовых долей составляет 86% к массе осадка (остальные компоненты идентифицированы не были).

Задача анализа высокоактивных продуктов связана с трудностями как при пробоотборе, так и непосредственно при анализе и оценке результатов. Обращает на себя внимание наличие Na, Mg, Al, K, Ca, Cu, образующих хорошо растворимые соли как в воде, так и в азотной кислоте. Очевидно, что эти соли должны были вымыться из осадков при их промывке в процессе подготовки к вскрытию. Причины загрязнения проб растворов от вскрытия осадков неясны и требуют отдельного изучения. Необходимо подчеркнуть и другое важное обстоятельство. Условия растворения (концентрация кислоты, температура) оказывают настолько сильное влияние на массу и состав, что даже при использовании в экспериментах одинаковых образцов то-

Таблица 1. Условия проведения экспериментов по растворению топлива и результаты анализа по содержанию платиноидов в первичных осадках

Выгорание, МВт·сут/(кг U)	Условия растворения		Выход первичных осадков, % от массы топлива	Содержание элементов в воздушно-сухом осадке, мас%		
	температурный режим	концентрация кислоты в фильтрате, моль/л		Pd	Rh	Ru
15.0	Кипение	3.1	0.023	15	8	27
	Кипение 80°C	1.7	0.25	28	13	48
23.8	Кипение	2.8	0.055	3.6	13	43
	Кипение 80°C	3.3	0.071	11	14	58
41.1	Кипение	3.5	0.27			
	Кипение 80°C	3.3	0.18	8.2	13	48
43.1	Кипение	3.2	0.20	28	13	48
	Кипение 80°C	3.7	0.44	7.0	4.0	22
53.8	Кипение	2.6	0.37	13	10	25
	Кипение 80°C	3.2	0.41	7.0	4.5	24

Таблица 2. Данные анализа раствора после растворения топлива и рафината 1-го экстракционного цикла на комбинате Маяк

Продукт	Массовая концентрация, мг/л	Результат анализа проб от операций			
		1	2	3	4
Раствор от растворения ОЯТ, выгорание 25–28 ГВт·сут/(т U), выдержка 4.7 года	Ru	296.0	503.0	–	–
	Rh	60.2	92.9	–	–
	Pd	137.0	254.0	–	–
Высокоактивный рафинат 1-го экстракционного цикла, выгорание 47.1 ГВт·сут/(т U), выдержка 5.2–6.7 года	Ru ^{стаб}	420	400	400	–
	¹⁰⁷ Pd	20	5.6	4	38

плива можно получать осадки, сильно отличающиеся по своему составу. В свою очередь, изменение состава осадков приводит к изменению их удельной активности и содержания в них урана и плутония.

Подводя итог сказанному выше, попробуем определить 2 направления в подходе к обращению с нерастворимыми осадками. Первый вариант связан с режимом растворения, при котором будут созданы условия максимально полного перевода МПГ в раствор. При этом платиноиды можно будет извлечь из раствора перед циклом экстракции.

Альтернативой такого подхода является решение задачи максимально полного выведения МПГ в осадок. Обеспечить условия полного выделения платиноидов в осадок достаточно сложно. Трудность заключается в выборе оборудования, обеспечивающего эффективное осветления большой массы трудно фильтруемых осадков. Не будем забывать и о больших потерях урана (плутония), которые останутся в осадке.

С другой стороны, если операцию растворения–фильтрации проводить с целью максимально возможного выделения платиноидов и других мновалентных продуктов деления (молибден, цирконий), то можно получить значительный выигрыш на следующих стадиях переработки (упаривание, остекловывание ВАО). Задача дальнейшего извлечения платиновых металлов из таких осадков представляется достаточно сложной, но, тем не менее, отрицать такую возможность не следует.

Главным преимуществом такого подхода будет возможность создавать некий запас платиноидов в нерастворимых осадках, который в дальнейшем может быть использован. И в случае успеха перед про-

мышленным предприятием откроется возможность снять проблему очистки ВАО перед остекловыванием, где присутствие МПГ крайне нежелательно. Здесь же отметим, что использование высокотемпературных методов для выделения платиноидов перед остекловыванием представляется нецелесообразным.

Еще раз подчеркнем, что задачи планируемых работ по выделению МПГ на предприятии надо четко разделить во времени с учетом технической возможности и актуальности их проведения для самого производства, а также и появлением областей, где они будут востребованы.

И самым простым методом с точки зрения аппаратурного оформления в условиях работающего промышленного предприятия будет электрохимический способ выделения Pd с использованием короткозамкнутой электродной пары. Имеющейся на сегодняшний день информации вполне достаточно для подготовки проекта небольшой установки с привязкой к оборудованию, имеющемуся на производстве.

Разработка технологии выделения МПГ из всей массы ОЯТ, выгруженного и находящегося на хранении, будет востребована только в будущем. К этому времени в топливе останутся только стабильные нуклиды Rh (Ru), и низкая активность самого топлива сделает эти платиноиды более доступными и дешевыми.

Задача промышленного освоения технологии выделения МПГ из отработавшего топлива неразрывно связана с появлением спроса на эти технологические металлы. Поэтому, начиная с первых публикаций, наряду с описанием различных методов

выделения платиноидов мы старались наметить те области техники, где МПГ будут востребованы [3]. Наиболее полно обзор по запасам платиноидов, динамике мировых цен и прогнозам применения техногенных металлов представлен в работах [20, 21].

ВОЗМОЖНЫЕ ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕАКТОРНЫХ МПГ, РАЗВИТИЕ КОТОРЫХ ПРИВЕДЕТ К ИХ ПРОМЫШЛЕННОМУ ПРОИЗВОДСТВУ

Мировые ресурсы платиноидов, включая запасы в недрах, на конец XX в. оценивались в 120–140 тыс. т. Мировым лидером по запасам платиноидов является ЮАР (залежи составляют 95% всех мировых запасов). На долю России приходится около 2% [22]. Но благодаря составу руд Россия на сегодняшний день является мировым лидером в производстве палладия и родия. Четыре крупнейших компании контролируют 90% всей добычи палладия, и среди них ГМК «Норильский никель», на долю которого приходится около 37% всей мировой добычи. Структура мощностей по добыче МПГ в России и ЮАР коренным образом различается. В рудах ЮАР преобладает платина, объем производства которой примерно в 2 раза больше, чем палладия. В России же запасы палладия в рудах более чем в 3 раза превышают запасы платины. И поэтому, если проводить сопоставление с ЮАР, то при существенно меньших объемах добычи платины (по сравнению с ЮАР) Россия больше добывает палладия, и уже с 1970-х гг. СССР был основным поставщиком палладия на мировом рынке.

На сегодняшний день основная масса потребляемого в мире палладия расходуется на катализаторы дожигания выхлопных газов в автомобилях и в химической промышленности [21]. И автомобильный сектор остается основным сегментом спроса на палладий (82% от общего спроса в 2020 г.).

Не будем забывать, что помимо постоянного роста производства в горнорудной отрасли в мире происходит постоянный рост производства рециклируемых МПГ. И рецикл этих металлов растет каждым годом.

С точки зрения химических свойств замена палладия, произведенного из рудных источников, на палладий из ОЯТ вполне допустима. Присутствие

небольших количеств ^{107}Pd никак не повлияет на его каталитическую активность. Низкая удельная активность изделий (катализаторов), содержащих в своем составе нуклиды ^{107}Pd , на первый взгляд, не будет представлять какой-либо значимой опасности для потребителей. Но при этом не будем забывать о двух важных обстоятельствах.

Во-первых, само производство катализаторов сразу попадет в сферу обращения с радиоактивными материалами. А это повлечет целый ряд проблем как в самом производстве таких катализаторов, так и при использовании автомобилей.

Другим серьезным препятствием является то, что палладий входит в состав государственных стратегических материалов, и при использовании «реакторного» палладия всегда существует риск смешения эти продуктов. И никто не может дать гарантий, что этого не произойдет в процессе использования катализаторов или при обращении с отработавшими свой срок изделиями (при рецикле). Сейчас мало кто помнит, что это обстоятельство послужило причиной сворачивания в СССР программ по использованию платиноидов, которые планировалось извлекать из отработавшего топлива [3].

На увеличение спроса на палладий может повлиять рост интереса к возобновляемым источникам энергии, где палладий используется в солнечных батареях и существенно повышает их эффективность за счет улучшения проводимости контактов металл–полупроводник. Были также разработаны материалы на основе палладия, обладающие термоэлектрическими свойствами. Другой перспективной сферой можно считать применение палладия в газовых сенсорах – устройствах для контроля загрязнения окружающей среды и контроля состава газов в ряде технологических процессов.

Наиболее вероятно ожидать спроса на «реакторный» палладий в областях, где работа с радиоактивными веществами не потребует серьезных изменений в лицензировании и ограничений, обусловленных работой с РАВ.

Речь идет о применении Pd в процессах и аппаратах, применяемых в атомной энергетике, изолированной от гражданского сектора. Одним из таких применений может быть обращение с водородом и защита от избыточного давления в корпусах реакторов с кипящей водой. Для удаления водорода

из корпуса реактора исследовали возможность использования тантала с покрытием из палладия. Использование уникальных свойств палладия по отношению к водороду может найти применение в процессе «сухого» хранения облученного ядерного топлива [3].

Заслуживает внимания идея использования «реакторного» палладия и в технологии переработки ОЯТ на стадии волоксидации топлива. В процессе окисления отработавшего топлива в газовую фазу переходит более 99% трития, который может быть выделен в отдельный продукт в виде гидрида палладия.

С другой стороны, в литературе известен малорастворимый иодид палладия, который может претендовать на роль соединения для долговременного хранения и/или окончательного захоронения ^{129}I . И использование «реакторного» палладия для синтеза подобных продуктов в данном случае представляется вполне оправданным [23].

Точно так же можно рассчитывать на использование реакторного палладия при выборе композиций для иммобилизации трансплутониевых элементов. Отличительной чертой палладия по сравнению с другими платиноидами является его способность растворяться в азотной кислоте. Если использовать материалы на основе Pd для длительного хранения ТПЭ и возникнет необходимость их извлечь, будет достаточно провести растворение в азотной кислоте с последующим экстракционным извлечением (разделением) интересующих элементов (например, Am, Cm) [20].

Отметим, что переход на водородную энергетику и крупномасштабное производство водорода, а также его хранение, транспортировка и использование для выработки энергии с помощью топливных элементов могут стать главным фактором, который приведет к спросу на реакторный палладий. Трудно прогнозировать темпы развития этой новой отрасли, но с уверенностью можно сказать, что при растущем дефиците палладия на рынке востребованность «реакторного» палладия станет реальностью.

Также отметим, что будущее водородной энергетики напрямую связано с успехами создания промышленных высокотемпературных газоохладяемых реакторов (ВТГР). С помощью высокотемпературного тепла можно осуществлять процессы

разложения и газификации органического топлива и получать водород. Трудно сейчас оценить объем палладия, который потребуются в случае успешной реализации намеченных планов, но именно использование «реакторного» палладия внутри пристанционного комплекса ВТГР будет вполне оправданным.

Если говорить о Rh и Ru, то состав смесей их радионуклидов, образующихся в ОЯТ, после выдержки позволяет использовать эти металлы в технике без каких-либо ограничений, наравне с полученными из рудных источников.

Резюмируя сказанное, повторим, что благодаря уникальным свойствам платиноиды остаются незаменимы во многих областях. И никто не может гарантировать, что в ближайшие десятилетия не появятся новые направления в технике, где будут востребованы платиноиды из отработавшего топлива.

Авторы не претендуют на отсутствие в статье спорных и недостаточно обоснованных положений, но очень надеются, что высказанные предложения будут внимательно проанализированы и учтены при планировании будущих работ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Самым простым методом с точки зрения аппаратного оформления в условиях работающего промышленного предприятия представляется использование на первом этапе электрохимического способа выделения Pd. Имеющейся на сегодняшний день информации достаточно для подготовки проекта небольшой установки. Эти работы будут способствовать и решению другой насущной задачи, а именно, удаления палладия из растворов ВАО перед остекловыванием. И серьезным подспорьем для старта работ могут стать результаты совместных исследований в Радиовом институте (Отделении прикладной радиохимии, Гатчина) и на ПО «Маяк».

Поскольку ожидать появления спроса на технологические платиноиды в традиционных отраслях не представляется возможным, первым шагом на пути промышленного применения «реакторного» палладия может стать его использование в радиохимической отрасли (изоляция РАО, улавливание водорода (трития)).

Существенные изменения на рынке могут произойти при дальнейшем успешном развитии водородной энергетики, которая, в свою очередь, будет базироваться на использовании высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов (ВТГР).

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны К.К. Корченкину за помощь в подготовке работы и предоставленные материалы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по <https://doi.org/10.31857/S0033831122030017> для авторизированных пользователей

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Топчиев А.В., Аладьев И. Т., Савицкий И.С.* Тр. Второй Междунар. конф. по мирному использованию атомной энергии, Женева 1958. Докл. советских ученых. Получение и применение изотопов / Под общ. ред. Г.В. Курдюмова, И.И. Новикова. М.: Атомиздат, 1959. С. 7–24.
2. Feasibility of separation and utilization of ruthenium, rhodium and palladium from high level wastes: IAEA Tech. Rep. Ser. Vienna: IAEA, 1989. N 308.
3. *Похитонов Ю.А.* // Атом. стратегия. 2021. № 173. С. 11–15.
4. *Зайцев Б.Н., Королев В.А., Попик В.П., Прокопчук Ю.З., Чубаров М.Н.* // Радиохимия. 1988. Т. 30, № 3. С. 411–412.
5. *Похитонов, Ю.А., Давыдов В.А., Киришин М.Ю., Королев В.А., Рязанцев В.И., Савин Р.А.* // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 2. С. 151–153.
6. *Похитонов, Ю.А., Зайцев Б.Н., Квасницкий И.Б., Королев В.А.* // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 4. С. 343–346.
7. *Похитонов Ю.А., Гевирц В.Б., Зеленцова Л.А., Козлов А.Е.* // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 4. С. 347–350.
8. *Похитонов Ю.А., Гевирц В.Б., Зеленцова Л.А., Козлов А.Е.* Пат. RU 2228380. 2004.
9. *Давыдова П.В., Корнейко Ю.И., Королев В.А., Красников Л.В., Крецер Ю.Л.* // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 3. С. 213–216.
10. *Koizumi K., Ozawa M., Kawata T.* J. Nucl. Sci. Technol. 1993. Vol. 30, N 11. P. 1195–1197.
11. *Ozawa M., Sano Y., Nomura K., Koma Y., Takanashi M.* A new reprocessing system composed of PUREX and TRUEX processes for total separation of long-lived radionuclides. Akasaka, Tokyo, Japan: Japan Nuclear Cycle Development Inst. (JNC). II paper 1.pdf (yandex.ru)
12. *Ozawa M., Ishida M., Sano Y.* // The Third Russian-Japanese Seminar on Technetium (Tc-2002): Extended Synopses. Dubna, Russia, June 23–July 1, 2002. P. 82–85.
13. *Giridhar P., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V.* // Hydrometallurgy. 2006. Vol. 81, N 1. P. 30–39.
14. *Jayakumar M., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G.* // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52, N 24. P. 7121–7127.
15. *Jayakumar M., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R.* J. Appl. Electrochem. 2009. Vol. 39, N 10. P. 1955–1962.
16. *Похитонов, Ю.А., Киришин М.Ю.* // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 1. С. 334–338.
17. *Похитонов Ю.А., Киришин М.Ю.* Пат. RU 2235374. 2002.
18. *Бураков Б.Е., Похитонов Ю.А., Рязанцев В.И., Савин Р.А., Сапрыкин В.Ф., Рэнс П.Д. (Rance P.J.W.)* // Радиохимия. 2010. Т. 53, № 3. С. 342–345.
19. *Машкин А.Н.* Особенности переработки ОЯТ Влияние выгорания на особенности переработки ОЯТ. Выполнение требований на готовую продукцию со стороны фабрикации топлива / VII Междунар. школа по обращению с ОЯТ энергетических реакторов. М., 03.09.2019.
20. Палладий. Мировая добыча, потребление и торговля в 2019 году. Кто лидеры? <https://zen.yandex.ru/media/statistica/palladii-mirovaia-dobycha-potreblenie-i-torgovlia-v-2019-godu-kto-lidery-5ed38550a12a0d12252838f8>
21. Обзор рынка металлов платиновой группы. Центр интеграционных исследований 04/2019. https://eabr.org/upload/iblock/b32/EABR_Platinum-Group-Metals_04_2019.pdf
22. Platinum Group Metals World Reserves. http://americanresources.org/wp-content/uploads/2011/05/PtGroup_Reserves_small.jpg
23. *Похитонов Ю.А.* // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 1. С. 21–27.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2022 г. П. В. Давыдова*, Ю. И. Корнейко, В. А. Королев,
Л. В. Красников, Ю. Л. Крецер

Радиевый институт им. В. Г. Хлопина, 194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28
*e-mail: davydova@khlopin.ru

Поступила в редакцию 03.08.2021, после доработки 12.11.2021, принята к публикации 18.11.2021

Исследована возможность извлечения палладия из азотнокислых растворов одновременно с синтезом гексацианоферрата(II) (ГЦФ) железа(III) *in situ*. Найдено молярное отношение реагентов Pd : ЖКС : Fe(III) = 1 : 2 : 2 (ЖКС – желтая кровяная соль), обеспечивающее полное извлечение палладия в диапазоне концентраций азотной кислоты 1–5 моль/дм³. Из раствора, моделирующего ВАО от переработки ОЯТ, вместе с палладием извлекаются полностью цезий и в значительных количествах молибден и серебро.

Ключевые слова: палладий, степень извлечения, гексацианоферраты, высокоактивные отходы, отработавшее ядерное топливо, азотнокислые растворы

DOI: 10.31857/S0033831122030029, **EDN:** FPNLXX

ВВЕДЕНИЕ

Палладий входит в состав азотнокислых высокоактивных отходов (ВАО) переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Общепринятой концепцией обращения с жидкими ВАО является их включение в стеклянные матрицы. Попадание металлов платиновой группы (МПГ) вместе с ВАО в стеклоплавильные печи может привести к возникновению эксплуатационных проблем [1]. Например, в США оседание МПГ на дно плавителя привело к полной остановке установки остекловывания и сложному ремонту оборудования [2]. Таким образом, извлечение МПГ, в том числе палладия, из ВАО, направляемых на остекловывание, способно существенно снизить эксплуатационные расходы.

Среди многих работ, посвященных извлечению палладия из азотнокислых растворов различными методами (экстракционными, сорбционными и др.), встречаются работы, связанные с использованием для этой цели ферроцианидов различных металлов (см., например, [3–6]). В работах [3, 4] для извлечения благородных металлов из слабокислых сред (рН 1–5) исследовали ферроцианиды, полученные из растворов гексацианоферратов(II) и (III)

калия и солей различных металлов-осадителей (Fe, Cu, Ni, Al, Zn, Cr, Co). Авторы работы [3] отметили как невозможность получения стехиометрического Pd₂[Fe(CN)₆], так и полного извлечения палладия без введения в раствор металла-осадителя. В той же работе была показана возможность извлечения палладия из отработанных электролитических растворов с помощью *in situ* образования гексацианоферратов металлов, содержащихся в этих растворах.

Нам представляется актуальным распространить этот подход на растворы ВАО с существенно большей кислотностью 1–5 моль/дм³, так как концентрация азотной кислоты в растворах ВАО может меняться в значительном диапазоне в зависимости от технологии переработки ОЯТ, а также найти условия максимального извлечения палладия. В качестве металла-осадителя выбрано железо, так как оно входит в состав ВАО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали порошки гексацианоферрата(II) калия (K₄[Fe(CN)₆]·3H₂O, ЖКС) и нитрата железа (Fe(NO₃)₃·9H₂O).

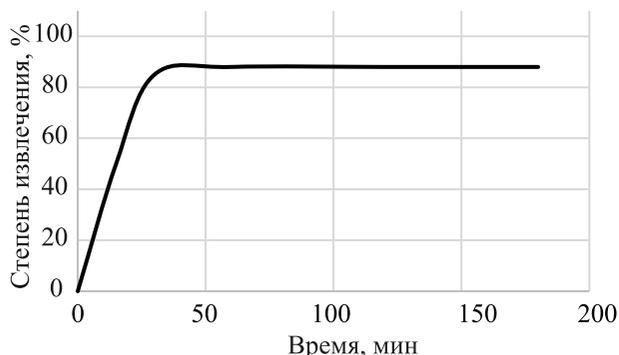


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Pd от времени.

Рабочие растворы азотнокислого палладия с концентрацией металла 100 мг/дм^3 готовили из раствора с концентрацией палладия по металлу $25,0 \text{ г/дм}^3$ и концентрацией азотной кислоты 4 моль/дм^3 .

Концентрации металлов в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе Varian 725-OES. Погрешность измерений 10%.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения. Обработку результатов проводили с использованием программы DIFFRAC.EVA.V5.0 и картотеки PDF-2 ICDD.

Морфологию частиц и их элементный состав определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа MIRA3 FE-SEM фирмы TESCAN Brno, оснащенного системой для рентгеноспектрального микроанализа AZtec. Для повышения точности анализа легких элементов анализ проводили при ускоряющем напряжении 5 кВ .

Эксперименты проводили следующим образом: к аликвоте азотнокислого раствора палладия добавляли навеску нитрата железа, раствор перемешивали до растворения вносимого реагента и при заданной температуре вносили навеску ЖКС. Полученную суспензию перемешивали заданное время при определенной температуре. Полученный осадок (композит) отделяли центрифугированием.

Степень извлечения палладия в композит рассчитывали по формуле

$$x = \frac{C_0 - C_{\text{кон}}}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где x — степень извлечения палладия, C_0 — концентрация металла в исходном растворе, $C_{\text{кон}}$ — концен-

трация металла в растворе после окончания эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Извлечение металлов гексацианоферратами общей формулы $[\text{Me}_m^l \text{Me}_n^{k+} [\text{Fe}(\text{CN})_6]_{(nk+lm)/4}]$ протекает за счет ионного обмена с металлами (Me) [7]. На степень извлечения металлов с помощью нерастворимых гексацианоферратов металлов влияют многие факторы, в том числе условия синтеза, мольные соотношения реагентов и извлекаемых металлов [8]. В случае синтеза гексацианоферратов *in situ*, т.е. добавления ЖКС в раствор, содержащий и палладий, и железо(III), механизм извлечения палладия существенно осложняется, поскольку одновременно протекает несколько конкурентных процессов: образование ГЦФ железа(III), образование комплексных ГЦФ как палладия, так и разнокатионных ГЦФ. Образующиеся соединения, в свою очередь, взаимодействуют с растворенным палладием, извлекая его. Таким образом, для достижения полноты извлечения палладия требуется определить влияние на процесс различных факторов: времени завершения процесса, отношения палладия к вводимым реагентам и их друг к другу, а также кислотности раствора.

При определении времени, необходимого для завершения процесса извлечения, опыт проводили при комнатной температуре и мольном отношении $\text{Pd} : \text{Fe}^{3+} : \text{ЖКС} = 1 : 1 : 1$, концентрация азотной кислоты 1 моль/л . Пробоотбор проводили каждые 15 мин в течение часа, затем каждые 30 мин в течение 2 ч . Максимальная степень извлечения при данных условиях ($\sim 85\%$) достигалась в течение 30 мин (рис. 1). Для дальнейших экспериментов 45 мин посчитали временем, достаточным для завершения извлечения палладия.

Для определения мольных отношений, обеспечивающих полноту извлечения палладия, провели серию экспериментов, в которых варьировали отношения $\text{Pd} : \text{ЖКС}$ и $\text{Pd} : \text{Fe(III)}$ (рис. 2). При постоянном отношении $\text{Pd} : \text{Fe(III)}$ ($1 : 1$) максимальное извлечение палладия начинается при отношении $\text{Pd} : \text{ЖКС} = 1 : 2$. Дальнейшее увеличение доли ЖКС не приводит к увеличению степени извлечения палладия. Увеличение доли Fe(III) в растворе при отношении $\text{Pd} : \text{ЖКС} = 1 : 2$ до 2 моль на 1 моль Pd

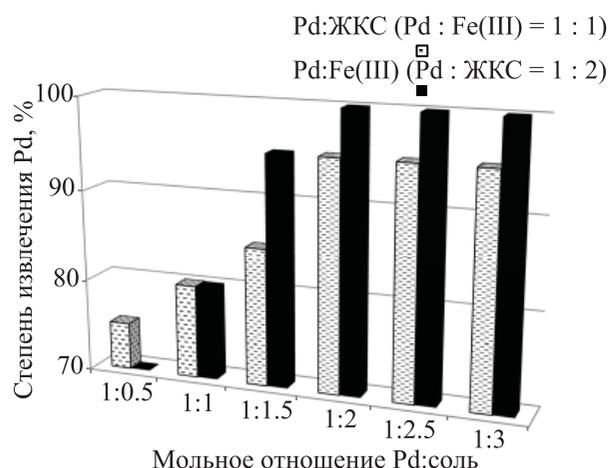


Рис. 2. Степень извлечения палладия при различных мольных отношениях Pd : ЖКС.

позволяет извлечь палладий практически нацело. Таким образом, количественное извлечение палладия достигается при мольном отношении Pd : Fe³⁺ : K₄Fe(CN)₆ = 1 : 2 : 2.

Так как концентрация азотной кислоты в растворах ВАО, направляемых на остекловывание, может меняться в значительном диапазоне, мы проверили ее влияние на полноту извлечения палладия. Как оказалось, степень извлечения палладия (>99%) при мольном отношении исходных реагентов Pd : Fe³⁺ : K₄Fe(CN)₆ = 1 : 2 : 2 не зависит от кислотности раствора в диапазоне от 1 до 5 моль/дм³.

Поскольку в составе реальных ВАО присутствуют в значительных количествах металлы, которые могут оказать существенное влияние на взаимодействие палладия с ЖКС, мы провели ряд экспериментов по извлечению палладия из модельного раствора с концентрацией азотной кислоты 1 моль/л. При использовании найденного оптимального отношения в композит были полностью извлечены палладий и серебро, около 80% молибдена и в некоторой степени (~10 %) цирконий. Под «композитом» авторы понимают порошок гексацианоферрата железа с сорбированными на нем металлами. Как и ожидалось, степень извлечения цезия составила >99% (ферроцианиды металлов применяются в радиохимической технологии в основном для извле-

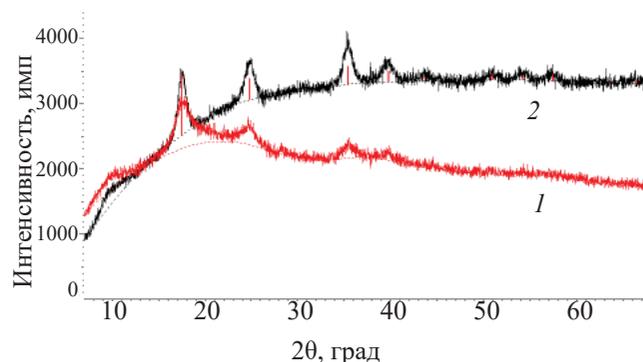


Рис. 3. Дифрактограммы образцов ГЦФ палладия (1) и ГЦФ железа(III) (2).

чения цезия из растворов переработки ОЯТ [8–10]). С учетом этого количество вносимой ЖКС было пересчитано (2 моль на моль каждого из извлекаемых металлов).

В результате весь палладий был выведен в композит. Также в значительной степени из раствора были удалены молибден и железо (табл. 1).

Рентгенофазовый анализ синтезированного ГЦФ железа(III) (образец 2) (рис. 3) выявил наличие только одной фазы с параметрами, соответствующими литературным данным [11]. Кристаллическая фаза палладийсодержащего композита (образец 1), полученного в оптимальных условиях, оказалась изоструктурна с ГЦФ железа(III), средний размер частиц составил ~80 Å. Однако, судя по величине фона (рис. 3), процентное содержание железа в композите меньше.

Анализ состава отдельных областей частиц, составляющих композит (рис. 4, табл. 2), с помощью электронного микроскопа, оснащенного системой рентгеноспектрального микроанализа, подтвердил присутствие палладия в композите. Металл в композите распределен неравномерно, но не выделяется в самостоятельные фазы. Отношение палладия к железу и железа к углероду приблизительно соответствует фазам брутто-состава от Fe₃Pd_{1.5}[Fe(CN)₆]₃ до Fe_(2.66)Pd₂[Fe(CN)₆]₃.

Таблица 1. Степень извлечения металлов из модельного раствора с концентрацией азотной кислоты 1 моль/л

Металл	Pd	Cs	Ce	Nd	Zr	Ag	Sr	Ba	Mo	Fe
Концентрация, мг/ дм ³	350	760	1675	2095	560	45	540	1920	1150	1000
Степень извлечения, %	>99	>99	0	0	10	85	0	0	80	60

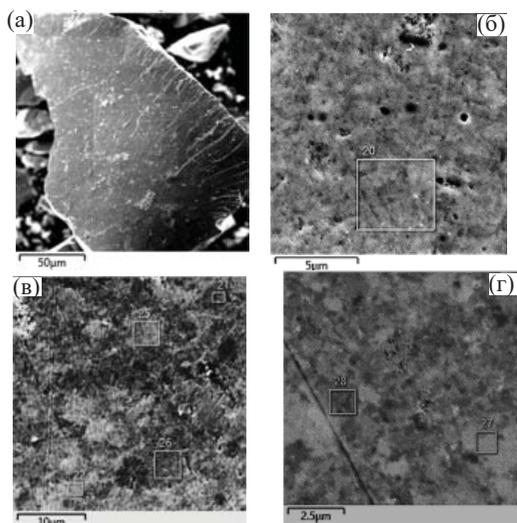


Рис. 4. СЭМ (BSE)-изображение поверхности образца гексацианоферрата железа-палладия при различных увеличениях (а-г). Нумерованными квадратами обозначены области анализа.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение ГЦФ железа(III) *in situ* в азотнокислых растворах, содержащих палладий, позволяет полностью извлечь палладий в образующийся композит. Экспериментально найдено оптимальное мольное отношение Pd : ЖКС : Fe(III) (1 : 2 : 2) и показано, что степень извлечения палладия не зависит от кислотности раствора вплоть до 5 моль/л HNO₃. При извлечении палладия из раствора, моделирующего ВАО от переработки ОЯТ, в образующийся композит также извлекаются в значительном количестве цезий, молибден, серебро. Таким образом, предложенный способ извлечения палладия может служить основой для разработки технологии извлечения МПГ из азотнокислых ВАО переработки ОЯТ.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Данная работа проведена при финансовой поддержке АО «Наука и инновации».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Таблица 2. Относительный состав (ат%) отдельных областей композита и расчетные значения для некоторых составов

Область (рис. 3)	Fe/C	Pd/Fe	C/N
20	43%	24%	1.1
21	35%	26%	1.2
22	32%	38%	1.2
25	35%	30%	1.3
26	31%	34%	1.1
27	29%	38%	1.3
28	36%	20%	1.2
Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	39%	—	1
Pd ₂ [Fe(CN) ₆]	17%	200%	1
Fe ₃ Pd _{1.5} [Fe(CN) ₆] ₃	33%	25%	1
Fe _{3-1/3} Pd ₂ [Fe(CN) ₆] ₃	31%	35%	1

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Harrison M. // *Procedia Metar. Sci.* 2014. Vol. 7. P. 10.
- Goel A., McCloy J., Pokorny R., Krugel A.A. // *Solids: Journal of Non-Crystalline Solids: X, Volume 4*, 2019, 100033.
- Loos-Neskovic C., Dierkes M.H., Jackwerth E., Fedoroff M., Garnier E. // *Hydrometallurgy*. 1993. Vol. 32. P. 345.
- Onishi T., Sekioka K., Suto M., Tanaka K., Koyama Sh., Inaba Yu., Takahashi H., Harigai M., Takeshita K. // *Energy Procedia*. 2017. Vol. 131. P. 15.
- Rozowski J., Mojski M. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1991. Vol. 148. N 2. P. 373.
- Mishima R., Inaba I., Tachioka S., Harigai M. // *Chem. Lett.* 2019. P. 1.
- Malik M., Safdar M. // *Adsorption Sci. Technol.* 1999. Vol. 17. N 8. P. 689.
- Воронина А.В., Семенищев В.С., Ноговицына Е.В., Бетенеков Н.Д. // *Радиохимия*. 2012. Т. 54, № 1. С. 66.
- Mimura H., Lehto J., Harjula R. // *Nucl. Sci. Technol.* 1997. Vol. 34. P. 607.
- Haas P.A. // *Sep. Sci. Technol.* 1993. Vol. 28. P. 2479.
- Weiser H.B., Milligan W.O., Bates J.B. // *J. Phys. Chem.* 1942. Vol. 46. P. 99.

ОКИСЛЕНИЕ ОЯТ ДЕФЕКТНЫХ ТВЭЛОВ РБМК-1000 В УСЛОВИЯХ СУХОГО ХРАНЕНИЯ

© 2022 г. В. И. Безносюк, А. П. Криницын, К. Я. Мишин,
М. М. Металиди, М. В. Никандрова*

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

**e-mail: nikandrova@khlopin.ru*

Поступила в редакцию 16.06.2021, после доработки 17.02.2022, принята к публикации 18.02.2022

Исследовано влияние атмосферы влажного азота с содержанием кислорода 0.08, 0.48, 1.30 об% и температуры 300°C на изменение структуры топливной композиции РБМК-1000 в зависимости от величины дефекта в оболочке твэла. Показано, что при повреждении оболочки твэла площадью свыше 0.8 мм² хранение ОЯТ в азотной атмосфере с содержанием кислорода более 0.5 об% при температуре 300°C приводит к достаточно быстрому окислению топливной композиции до U₃O₈. Таким образом, сухое хранение ОЯТ должно осуществляться без доступа кислорода.

Ключевые слова: отработавшее ядерное топливо, твэл, сухое хранение, РБМК.

DOI: 10.31857/S0033831122030030, **EDN:** FPOYJW

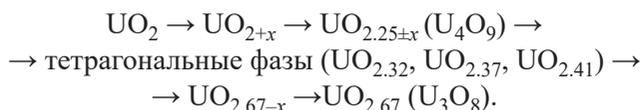
ВВЕДЕНИЕ

Отработавшее ядерное топливо (ОЯТ) атомных электростанций требует особого обращения. Находясь в реакторе, тепловыделяющие элементы (ТВЭЛ) накапливают большое количество продуктов деления и даже спустя годы после извлечения из активной зоны реактора выделяют тепло: в отсутствие принудительного охлаждения ТВЭЛ разогреваются до нескольких сотен градусов. Для обеспечения теплосъема по окончании топливной кампании облученные тепловыделяющие сборки помещают в пристанционные бассейны выдержки – «мокрое» хранилище ОЯТ. В настоящее время принята концепция долговременного хранения ОЯТ в сухих хранилищах с тем, чтобы водоохлаждаемое хранилище было лишь промежуточным этапом перед сухим хранением и переработкой ОЯТ. Хранить отработавшее топливо в сухих хранилищах предполагается до 50 лет и более. Охлаждает сборки наружный воздух, который самотеком поступает по воздуховодам. При этом не требуется принудительной вентиляции: циркуляция воздуха обеспечивается благодаря определенному расположению каналов, а отвод тепла происходит за счет конвек-

тивного теплообмена. По мнению директора изотопно-химического завода Горно-химический комбината И.Н. Сеелева, хранить ОЯТ сухим способом значительно безопаснее и дешевле: в отличие от «мокрого» хранилища здесь отсутствуют расходы на водоснабжение и водоподготовку, не нужно организовывать циркуляцию воды, объект не пострадает при потере электропитания, а от персонала не требуется никаких действий, кроме собственно загрузки ОЯТ. В этом смысле создание сухой технологии – огромный шаг вперед. Однако полностью отказаться от водоохлаждаемого хранилища нельзя: из-за повышенного тепловыделения ОЯТ должно находиться в воде первые 10–15 лет. Только после этого его можно перемещать в сухой зал или отправлять на переработку [1]. Предполагается, что температура сборок ОЯТ РБМК, выгружаемых из «мокрого» хранилища, достигает порядка 300°C, причем значительная часть ТВЭЛ в сборках по ряду причин являются негерметичными.

Основным компонентом ОЯТ РБМК, как известно, является диоксид урана. В случае негерметичности твэла в результате воздействия кислорода UO₂ окисляется до U₃O₈, что приводит к увеличению объема топливной матрицы на ≈30%. Процесс

интенсивного окисления диоксида урана начинается при температуре выше 350°C. Однако, даже при 22°C в приповерхностных слоях таблеток UO_2 происходит медленное увеличение стехиометрического коэффициента (соотношение O/U) на 0.003–0.006 от исходного значения в течение 3500 ч [2]. Объемное окисление UO_2 на воздухе начинается при температуре выше 60°C. В интервале температур 165–260°C конечным продуктом окисления является оксид состава $UO_{2.37}$, а в интервале температур 270–800°C – U_3O_8 [2]. Последовательность фазовых переходов в процессе окисления диоксида урана в интервале температур 260–400°C описана в работах [3–5]:



Понижение плотности оксида при переходах UO_2 (10.96 г/см³) → U_4O_9 (11.30 г/см³) → U_3O_8 (8.39 г/см³) достигает ≈25% и является достаточным для превращения керамического оксидного топлива в мелкодисперсный порошок U_3O_8 с размером частиц до нескольких микрон.

На основании выше изложенного и с учетом литературных данных [3–12] можно заключить, что в неповрежденных твэлах, т.е. в атмосфере инертного газа, даже при высоких температурах диоксид урана сохраняет свою структуру и свойства. В дефектных твэлах, напротив, под воздействием кислорода воздуха и влаги при повышенных температурах происходит окисление топливной композиции.

Вместе с тем известно, что механизмы окисления необлученных таблеток UO_2 и ОЯТ несколько различаются: в начале процесса скорость окисления ОЯТ на воздухе выше, чем скорость окисления необлученного топлива, затем она постепенно снижается; конечным продуктом окисления ОЯТ является U_3O_8 , однако возможно образование и U_4O_{9+x} в результате формирования твердого раствора с оксидами неодима и церия, имеющими флюоритовую структуру с параметрами решетки, близкими к параметрам решетки U_4O_9 . С учетом вышеизложенного данные, полученные в ходе изучения окисления необлученного топлива, не могут быть использованы для предсказания долговременного поведения ОЯТ в аналогичных условиях. В этой связи целью данной работы являлось изучение влияния условий

сухого хранения на окисление ОЯТ в процессе длительной выдержки негерметичных твэлов реакторов типа РБМК-1000. Для моделирования условий сухого хранения образцы облученного топлива выдерживали при температуре 300°C в атмосфере азота с примесью кислорода при различных величинах дефекта оболочки. Полученные результаты вкратце изложены в публикациях [13, 14], подробное их описание и обсуждение приведено ниже.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование влияния атмосферы влажного азота с различным содержанием кислорода, величины дефекта в оболочке твэла и физического состояния образца топлива на скорость окисления облученного диоксида урана проводили в изотермических условиях при температуре 300°C. В ходе экспериментов варьировали содержание кислорода в газовой смеси, а также величину дефекта в оболочке твэла, включая предельные значения (полностью герметичная и абсолютно негерметичная оболочка). В качестве величин, характеризующих влияние перечисленных факторов на окисление ОЯТ, использовали среднюю константу скорости реакции окисления (K) и соотношение O/U в ОЯТ после окисления.

В работе использовали образцы ОЯТ РБМК 1000 Ленинградской АЭС с начальным обогащением порядка 2% и средним выгоранием 19.73 МВт·сут/(кг U), выгруженные из активной зоны реактора в 1976 г. Образцы ОЯТ, предназначенные для газотермических исследований, представляли собой фрагменты облученных твэлов, нарубленные на отрезки длиной ~30 мм (образцы М1–М7, табл. 1). Дополнительно готовили контрольные образцы, предназначенные для проведения «холостых» опытов и представляющие собой образец, загерметизированный с торцов крышками из нержавеющей стали с помощью высокотемпературного герметика (полностью герметичный образец М8, табл. 1), фрагменты таблеток облученных твэлов без оболочки (полностью негерметичные образцы М10 и М12, табл. 1), а также пустую оболочку твэла, тщательно очищенную от облученного топлива механическим способом и предназначенную для учета изменения массы образцов за счет прироста массы оболочки твэла (образец М11, табл. 1).

Таблица 1. Характеристики образцов ОЯТ РБМК-1000

Образец	Описание образца	Характеристики образца			Условия окисления		
		экспозиционная доза, Р/ч	длина, ^а мм	масса, ^б г	содержание O ₂ в газовой смеси, об.%	температура и время окисления, ^в °С / час	величина дефекта пенала (S), мм ²
M1	Отрезок твэла в пенале	0.74	33.5	23.464	0.08	300 / 3764	7.1 ± 0.5
M2	Отрезок твэла в пенале	0.57	32.0	18.509	0.08	300 / 3764	0.8 ± 0.2
M3	Отрезок твэла в пенале	0.57	32.0	17.830	0.08	300 / 3608	0.04 ± 0.04
M4	Отрезок твэла в пенале	0.86	32.5	29.410	0.48	300 / 3621	7.1 ± 0.5
M5	Отрезок твэла в пенале	0.90	31.5	31.023	0.48	300 / 3621	0.8 ± 0.2
M6	Отрезок твэла в пенале	0.78	32.5	28.379	0.48	300 / 3621	0.04 ± 0.04
M7	Отрезок твэла в открытом виде	0.16	33.1	4.218	1.30	300 / 2620	— ^г
M8	Отрезок твэла герметизированный с торцов	0.33	32.0	9.666	1.30	300 / 1390	— ^д
M10	Фрагменты таблеток	0.33	—	10.132	1.30	300 / 1634	— ^г
M11	Оболочка твэла	0.02	32.5	7.540	1.30	300 / 2223	— ^г
M12	Фрагменты таблеток	0.25	—	8.029	— ^е	520 / 3.5	— ^г

^а Определяли с помощью штангенциркуля 2 класса точности.

^б Определяли с помощью весов II класса точности

^в Определяли с точностью до 0.5 ч.

^г Абсолютно негерметичный образец (т.е. образец без пенала).

^д Полностью герметичный образец.

^е Окисление осуществляли на воздухе.

Подготовленные для газотермических исследований образцы M1–M6 помещали в пеналы из нержавеющей стали диаметром 27 и высотой 38 мм с крышкой на резьбе и алюминиевой прокладкой. В крышках пеналов просверливали отверстия диаметром 0.23, 1.00 и 3.00 мм (диаметр отверстий определяли с помощью штангенциркуля 1 класса точности) и площадью (S) 0.04 ± 0.04, 0.8 ± 0.2 и 7.1 ± 0.5 мм² соответственно, имитирующие негерметичность твэла разной степени. Все пеналы перед началом испытаний прогревали на воздухе при температуре 450–500°C в течение 5 ч до постоянной массы.

Для имитации атмосферы хранения были приготовлены газовые смеси, составы которых соответствовали азоту техническому по ГОСТ 9293–74 раз-

личных марок с содержанием кислорода 0.08 ± 0.03, 0.48 ± 0.07, 1.3 ± 0.2 об%. Газ, подаваемый в реактор со скоростью 1.7 ± 0.2 л/ч, увлажняли барботажем через дистиллированную воду при комнатной температуре до относительной влажности 80–90%, или 0.018–0.021 г/л в пересчете на абсолютную влажность.

Принципиальная схема термоокислительной установки с системой контроля и управления представлена на рис. 1. Установка была смонтирована в защитном пятисекционном боксе и оборудована системой дистанционной подачи и перемещения образцов ОЯТ, а также системами контроля и автоматического поддержания температуры и расхода газа в реакторах. Система контроля температуры в нагревательных устройствах позволяла поддержи-

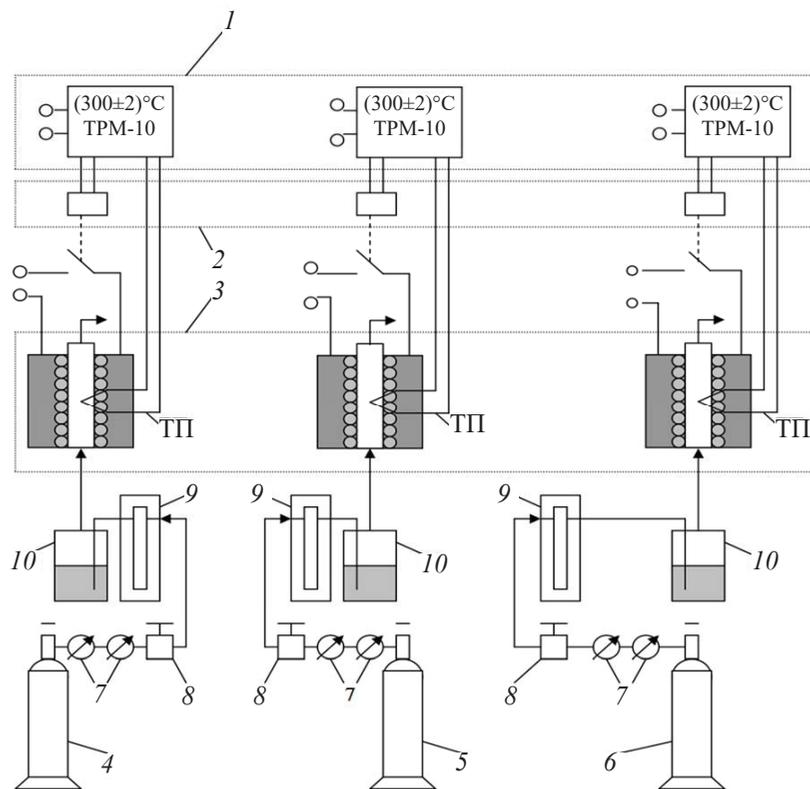


Рис. 1. Схема установки для газотермических испытаний образцов твэлов ОЯТ РБМК-1000. 1 – регуляторы-измерители температуры в печах типа TPM-10; 2 – оптоэлектронные реле включения–выключения нагрева печей-реакторов; 3 – печи-реакторы с образцами твэлов ОЯТ РБМК-1000 (ТП – термопары); 4 – баллон с газовой смесью азот–кислород (0.08 ± 0.03 об%); 5 – баллон с газовой смесью азот–кислород (0.48 ± 0.07 об%); 6 – баллон с газовой смесью азот–кислород (1.3 ± 0.2 об%); 7 – редукторы с манометрами; 8 – вентили тонкой регулировки; 9 – калиброванные дифференциальные водяные манометры для контроля скорости подачи газовых смесей; 10 – барботеры с дистиллированной водой для увлажнения потоков газовых смесей.

вать ее с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$ в течение всего периода испытаний.

Константы скорости реакции окисления ОЯТ рассчитывали по формуле (1):

$$K = \frac{\Delta m}{m_0 \Delta \tau}, \quad (1)$$

где Δm – изменение массы образца, г; m_0 – начальная масса образца, г; $\Delta \tau$ – время окисления, ч.

Для определения величины Δm в процессе эксперимента через определенные промежутки времени проводили контрольное взвешивание образцов. Для этого прерывали нагрев, образцы охлаждали до комнатной температуры, сохраняя продувку газа через реактор в целях снижения температуры до $140\text{--}150^\circ\text{C}$. Дальнейшее понижение температуры осуществлялось без продувки газа. После достижения комнатной температуры пеналы с образцами извлекали из реакторов и поочередно взвешивали

для определения прироста массы диоксида урана. Массу оболочки учитывали расчетным путем исходя из геометрических размеров отрезка твэла с учетом данных по изменению массы оболочки твэла, освобожденной от топлива при нагревании на воздухе, полученных по результатам экспериментов с образцом М11.

Абсолютные ошибки рассчитанных таким образом констант скорости окисления ОЯТ вычисляли с использованием известных формул для оценки погрешности косвенных измерений:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

$$\Delta y = \pm \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \cdot \Delta x_1\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \cdot \Delta x_2\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n} \cdot \Delta x_n\right)^2}, \quad (2)$$

где Δx_i – абсолютная погрешность определения переменной x .

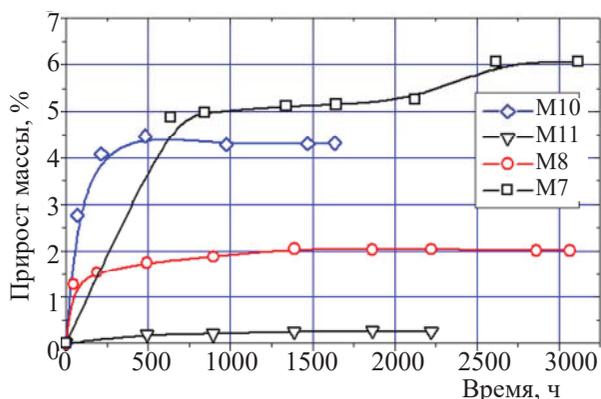


Рис. 2. Изотермы окисления ОЯТ РБМК-1000 во фрагментах твэлов (М7 и М8), фрагментах таблеток (М10), а также оболочки твэла (М11) в атмосфере влажного азота, содержащего 1.3 ± 0.2 об% кислорода.

Соотношения О/У рассчитывали из прироста массы образцов после каждого временного интервала окисления. Эти данные являются усредненными по скорости окисления всей массы образца. Теоретически стехиометрический коэффициент должен снижаться по мере удаления от поверхности образца. Доподлинно определить, так это или нет, можно было бы путем определения коэффициента диффузии кислорода в толщу образца, но проведение такого эксперимента в радиохимическом исполнении сопряжено с определенными техническими сложностями, связанными, в частности, с большим количеством пылящих операций и необходимостью использования массивного образца топливного материала. В этой связи с учетом высокой

продолжительности испытаний, измеряемой сотнями и тысячами часов, предполагается, что происходит выравнивание скорости окисления по всей массе образца.

Рентгенофазовый анализ структуры исследуемых образцов после проведения экспериментов проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 с использованием CuK_α -излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно определяли исходное состояние топливной композиции в исследуемых образцах, т.е. величину возможной доли окисления урана в ОЯТ за время, прошедшее с момента выгрузки топлива из активной зоны реактора. Термическая обработка фрагментов таблеток твэлов без оболочки (образец М12) на воздухе при 520°C в течение 3.5 ч дала прирост массы образцов на 4.05%. Рентгенофазовый анализ показал, что в исходных образцах весь уран находился в форме диоксида. Отсюда следует, что за время хранения окисления топливной композиции не происходило.

На рис. 2 и в табл. 2 представлены данные, полученные в ходе «холостых» опытов по окислению исследуемых образцов в газовой смеси, содержащей 1.3 об% кислорода:

– отрезок твэла в открытом виде (абсолютно негерметичный образец М7);

Таблица 2. Константы скорости окисления ОЯТ РБМК-1000 и оболочки твэла в атмосфере азота, содержащего 1.3 ± 0.2 об% O_2 при 300°C

Образец	Масса образца, ^а г	Временной интервал, ^б ч	Средние константы скорости реакции K , $\text{г}/(\text{г}_{\text{обр}} \cdot \text{ч})$	Отношение О/У	Фазовый состав конечного продукта
М7	4.218	0–200	$(15.0 \pm 29.6) \times 10^{-5}$	2.51 ± 0.03	U_3O_8 ($\text{UO}_{2.9}$)
		200–640	$(4.3 \pm 9.3) \times 10^{-5}$	2.82 ± 0.04	
		640–2100	$(0.2 \pm 2.8) \times 10^{-5}$	2.87 ± 0.04	
		2127–2620	$(1.6 \pm 2.6) \times 10^{-5}$	3.02 ± 0.04	
М8	9.666	0–45.5	$(28.0 \pm 56.8) \times 10^{-5}$	2.22 ± 0.03	н/о ^в
		45.5–493	$(1.1 \pm 5.2) \times 10^{-5}$	2.30 ± 0.03	
		493–1390	$(0.3 \pm 1.9) \times 10^{-5}$	2.35 ± 0.03	
М10	10.132	0–66	$(41.9 \pm 37.4) \times 10^{-5}$	2.37 ± 0.03	U_3O_8 , О/У = 2.73, $d = 8.40 \text{ г}/\text{см}^3$
		66–214	$(8.8 \pm 11.5) \times 10^{-5}$	2.55 ± 0.04	
		214–480	$(1.5 \pm 1.5) \times 10^{-5}$	2.75 ± 0.04	
		500–1634		2.73 ± 0.04	

^а Определяли с помощью весов II класса точности.

^б Определяли с точностью до 0.5 ч.

^в Не определяли.

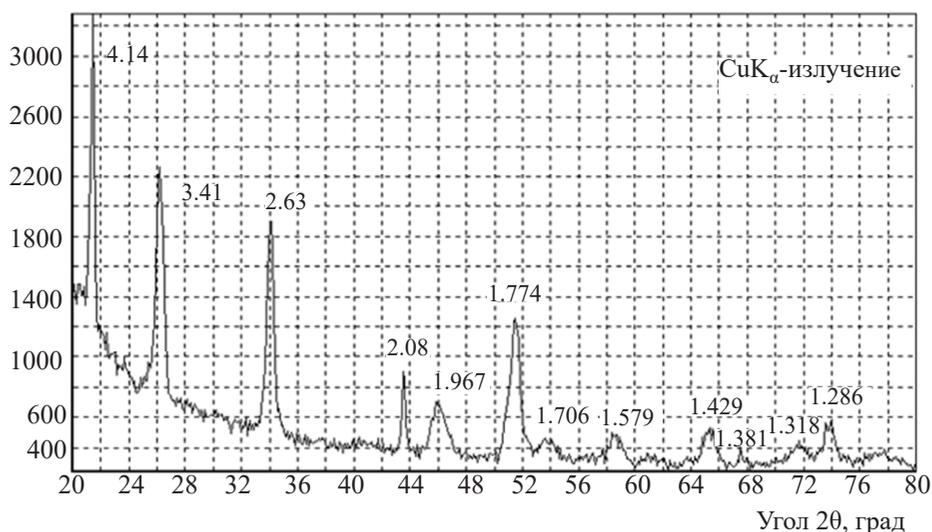


Рисунок 3. Дифрактограмма образца ОЯТ (образец М10). Фазовый состав – U_3O_8 (#31-1425), гексагональная сингония, плотность 8.40 г/см^3 , эффективный размер кристаллитов 300 \AA по направлению $00L$ и 200 \AA по другим направлениям. $CuK\alpha$ -излучение

- отрезок твэла, герметизированный с торцов (полностью герметичный образец М8);
- фрагменты таблеток облученного топлива размером $\sim 2\text{--}5 \text{ мм}$ (образец М10);
- оболочка твэла, освобожденная от облученного топлива (образец М11).

Отрезок оболочки твэла, освобожденной от облученного топлива (образец М11), использовавшийся для проведения газотермических испытаний, был взят из того же твэла, что и все исследованные нами образцы ОЯТ РБМК-1000. Циркониевая оболочка была тщательно очищена в защитном боксе от топлива механическим способом с последующей протиркой тканью внутренних и внешних поверхностей для удаления пылеобразных остатков ОЯТ. Изменение массы образца оболочки в ходе газотермических испытаний в указанных выше условиях протекало в очень незначительной степени (М11, рис. 2): за 2223 ч прирост массы оболочки составил всего 19 мг (0.25%). Отсюда следует, что прирост массы за счет доокисления материала оболочки твэла при длительных испытаниях является незначительным и может не учитываться при определении изменения массы исследуемых образцов в ходе газотермических испытаний.

Окисление фрагмента топливной таблетки без оболочки (М10, рис. 2), как и следовало ожидать, происходит с наиболее высокой начальной скоростью из всех рассматриваемых в данной серии экспериментов образцов. После первых 500 ч испыта-

ний прирост массы образца М10 стабилизировался на уровне 4.31% при конечном соотношении O/U , равном 2.73. Это соответствует соотношению O/U в закиси-окиси урана состава U_3O_{8+x} , наличие которой подтверждается результатами рентгенофазового анализа (рис. 3).

При окислении отрезка твэла, открытого с торцов (абсолютно негерметичный образец М7), уже за первые 640 ч газотермических испытаний прирост массы образца достигает 5.26% (соотношение $O/U = 2.82$). Затем изотерма выходит на плато с небольшим подъемом вплоть до 2400 ч нагревания, после чего следует быстрый прирост массы с 5.26 до 6.05%. При этом соотношение O/U меняется от 2.87 до 3.02. Полученные в эксперименте столь высокие значения прироста массы и, соответственно, соотношения O/U противоречат результатам рентгенофазового анализа, согласно которым конечным продуктом окисления является U_3O_8 . Предполагается возможность образования описанного в литературе соединения $UO_{2.9}$ оливково-зеленого цвета с такой же, как у $\alpha\text{-}U_3O_8$, плотностью (8.42 г/см^3) и с такой же -орторомбической- структурой. Инструментальная проверка этого предположения не проводилась ввиду технической сложности проведения работ с ОЯТ. Соединение $UO_{2.9}$ было впервые обнаружено при нагревании аморфного UO_3 на воздухе при 520°C [6].

Таблица 3. Зависимость констант скорости реакции окисления ОЯТ РБМК-1000 от состава газовой фазы и величины дефекта оболочки твэла, г/(г_{обр.}·ч)

Содержание O ₂ в газовой фазе, об%	Площадь отверстия в пенале, мм ²		
	0.04	0.8	7.1
0.08 ± 0.03	$(1.7 \pm 2.8) \times 10^{-5}$	$(0.1 \pm 1.5) \times 10^{-5}$	$(0.5 \pm 3.1) \times 10^{-6}$
0.48 ± 0.07	$(0.4 \pm 2.3) \times 10^{-5}$	$(6.0 \pm 7.8) \times 10^{-7}$	$(2.0 \pm 2.6) \times 10^{-7}$

Таблица 4. Зависимость отношения O/U от состава газовой фазы и величины дефекта оболочки твэла

Содержание O ₂ в газовой фазе, об%	Площадь отверстия в пенале, мм ²		
	0.04	0.8	7.1
0.08 ± 0.03	2.74 ± 0.04	2.77 ± 0.04	2.69 ± 0.04
0.48 ± 0.07	2.56 ± 0.04	2.80 ± 0.04	2.77 ± 0.04

Окисление топлива в отрезке твэла, загерметизированного с торцов (образец М8), вероятно, объясняется поступлением кислорода через микротрещины герметизированного слоя. На начальной стадии окисление происходит с относительно высокой скоростью, затем процесс резко замедляется и изотерма окисления, начиная с 1400 ч экспозиции и вплоть до 3870 ч, имеет вид строго горизонтальной прямой. Это может свидетельствовать о стабилизации химического состояния ОЯТ на стадии образования тетрагональных структур U₄O_{9+x} (O/U = 2.30 и 2.35) или об образовании плотного слоя продуктов окисления, который способен препятствовать диффузии молекул кислорода к оставшейся неокисленной части топливной композиции.

Экспериментальные данные, демонстрирующие динамику процесса окисления топливной компози-

ции в изотермических условиях в зависимости от степени негерметичности исследуемых образцов, представлены на рис. 4, 5 и в табл. 3, 4.

При рассмотрении результатов окисления образцов в пеналах с различными диаметрами отверстий видно, что в исследованном диапазоне концентраций кислорода окисление UO₂ до U₃O₈ происходит в случае значительных повреждений оболочки (площадь отверстия более 0.8 мм²). При площади дефекта оболочки менее 0.04 мм² (заданный диаметр отверстия в пенале 0.23 мм) окисление диоксида урана до U₃O₈ за 3000 ч происходит не полностью. Это подтверждается результатами гравиметрического (образцы М3 и М6, рис. 4 и 5) и рентгенофазового анализов. И только по истечении 3500 ч наблюдается увеличение массы образцов в этих пеналах, соответствующее окислению UO₂ до U₃O₈. С точки

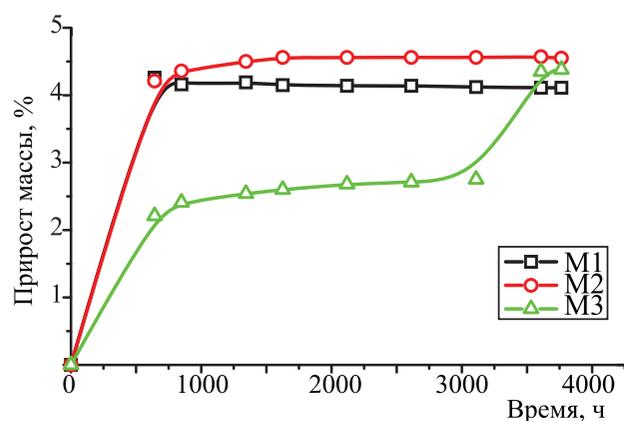
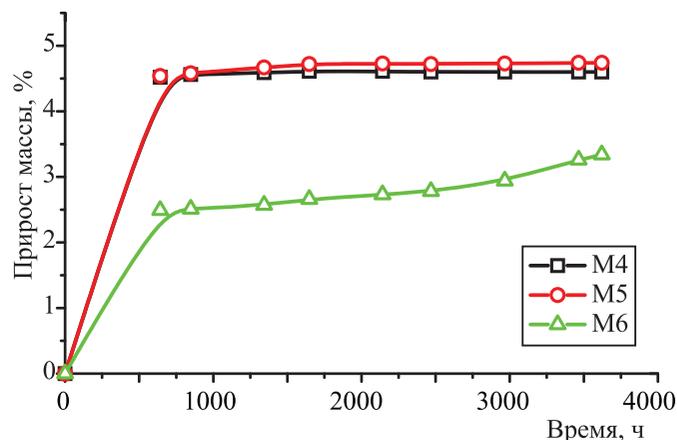
**Рис. 4.** Изотермы окисления ОЯТ РБМК-1000 в атмосфере влажного азота, содержащего 0.08 ± 0.03 об% кислорода, в пеналах с отверстиями диаметром: образец М1 – 3.0, М2 – 1.0, М3 – 0.23 мм.**Рис. 5.** Изотермы окисления ОЯТ РБМК-1000 в атмосфере влажного азота, содержащего 0.48 ± 0.07 об% кислорода, в пеналах с отверстиями площадью: образец М4 – 7.0, М5 – 0.8, М6 – 0.04 мм².

Таблица 5. Коэффициенты парной корреляции изменяющихся параметров эксперимента

Параметры эксперимента	Содержание O ₂ в газовой фазе V_{O_2}	Константа скорости окисления k	Отношение O/U	Площадь отверстия в пенале S
Содержание O ₂ в газовой фазе V_{O_2}	1			
Константа скорости окисления k	-0.38 ^a	1		
Отношение O/U	-0.15	-0.09	1	
Площадь отверстия в пенале S	5.85×10^{-17}	-0.48	0.14	1

^a при $r_{xy} = 0$ связь между x и y отсутствует; при $r_{xy} = +1$ между x и y существует строгая положительная связь (при росте одной из величин возрастает и другая); при $r_{xy} = -1$ между x и y существует строгая отрицательная связь (при увеличении одной из величин другая уменьшается); при $-1 < r_{xy} < +1$ о корреляции судят лишь с точки зрения большей или меньшей вероятности.

Таблица 6. Результаты расчета величин t

Параметры эксперимента	Содержание O ₂ в газовой фазе V_{O_2}	Константа скорости окисления k	Отношение O/U	Площадь отверстия в пенале S
Содержание O ₂ в газовой фазе V_{O_2}	1			
Константа скорости окисления k	-0.82	1		
Отношение O/U	-0.30	-0.17	1	
Площадь отверстия в пенале S	1.17×10^{-16}	-1.09	0.28	1

зрения предполагаемой продолжительности сухого хранения ОЯТ эта величина пренебрежимо мала. Вместе с тем, соответствующие данные могут быть использованы в логистических расчетах, при подготовке методик проведения экспертизы и оценки безопасности хранилища ОЯТ «сухого» типа, при формировании перечня проектных и запроектных аварий на таком объекте и т.п.

Кинетика окислительного взаимодействия топлива с азотно-кислородными газовыми смесями, содержащими 0.08 и 0.48 об% кислорода, в случае использования пеналов с площадью отверстий 0.8 и 7.1 мм², аналогична (образцы М1, М2, рис. 4; М4, М5, рис. 5).

Для статистической проверки описанных выше предположений был проведен корреляционно-регрессионный анализ полученного массива экспериментальных данных. Данный метод позволяет корректно сравнить между собой полученные экспериментальные данные с использованием статистических критериев, а также установить математическую форму зависимости измеряемой физической величины от влияющих на нее параметров эксперимента, т.е. построить уравнение регрессии $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$, и включает вычисление коэффициентов корреляции и оценку их статистической значимости, вычисление коэффициентов регрессии, оценку их значимости и степени адекватности математической модели в целом [16]. Все необхо-

димые расчеты проводили с использованием стандартных средств MS Excel.

Методика проведения корреляционного анализа и расчета коэффициентов корреляции подробно описана в работах [16, 17]. Данный метод позволяет установить с некоторой наперед заданной вероятностью наличие или отсутствие линейной связи между исследуемыми параметрами x и y . Для этого рассчитывали коэффициенты парной корреляции r_{xy} для всех переменных, значения которых приведены в табл. 3 и 4. Полученные значения коэффициентов парной корреляции приведены в табл. 5.

Статистическую проверку полученных значений проводили с использованием таблицы теоретических значений распределения коэффициента корреляции, приведенной в монографии [17]. В результате при проверке гипотезы о наличии линейной корреляции между рассматриваемыми параметрами для всех пар значений был получен отрицательный ответ – линейная связь между ними отсутствует. Однако это может означать возможное наличие нелинейной зависимости между исследуемыми величинами. В этом случае критерием независимости пар величин, между которыми не оказалось линейной корреляционной связи, служила величина t , которая следует распределению Стьюдента с $(n - 2)$ степенями свободы (4):

$$t = \frac{r_{xy} \sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r_{xy}^2}}. \quad (3)$$

Если вычисленное значение t больше табличного при заданном уровне значимости, то гипотеза об отсутствии парной корреляции отвергается. Результаты соответствующих расчетов приведены в табл. 6.

Полученные результаты позволяют утверждать наличие обратно пропорциональной нелинейной корреляционной связи между следующими параметрами: k и V_{O_2} , а также k и S . Другими словами, с вероятностью $P > 0.50$ чем выше содержание кислорода в газовой фазе, тем ниже скорость реакции окисления топливной композиции; с вероятностью $P > 0.60$ чем больше площадь отверстия в пенале, тем ниже скорость реакции окисления топливной композиции. Возможно, это явление связано со значительной «пассивацией» поверхности исследуемого образца при повышенном содержании кислорода в газовой фазе и повышенной кратности газообмена на границе раздела фаз, препятствующей дальнейшему объемному окислению топливной композиции. Но это предположение требует дополнительной проверки.

Математическая модель процесса окисления топливной композиции представлена в виде уравнения множественной регрессии вида (4):

$$y = b_0 + b_1 \cdot \ln x_1 + b_2 \cdot \ln x_2 + \dots + b_k \cdot \ln x_k, \quad (4)$$

где y – результирующая функция; b_0 – свободный член уравнения регрессии; b_1, b_2, \dots, b_k – коэффициенты регрессии; x_1, x_2, \dots, x_k – независимые переменные. В качестве результирующей функции было выбрано конечное соотношение О/У. Независимыми переменными являлись продолжительность окисления t (ч), степень негерметичности образца S (мм²) и содержание кислорода в газовой смеси V_{O_2} (об%). Коэффициенты уравнения множественной регрессии вычисляли методом наименьших квадратов.

По результатам расчетов было получено уравнение множественной регрессии, которое записывается в явном виде как (5)

$$O/U = 1.95 + 0.10 \cdot \ln(t) + 0.02 \cdot \ln(S) + 0.01 \cdot \ln(V_{O_2}). \quad (5)$$

Множественный коэффициент корреляции для данного уравнения составляет 0.83, что свидетель-

ствует о тесной связи между учтенными в уравнении переменными и результирующей функцией. Между тем, оценка статистической значимости коэффициентов уравнения с использованием t -критерия Стьюдента показала, что влияние содержания кислорода в газовой смеси на конечное соотношение О/У статистически незначимо с надежностью 95%. С точки зрения статистической обработки полученных экспериментальных данных отсюда следует, что уравнение множественной регрессии можно упростить до (6)

$$O/U = 1.95 + 0.10 \cdot \ln(t) + 0.02 \cdot \ln(S) \quad (6)$$

без ущерба для точности результатов расчета. Что касается отсутствия влияния содержания кислорода на конечное соотношение О/У, данный факт означает, что окисление топливной композиции происходит в любом случае, даже при самом минимальном содержании кислорода в газовой смеси. Таким образом, сухое хранение ОЯТ должно быть организовано таким образом, чтобы полностью исключить контакт твэлов с кислородом воздуха.

Ошибка аппроксимации полученного уравнения, т.е. среднее отклонение расчетных значений результирующей функции от фактических, рассчитывали по формуле (7):

$$\bar{A} = \frac{\sum |y_i - y_x|}{n} \times 100\%, \quad (7)$$

где y_i и y_x – экспериментальное и рассчитанное по уравнению множественной регрессии значение результирующей функции соответственно, n – количество экспериментов. Результат расчета ошибки аппроксимации составил 4.81%, что свидетельствует об адекватности выведенного уравнения.

Найденные коэффициенты уравнения линейной регрессии характеризуют интенсивность влияния отдельных параметров уравнения регрессии на результирующую функцию. Поскольку независимые переменные, вошедшие в состав уравнения линейной регрессии, характеризуются различными единицами измерения, для оценки влияния их изменения на величину результирующей функции используют коэффициенты эластичности k , которые показывают, на сколько процентов изменится значение функции отклика при изменении параметра x на 1% при постоянстве остальных параметров (8):

$$\bar{k} = \frac{\partial y}{\partial x} \cdot \frac{\bar{x}}{\bar{y}} \quad (8)$$

Расчеты показали, что коэффициенты эластичности переменных t и S составляют 0.039 и 0.008 соответственно. Это означает, что чем выше продолжительность окисления и степень негерметичности образца, тем выше конечное соотношение О/У. При этом наиболее существенное влияние на результирующую функцию оказывает именно продолжительность окисления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что хранение ОЯТ РБМК-1000 в азотной атмосфере, содержащей кислород, при температуре 300°C в случаях площади повреждения оболочки ≥ 0.8 мм² приводит к заметному окислению топливной композиции. Решающее влияние на конечное соотношение О/У оказывает продолжительность окисления: между этими двумя величинами наблюдается прямо пропорциональная зависимость. В случае отклонения перечисленных условий хранения ОЯТ РБМК-1000 в сторону увеличения хранения твэлов должно осуществляться в бескислородной атмосфере.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Балину Н.Д. за организацию экспериментальной части работы, а также Алою А.С и Кольцовой Т.А. за выполнение рентгенофазовых исследований и обсуждение результатов работы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сеелев И.Н. Как хранят отработавшее ядерное топливо, а, главное, зачем? <https://www.atomic-energy.ru/SMI/2018/04/09/84831>. Дата обращения 23.03.2021 г.
2. Ракитская Е.М., Панов А.С. // Атом. энергия. 2000. Т. 89, № 5. С. 372.
3. Власов В.Г., Жуковский В.М., Ткаченко Е.В. Кислородные соединения урана. М.: Атомиздат, 1972. 256 с.
4. Gilbert E.R., White G.D., Knox C.A. // Workshop on Irradiate Fuel Storage Operating Experience and Development Programs. Toronto, ON (Canada), Oct. 17–18, 1984. P. 551.
5. Безносюк В.И., Галкин Б.Я., Колядин А.Б., Крилицын А.П., Федоров Ю.С., Любцев Р.И. // Радиохимия. 2007. Т. 49. № 4. С. 334–338.
6. Переработка облученного топлива методом летучести фторидов (Информационный бюллетень по материалам зарубежной печати. ГКАЭ СССР, ЦНИИАтоминформ) / Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1971. С. 30.
7. Einziger R.E., Thomas L.E., Buchanan H.C., Stout R.B. // J. Nucl. Mater. 1992. Vol. 190. P. 53.
8. Colmenares C.A. // Prog. Solid State Chem. 1984. Vol. 15. P. 257.
9. Stout R.B., Kansa E., Einziger R.E., Buchanan H.C., Thomas L.E. // Proc. 2nd Int. High-Level Radioactive Waste Management Conf. Las Vegas, Nevada, 1991. P. 103.
10. Hastings I.J., Mizzan E., Ross A.M., Novak J., Chenier R.J. // Nucl. Technol. 1983. Vol. 63, N 2. P. 254.
11. McEachern R.J., Taylor P.A. // J. Nucl. Mater. 1998. Vol. 209, N 3. P. 270.
12. Kim R.-S., You G.-S., Min D.K., Ro S.G., Kim E.K. // J. Korean Nucl. Soc. 1997. Vol. 29, N 2. P. 93.
13. Aloy A.S., Sapozhnikova N.V. Influence of Radiation, Environment and Temperature on the Interaction of the Spent Fuel RMBK-1000 and Borosilicate Glasses under Simulated Repository Conditions. https://www-pub.iaea.org/MTCD/publications/PDF/TE_1563_CD/PDF/Part_one_together.pdf. Дата обращения 23.03.2021 г.
14. Aloy A. // Spent Fuel and High Level Waste: Chemical Durability and Performance under Simulated Repository Conditions. Results of a Coordinated Research Project 1998–2004: IAEA-TECDOC-1563.. Vienna, Austria: IAEA, 2007. P. 13.
15. Papaioannou D., Hollas S., Rondinella V.V., Sasahara A. // Top Fuel 2012 (Spent Fuel and Transportation). Manchester (UK), Sept. 2–6, 2012. P. 5.
16. Никандрова М.В. Механизм фиксации высокоактивных отходов в измененном поверхностном слое боросиликатного стекла. Дис. ... к.х.н. СПб.: СПбГУ, 2016. С. 155.
17. Дерффель К. Статистика в аналитической химии / Пер. с нем. М.: Мир, 1994. 268 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГЛУБОКОГО ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ РАФИНАТА ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАВШЕГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА ПО СХЕМЕ ОПЫТНО-ДЕМОНСТРАЦИОННОГО ЦЕНТРА ЭКСТРАКЦИЕЙ СМЕСЬЮ ХДК, ПЭО И Д2ЭГФК В ПОЛЯРНОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

© 2022 г. Д. Н. Шишкин*, Н. К. Петрова, Н. Д. Голецкий,
М. В. Мамчич, А. Д. Ушанов, А. В. Бизин

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

*e-mail: dn.shishkin@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2021, после доработки 18.02.2022, принята к публикации 24.02.2022

Показана возможность глубокого фракционирования высокоактивных отходов (ВАО), а именно рафината, полученного экстракционной переработкой ОЯТ по схеме Опытного-демонстрационного центра (ОДЦ) экстрагентом на основе смеси ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК), полиэтиленоксида (ПЭО) и хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) в полярном растворителе. Лабораторные исследования показали, что данная экстракционная смесь эффективно извлекает цезий, стронций, ТПЭ и РЗЭ из азотнокислого раствора ВАО и позволяет получить отдельные фракции элементов, что способствует увеличению безопасности их длительного хранения и снижению затрат на хранение и захоронение радиоактивных отходов. Предложена схема экстракционного процесса фракционирования ВАО, имеющая ряд преимуществ перед схемами, описанными ранее.

Ключевые слова: экстракция, фракционирование, цезий, стронций, редкоземельные элементы, трансплутониевые элементы, хлорированный дикарболлид кобальта, полиэтиленоксид, ди-2-этилгексилфосфорная кислота.

DOI: 10.31857/S0033831122030042, EDN: FPRTSI

ВВЕДЕНИЕ

Важной задачей стран с ядерной энергетикой является безопасное обращение с радиоактивными отходами. Согласно разработанной и принятой в России концепции радиационной эквивалентности, радиоактивность и нуклидный состав захораниваемых отходов должны быть такими, чтобы температурная стабильность материала, содержащего РАО, и степень риска миграции нуклидов с учетом их опасности были бы подобны таковым или не хуже, чем для природных урановых месторождений. Для обеспечения этих условий РАО должны быть фракционированы, т.е. разделены на фракции элементов, отличающихся тепловыделением и периодом полураспада [1].

По расчетам ряда исследователей [1, 2], чтобы биологическая опасность РАО через 200 лет сравнялась с биологической опасностью урановой руды, из отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) должно быть извлечено 99.9% изотопов Pu, Am, Cm, 90% Np и Tc, 99% ^{129}I , ^{14}C , ^{137}Cs и ^{90}Sr . В процессе волюксации удаляются ^{129}I и ^{14}C , остальные радионуклиды удаляются при экстракционной переработке ОЯТ. Предлагается изотопы Pu, Am, Cm, и Np трансмутировать – перевести в короткоживущие или стабильные изотопы путем сжигания в ядерных установках (реакторах или ускорителях) [3]. Остальные изотопы с высокой радиотоксичностью необходимо поместить в матрицы, обладающие высокой радиационной, физической и химической устойчивостью.

Большинство из разработанных до сих пор процессов фракционирования ВАО характеризуются большим числом стадий переработки, включающих для выделения отдельных радионуклидов из ВАО различные экстрагенты или твердые сорбенты [4–6]. Примером является давно разработанная в Швеции технологическая схема с использованием растворов Д2ЭГФК и ТБФ в углеводородном разбавителе (СТН-процесс) [7].

Очевидно, что чем меньше различных экстрагентов и сорбентов будет использовано в схеме фракционирования ВАО, тем проще и дешевле будет процесс. В Радиовом институте для строящегося в г. Железногорск ОДЦ был разработан упрощенный Пурекс-процесс [8], позволяющий получить слабнокислый рафинат, содержащий менее 0.7 моль/л азотной кислоты, а также дополнительно выделить из ОЯТ Np, Tc и Zr,

Такая кислотность рафината позволяет использовать для его переработки технологию с хлорированным дикарболлидом кобальта (ХДК), отличающуюся чрезвычайно высокой устойчивостью экстрагента к радиационному воздействию и проверенную на реальных ВАО, на промышленной экстракционной установке ПО «Маяк» [9]. По этой технологии возможно выделение в отдельные фракции изотопов РЗЭ, ТПЭ, цезия и стронция. Недостатком технологии переработки ВАО с ХДК является трудность достижения хорошей очистки америция и кюрия от европия, гадолиния и иттрия из-за относительно небольших степеней разделения америция и вышеуказанных РЗЭ в условиях селективной реэкстракции ТПЭ раствором комплексона.

Важным аспектом разрабатываемых технологий фракционирования ВАО является минимизация количества остеклованных отходов, так как стоимость единицы объема отхода, полученного высокотемпературным способом (остекловыванием), в несколько раз превышает стоимость единицы объема отхода, полученного низкотемпературным способом. Обычно предлагается остекловывать изотопы цезия, стронция и РЗЭ. Если из РЗЭ остекловывать только относительно долгоживущие и представляющие наибольшую опасность изотопы прометия, европия и самария, а относительно короткоживущие и стабильные изотопы лантана, церия и неодима отверждать низкотемпературным способом,

то это позволит существенно уменьшить объемы остеклованных ВАО.

Перспективным низкотемпературным способом отверждения отходов является магний-калий-фосфатная (МКФ) матрица $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ [10] – синтетический аналог природного минерала К-струвит. Минералоподобный компаунд на основе МКФ матрицы может быть использован для иммобилизации жидких средне- и высокоактивных отходов [11].

В данном сообщении приводятся результаты лабораторных экспериментов по экстракции целевых и примесных элементов в экстрагент ХДК, Д2ЭГФК и ПЭО в полярном растворителе с целью определения возможности создания перспективной схемы фракционирования высокоактивных ЖРО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Органические реагенты подвергали дополнительной очистке от примесей. Д2ЭГФК очищали комбинацией двух методов [12, 13]. Растворители гексахлорбутадием (ГХБД, х.ч.) и о-нитротолуол (ОНТ, х.ч.), поставленные немецкой фирмой abcr GmbH, предварительно промывали растворами NaOH и HNO_3 . В состав экстрагента входит ПЭО квалификации х.ч. с молярной массой 1300 г/моль, поставленный торговой компанией АНТ. ХДК дополнительной очистке не подвергали. Для перевода ХДК из формы цезиевой соли в форму кислоты раствор цезиевой соли ХДК в полярном растворителе контактировали 8 раз со свежими порциями 8 моль/л HNO_3 и 1 раз с раствором 1 моль/л HNO_3 (O : B = 1). Содержание стабильных элементов в водной фазе определяли методом ICP OES на приборе IRIS. Содержание α -излучающих нуклидов (изотопы Am) определяли на α -спектрометре Canberra Model 7401. γ -Спектрометрическое исследование проводили в отношении основных γ -излучающих компонентов ОЯТ (^{137}Cs , ^{154}Eu , ^{241}Am) с применением γ -спектрометра фирмы Canberra с охлаждаемым детектором. Концентрацию элементов в органической фазе определяли теми же методами. Стабильные элементы (железо, цирконий и др.), а также уран перед анализом методом ICP OES предварительно реэкстрагировали из органической фазы раствором карбоната аммония с трилоном Б (O : B = 1 : 5). Опыты проводили в мерных пробирках при температуре $20 \pm 2^\circ C$ и длительности контакта фаз

5 мин. В качестве радиоактивных меток использовали разбавленный водой рафинат Пурекс-процесса переработки ОЯТ ВВЭР-1000 с выгоранием 50–60 ГВт×сут/т. Аликвоты отбирали на анализ после центрифугирования. Степень разделения элементов (β) определяли как отношение их коэффициентов распределения: $\beta_{1/2} = D_1/D_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены коэффициенты распределения (D) микроколичеств основных элементов, присутствующих в слабокислом рафинате, в зависимости от содержания в органической фазе ПЭО.

Как следует из результатов, представленных в табл. 1, добавление ПЭО в экстракционную смесь, содержащую ХДК и Д2ЭГФК, приводит к заметному росту коэффициентов распределения стронция и бария, что позволяет извлечь их в органическую фазу. Коэффициент распределения цезия снижается (но остается достаточно большим для его извлечения), железа – растет, а коэффициенты распределения кальция и молибдена не изменяются. Таким образом, экстрагент ХДК + Д2ЭГФК + ПЭО эффективно извлекает из слабокислого рафината модифицированного Пурекс-процесса изотопы цезия, стронция, РЗЭ и ТПЭ.

Таблица 2. Влияние концентрации HNO_3 и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ в исходной водной фазе на распределение элементов. Органическая фаза: 0.1 моль/л ХДК, 2% ПЭО и 0.4 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1)

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, моль/л	HNO_3 , моль/л	D							
		^{137}Cs	^{241}Am	^{154}Eu	Zr	U	Mo	Cr	Sr
0.05	0.5	7.4	7.7	18	>100	>100	25	0.01	22
0.1	0.4	9.3	12.5	29	>100	>100	30	0.02	25
0.15	0.3	10	29	71	>500	>100	30	0.01	31
0.2	0.2	13.2	100	>100	>500	>100	20	0.03	35
0.25	0.1	16.6	>200	>100	>500	>100	20	0.03	42

Таблица 3. Влияние концентрации HNO_3 в исходной водной фазе на распределение элементов. Органическая фаза: 0.15 моль/л ХДК, 1.5% ПЭО и 0.5 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1)

HNO_3 , моль/л	D								
	^{137}Cs	^{241}Am	^{154}Eu	Sr	U	Mo	Ba	La	Fe
1	14	1	1.7	7	>100	20	32	1	30
3	2.1	0.02	0.03	1	>100	18	13	0.02	6
5	0.74	<0.01	<0.01	0.6	>100	30	4	0.02	11
7	0.32	<0.01	<0.01	0.4	>100	60	2	<0.01	45
9	0.19	<0.01	<0.01	0.3	>100	150	1.5	<0.01	100

Таблица 1. Влияние концентрации ПЭО в органической фазе на распределение элементов. Органическая фаза: 0.15 моль/л ХДК и 0.5 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1); водная фаза: 0.7 моль/л HNO_3

ПЭО, %	D								
	Ba	^{241}Am	^{154}Eu	Fe	Mo	Sr	Cs	Ca	Y
0	0.1	>100	>100	30	12	0.1	25	0.3	>100
0.5	2	>100	>100	45	10	1	21	0.4	>100
1	50	>100	>100	60	11	10	18	0.3	>100
2	70	>100	>100	150	12	18	15	0.3	>100
3	80	>100	>100	300	10	23	12	0.4	>100

Изменение коэффициентов распределения элементов при нейтрализации рафината оксидом магния показано в табл. 2.

Нейтрализация рафината оксидом магния приводит к росту коэффициентов распределения цезия, стронция, америция и европия, что способствует их извлечению в органическую фазу и упрощает последующее отверждение высокоактивного раствора в МКФ матрицу.

Влияние концентрации азотной кислоты в исходной водной фазе на распределение элементов показано в табл. 3.

Увеличение концентрации азотной кислоты в растворе приводит к резкому падению коэффициентов распределения РЗЭ и ТПЭ, у цезия и стронция падение коэффициентов распределения более медленное, но они могут быть реэкстрагированы

Таблица 4. Влияние концентрации $H_2C_2O_4$ в исходной водной фазе на распределение элементов. Органическая фаза: 0.1 моль/л ХДК, 1.5% ПЭО и 0.4 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1); водная фаза: 0.6 моль/л HNO_3

$H_2C_2O_4$, моль/л	<i>D</i>								
	Pd	^{241}Am	^{154}Eu	Fe	Mo	Sr	Cs	^{106}Ru	Tc
0	<0.1	45	60	80	2.2	9	25	<0.1	<0.1
0.05	<0.1	10.6	25	2.3	0.13	11	21	<0.1	<0.1
0.1	<0.1	3.9	9.4	0.51	0.05	9	18	<0.1	<0.1
0.15	<0.1	2.4	6	0.32	0.03	9	15	<0.1	<0.1
0.2	<0.1	1.5	3.5	0.19	<0.01	10	12	<0.1	<0.1

из органической фазы 9 моль/л HNO_3 . Барий, уран, молибден и железо не реэкстрагируются азотной кислотой.

Возможность отмывки экстракта цезия, стронция, РЗЭ и ТПЭ от примесных элементов раствором щавелевой кислоты показана в табл. 4.

Увеличение концентрации щавелевой кислоты в водной фазе приводит к падению коэффициентов распределения большинства целевых и примесных элементов, однако *D* примесных элементов или остается низким (Pd, Ru), или (Fe, Mo, Tc) падает гораздо резче, чем *D* целевых элементов (РЗЭ, ТПЭ, Cs, Sr), что позволяет их отделить на операциях экстракции и промывки экстракта.

Влияние концентрации Na_5 ДТПА на экстракцию РЗЭ, ТПЭ и ряда других элементов, содержащихся в ВАО, показано в табл. 5.

Раствор ДТПА и нитрата натрия позволяет эффективно разделить РЗЭ и ТПЭ. Наименьшая степень разделения РЗЭ и америция – 4 – наблюдается для пар Eu/Am и Sm/Am. Для остальных РЗЭ она превышает 15 и увеличивается с уменьшением порядкового номера лантанида. В данной системе, как и в описанной ранее системе ХДК–Д2ЭГФК [7], для реэкстракции ТПЭ не требуется вводить в реэкстрагирующий раствор оксикарбоновую кислоту (обычно молочную или лимонную), как в классическом TALSPEAK-процессе, и жестко контролировать его pH. Это существенно упрощает стадию разделения РЗЭ и ТПЭ.

Возможность разделения РЗЭ на 2 группы, отличающиеся радиотоксичностью, показана в табл. 6.

Включение в реэкстрагирующий раствор наряду с ДТПА 2 моль/л метиламиннитрата позволяет от-

Таблица 5. Влияние концентрации Na_5 ДТПА в растворе на распределение элементов. Органическая фаза: 0.1 моль/л ХДК, 1.5% ПЭО и 0.4 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1). Водная фаза: 1 моль/л $NaNO_3$, ДТПА

Na_5 ДТПА, моль/л	<i>D</i>								
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	^{154}Eu	^{241}Am	Sr	Cs
0.03	340	180	160	11	3.1	5.7	0.79	8.3	6.2
0.05	240	124	41	6.7	2.2	2.5	0.5	8.1	6.4
0.06	110	55	9.4	3.5	1.8	1.2	0.25	7.9	6.8
0.07	57	18	4	1.4	1.2	0.42	0.09	7.8	6.3
0.08	25	5.7	1.8	0.9	1.2	0.25	0.06	7.5	6.1

Таблица 6. Влияние концентрации ДТПА в растворе на экстракцию редкоземельных и сопутствующих элементов. Органическая фаза: 0.1 моль/л ХДК, 1.5% ПЭО и 0.4 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1). Водная фаза: 2 моль/л метиламиннитрат (ман), ДТПА

ДТПА, моль/л	<i>D</i>								
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	^{154}Eu	^{241}Am	Sr	Cs
0.02	29	38	9.5	5.1	3.1	5.7	0.23	<0.01	0.07
0.03	14	21	4.3	2.3	1.5	1.7	0.11	<0.01	0.06
0.05	11.7	10.5	1.9	0.91	0.6	0.64	0.05	<0.01	0.05
0.07	8.5	4.6	1	0.41	0.29	0.26	0.02	<0.01	0.05
0.08	3.7	1.3	0.35	0.13	0.1	0.09	<0.01	<0.01	0.04

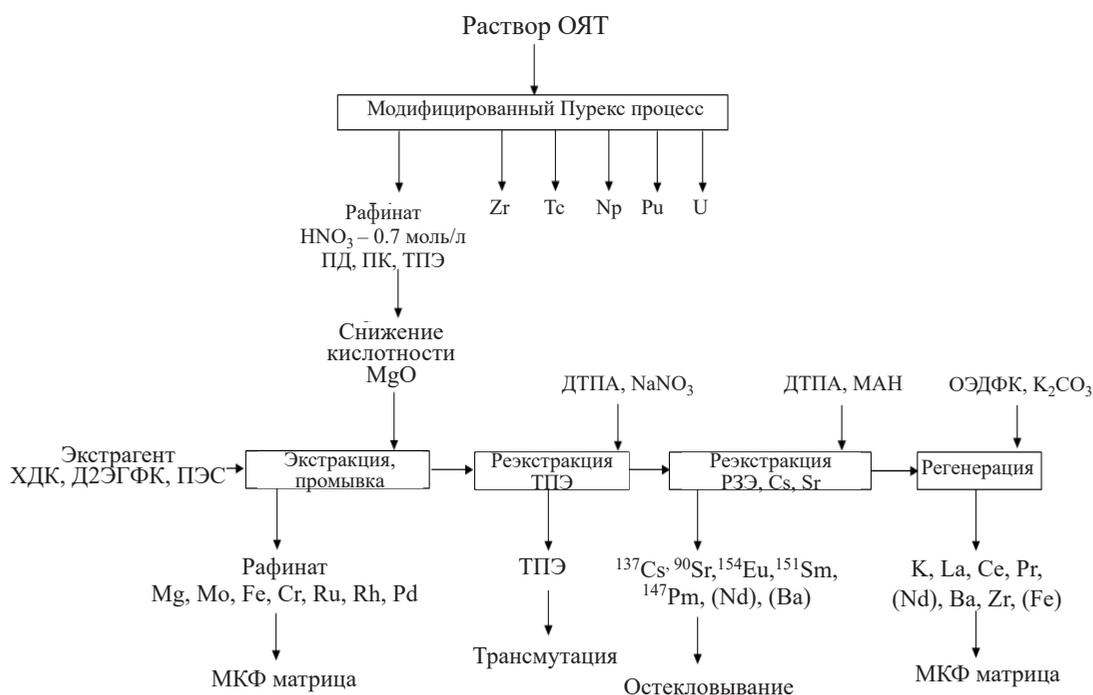


Рис. 1. Схема глубокого фракционирования ОЯТ и ВАО.

делить наиболее радиотоксичные и долгоживущие лантаниды (^{152}Eu , $T_{1/2}$ 13.5 лет; ^{151}Sm , $T_{1/2}$ 90 лет; ^{146}Pm , $T_{1/2}$ 5.5 лет) от стабильных и менее долгоживущих, а также менее радиотоксичных (La; ^{144}Ce , $T_{1/2}$ 285 сут; Pr). Вместе с радиотоксичными РЗЭ в реэкстракт переходят долгоживущие и радиотоксичные осколочные элементы (^{137}Cs и ^{90}Sr). Разделение РЗЭ позволяет уменьшить объем остеклованных ВАО и соответственно стоимость переработки РАО.

Возможность глубокой регенерации экстрагента с очисткой от элементов с наиболее высокими зна-

чениями коэффициентов распределения показана в табл. 7.

Раствор карбоната калия и оксиэтилендифосфоновой кислоты (ОЭДФК) позволяет осуществить глубокую регенерацию экстрагента с выведением большинства экстрагированных элементов.

Схема глубокого фракционирования ОЯТ и рафината Пурекс процесса показана на рис. 1.

Преимуществом представленной схемы глубокого фракционирования является то, что двумя экстракционными составами осуществляется выделение всех фракционируемых элементов. Схема не требует большого количества ступеней экстракции.

Таблица 7. Влияние карбоната калия на экстракцию элементов. Органическая фаза: 0.1 моль/л ХДК, 1.5% ПЭО и 0.4 моль/л Д2ЭГФК в смеси ОНТ–ГХБД (1 : 1). Водная фаза: 0.05 моль/л $\text{Na}_3\text{OЭДФК}$ (ОЭДФК – оксиэтилендифосфоновая кислота), K_2CO_3

K_2CO_3 , моль/л	<i>D</i>								
	Ba	Ce	Mo	Th	U	Zr	Fe	Sr	Cs
0.5	12	0.2	0.1	0.9	0.15	1.5	0.4	3.3	3.2
1	6	<0.01	0.05	0.09	0.11	0.11	0.08	2.1	1.2
1.5	1.5	<0.01	0.03	0.06	0.13	0.06	0.06	0.3	0.75
2	0.4	<0.01	0.03	0.05	0.12	0.06	0.05	0.1	0.52
2.5	0.3	<0.01	0.02	0.04	0.15	0.05	0.06	0.05	0.41

Фракционируемые элементы могут быть сконцентрированы в реэкстрактах в несколько раз. Доля остеклованных ВАО относительно отвержденных в МКФ матрицу является минимальной, что, по-видимому, положительно скажется на экономичности процесса обращения с ВАО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования подтверждают предложенную технологическую схему глубокого фракционирования ОЯТ и ВАО с использованием экстракционной смеси на основе ХДК и ФОК в полярном разбавителе. В этой технологической схеме кислотность рафината, полученного после модифицированного Пурекс-процесса, должна быть скорректирована. Это достигается путем снижения концентрации HNO_3 при добавлении оксида магния до требуемого эффекта высаливания. В то же время оптимальное количество магния определяется минимальным удельным объемом фосфатной матрицы магния. На стадии экстракции отделяются МПП, Sr, Fe. Для сброса Mo в рафинат в промывной раствор добавляют такие реагенты, как ацетогидроксамовую кислоту, H_2O_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ [14]. При добавлении ДТПА и NaNO_3 происходит реэкстракция ТПЭ с возможностью дальнейшей трансмутации в реакторе. Реэкстракцию РЗЭ, Cs и Sr проводят раствором, содержащим ДТПА и МАН. При регенерации экстрагента растворами ОЭДФК и K_2CO_3 отделяются легкие лантаниды и щелочноземельные металлы.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лопаткин А.В., Величкин В.И., Никипелов Б.В., Полуэктов П.П. // Атом. энергия. 2002. Т. 92, № 4. С. 308.
2. Verkerk B., Petten E.C.N. // Proc. Tripartite Symp. Mol, May 17–19, 1978. P. 170.
3. Коробейников В.В., Колесов В.В., Каражелевская Ю.В., Терехова А.М. // Ядерная энергетика. 2019. № 2. С. 154.
4. Lav J.D., Herbst R.S., Todd T.A., Romanovskiy V.N., Babain V.A., Esimantovskiy V.M., Smirnov I.V., Zaitsev B.N. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 23.
5. Kubota M., Nakamura H., Tachimori S. // Management of Alpha-Contaminated Wastes: Symp. 2–6.06. 1980. Vienna, 1981. P. 551.
6. Кох Г., Колакич Э., Хауч Х. // Радиохимия. 1975. Т. 18, № 4. С. 601.
7. Libjenzin J.O., Persson G., Wignefo S. // Radiochim. Acta. 1984. Vol. 35, N 3. P. 155.
8. Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Кудинов А.С., Тимошук А.А., Сытник Л.В., Пузииков Е.А., Родионов С.А., Криницын А.П., Рязанцев В.И., Рябков Д.В. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 5. С. 427.
9. Шишкин Д.Н., Голецкий Н.Д., Петрова Н.К. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 1. С. 32.
10. Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Ваг А.С., Мэлони М.Д., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 1. С. 56–62.
11. Винокуров С.Е., Куликова С.А., Мясоедов Б.Ф. // Тез. докл. IX Всерос. конф. по радиохимии. СПб., 17–21.09.2018 г. СПб., 2018. С. 363.
12. Peppard D., Ferraro J., Mason G. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. Vol. 7, N 3. P. 231.
13. Смелов В.С., Ланин В.П. // Атом. энергия. 1968. Т. 25, № 2. С. 157.
14. Федоров Ю.С., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Рябков Д.В., Шадрин А.Ю., Блажева И.В., Кудинов А.С., Кухарев Д.Н. Пат. RU 2454742. Заявл. 23.12.10; опубл. 27.06.12 // Б.И. 2012. № 18.

ЭКСТРАКЦИЯ ИТТЕРБИЯ И ЛЮТЕЦИЯ РАСТВОРАМИ МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВОГО ЭФИРА 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В УГЛЕВОДОРОДАХ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ И ЕЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ

© 2022 г. Е. В. Амбул^{а,б}, Н. Д. Голецкий^{а,*}, А. И. Медведева^а,
А. А. Наумов^а, Е. А. Пузиков^а, М. А. Афонин^б, Д. Н. Шишкин^а

^а Радиевый институт им. В.Г. Хлопина,

194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28

^б Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
кафедра редких элементов и наноматериалов на их основе,

190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

*e-mail: goletsky@khlopin.ru

Поступила в редакцию 13.01.2022, после доработки 09.05.2022, принята к публикации 10.05.2022

Исследована экстракция лютеция и иттербия растворами моно-2-этилгексилового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты в изопаре-М и *m*-нитробензотрифториде (Ф3), а также растворами бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты в изопаре-М. Методом сдвига равновесия показано, что иттербий и лютеций экстрагируются по катионообменному механизму в виде аддукта $\text{Ln}[\text{HA}_2]_3$ вплоть до 3 моль/л HNO_3 , а с дальнейшим ростом концентрации азотной кислоты в водном растворе механизм экстракции меняется на сольватный. Коэффициенты разделения $\beta(\text{Lu}/\text{Yb})$ в исследованных экстракционных системах составляют 1.4–1.6. Полученные данные могут быть использованы для проведения последующих расчетов экстракционного каскада для разделения лютеция и иттербия. Проведена математическая обработка экспериментальных данных с получением констант экстракции. **Ключевые слова:** лютеций, иттербий, жидкостная экстракция, моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота, экстракционное разделение, математическое моделирование.

DOI: 10.31857/S0033831122030054, EDN: FPTQVI

ВВЕДЕНИЕ

Лютеций-177 (^{177}Lu) – терапевтический радионуклид, применение которого в медицинских целях обусловлено оптимальными ядерно-физическими характеристиками: удобным периодом полураспада ($T_{1/2} = 6.7$ сут); приемлемой энергией β -частиц (максимальная энергия 0.5 МэВ), которая позволяет уничтожить небольшие опухоли и метастазы размером 1–3 мм, не затрагивая здоровые ткани; мягким сопутствующим γ -излучением с энергией, достаточной для визуализации и отслеживания миграции препарата в организме пациента ($E_\gamma = 113$ кэВ (6.4%) и 208 кэВ (11%)) [1, 2]. Продуктом распада ^{177}Lu является стабильный изотоп ^{177}Hf . Кроме

того, ^{177}Lu обладает химическими свойствами, подходящими для маркировки белка (например, пептид dotatate [3]) бифункциональными хелатирующими агентами [4].

Основным методом получения препарата ^{177}Lu высокой удельной активности является облучение нейтронами стартового материала, содержащего ^{176}Yb : [5]. Облучение иттербиевой мишени, высокообогащенной по изотопу 176, выгодно тем, что в этом случае за счет β^- -распада изотопа ^{177}Yb образуется моноизотопный продукт – ^{177}Lu . Таким образом, задача получения изотопно-чистого целевого продукта сводится к его отделению от материала мишени химическими методами.

Отделение Lu от Yb является сложной задачей, поскольку оба элемента являются лантанидами и близки по своим физико-химическим свойствам. При этом даже небольшое количество примесей стабильных изотопов лутеция на уровне нескольких десятых мас% способно привести к существенному снижению удельной активности ^{177}Lu . С учетом достаточно короткого периода полураспада ^{177}Lu разделение следует проводить с использованием высокоселективных методов: экстракционных или хроматографических [6]. Хроматографическое разделение обычно используется для получения химически чистых индивидуальных элементов, но такой процесс является малопродуктивным – концентрирование с получением фракций до 1 г/л трудно поддается наращиванию производительности [7].

Задачи разделения близких по химическим свойствам элементов решаются также экстракционным методом, в частности, при разделении РЗЭ и трансплутониевых элементов. В промышленности для этих целей в последнее время используются фосфорорганические кислоты, такие как P507 (моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты) [8], Cyanex 272 (бис(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота) [9, 10], INET-3 (2,3-диметилбутил)(2,4,4'-триметилпентил)фосфиновая кислота [11], Д2ЭГФК (ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота) [12]. Известно также, что при разделении Yb/Lu смесями экстрагентов Cyanex 272, P507 и Д2ЭГФК проявляется синергетический эффект [9, 13].

Моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, выпускаемый под торговой маркой P507, является перспективным экстрагентом в технологии получения РЗЭ, поскольку системы на его основе обладают более высокими коэффициентами разделения лантанидов [14].

Задача экстракционного метода максимально быстро отделить ^{177}Lu , ввиду небольшого периода полураспада, от основной массы иттербия с обеспечением возможности наиболее удобного последующего обращения с выделенным лутецием. Данная работа посвящена оценке возможности применения фосфорорганических экстрагентов P507 и Cyanex-272 для выделения чистого лутеция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

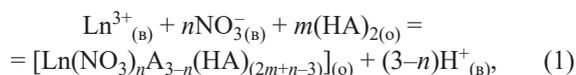
Для исследований использовали азотную кислоту и оксиды иттербия и лутеция квалификации х.ч., моно-2-этилгексилэфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507) производства фирмы Luoyang Zhongda Chemical Co чистотой не менее 99%, бис-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновую кислоту (Cyanex-272) фирмы Cytec Solvay Group (содержание основного вещества 90.6%), изопар-М производства Exxon Mobil и *m*-нитробензотрифторид (Ф3) химической чистотой 99%.

Растворы металлов Yb и Lu готовили по стандартной методике: навески оксидов металлов (99.99%), взвешенные на аналитических весах Mettler Toledo ML303T/A00 (класс точности II), растворяли при нагревании, не доводя до кипения, в концентрированной азотной кислоте (8 моль/л). Раствор упаривали досуха. Получившуюся смешанную соль после остывания растворяли в 1 моль/л HNO_3 , переносили в мерную колбу объемом 25 мл и доводили дистиллированной водой до метки. В результате были получены стандартные растворы 20 г/л Lu и 200 г/л Yb. Рабочие растворы готовили путем разбавления стандартного. Рабочие концентрации варьировали от 0.05 до 200 г/л. Концентрации стандартных растворов контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ISP-OES) на спектрометре Prodigy Plus. Были выбраны следующие характеристические длины волн излучения атомов Yb и Lu: иттербий – 289.138 и 369.419 нм, лутеций – 291.139 и 302.054 нм.

Экстракционные испытания проводили в пробирках объемом 15 мл. Фазы контактировали в течение 5 мин. Резэкстракцию Lu и Yb из органической фазы проводили растворами 5 моль/л HNO_3 . Перед отбором резэкстракта на анализ пробы центрифугировали с целью полного расслоения водной и органической фаз. Затем определяли концентрации иттербия и лутеция в резэкстрактах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракция РЗЭ из азотнокислых сред растворами фосфорорганических кислот может быть представлена в виде уравнения реакции



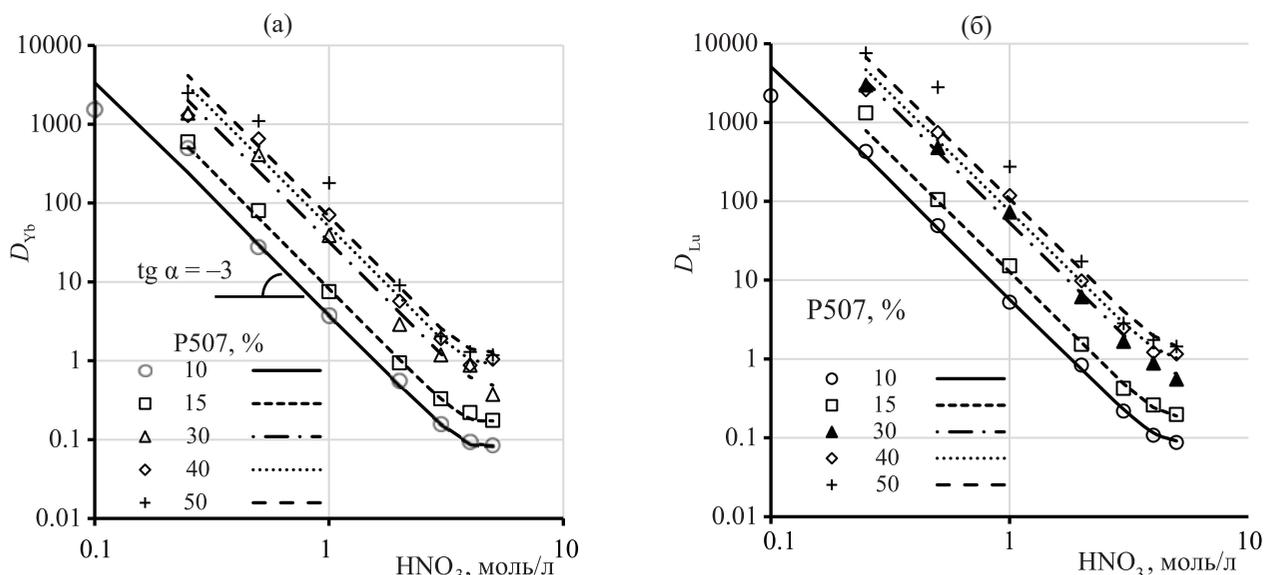
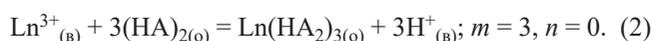


Рис. 1. Влияние равновесной концентрации HNO_3 на коэффициенты распределения Yb (а) и Lu (б) при экстракции растворами P507 в изопаре-М. Исходная концентрация РЗЭ 0.2–0.4 г/л. Точки – эксперимент, линии – расчет.

где Ln^{3+} – катион РЗЭ, а HA – молекула фосфорорганической кислоты. Большинство авторов полагает, что экстрагент присутствует в органической фазе в виде димера $(\text{HA})_2$ [15], так как значения констант димеризации P507 и Суанех-272 весьма велико ($\lg K = 20$ и 4.2 соответственно [16])

При экстракции РЗЭ растворами P507 в диапазоне концентраций HNO_3 не выше 4 моль/л наблюдается линейная зависимость логарифмов коэффициентов распределения Yb и Lu от логарифма концентрации HNO_3 с тангенсом угла наклона, близким к -3 (рис. 1). Это позволяет использовать уравнение реакции:



Константа равновесия данной реакции

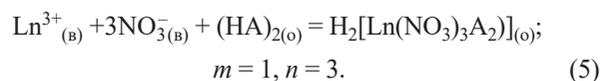
$$K_H = \frac{[\text{Ln}(\text{HA}_2)_3][\text{H}^+]^3}{[\text{Ln}^{3+}][(\text{HA})_2]^3}. \quad (3)$$

В этом случае коэффициент распределения должен быть обратно пропорционален концентрации протона в кубе и прямо пропорционален концентрации димера экстрагента также в третьей степени:

$$D = K_H \frac{[(\text{HA}_2)]^3}{[\text{H}^+]^3}. \quad (4)$$

Отклонение от линейной зависимости (рис. 1) при концентрации 4 моль/л HNO_3 и выше может

быть связано с переходом к экстракции по сольватному (донорно-акцепторному) механизму, который наблюдается, например, при экстракции РЗЭ растворами ДЭГФК из кислых сред [17, 18]. Предполагается, что в образовании сольвата принимает участие от 1 до 3 молекул экстрагента [19], однако, учитывая незначительность вклада данной реакции в общий механизм экстракции и отсутствие данных при более высоких концентрациях HNO_3 , значение m было принято равным 1, как и в работе [4].



Таким образом, отклонение от линейной зависимости коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации HNO_3 в логарифмических координатах в области ее высоких концентраций (свыше 3 моль/л) может быть описано с использованием константы равновесия

$$K_s = \frac{[\text{H}_2[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{A}_2]]}{[\text{Ln}^{3+}][\text{NO}_3^-]^3[(\text{HA})_2]}. \quad (6)$$

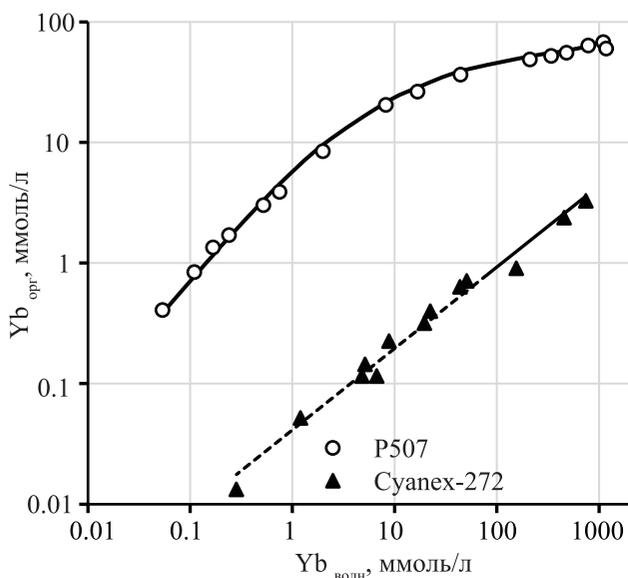
Высокие значения коэффициентов распределения иттербия и лютеция при экстракции растворами P507 в изопаре-М осложняют процесс реэкстракции РЗЭ, что приводит к необходимости использования растворов с высокой концентрацией HNO_3 на этой стадии процесса и затрудняет дальнейшее об-

Таблица 1. Значения констант равновесий реакций (2) (K_H) и (5) (K_S) для растворов P507 в легком и тяжелом разбавителях

Концентрация P507, %	Концентрация P507, моль/л	K_H P507 в изопаре-М		K_H P507 в Ф-3		K_S (не зависит от разбавителя)	
		Yb	Lu	Yb	Lu	Yb	Lu
5	0.15	2750	4100				
10	0.30	1214	1839	113	173	0.0028	0.0023
15	0.45	763	1147	112	170	0.0038	0.0032
20	0.60	550	850				
30	0.90	363	606	53	80	0.0042	0.0038
40	1.20	236	357	38	56	0.0070	0.0059
50	1.50	161	260	38	55	0.0083	0.0065
75	2.25	120	190				
100	3.00	84	136				

ращение с продуктами. Альтернативным вариантом может быть снижение концентрации P507, однако оно приводит к снижению производительности процесса, так как уменьшается насыщение экстрагента. При концентрации P507 15% (0.45 моль/л) максимальное насыщение экстракта иттербием стремится к 0.075 моль/л (рис. 2), что соответствует мольному соотношению РЗЭ : P507 = 1 : 6 в органической фазе и уравнению (2), а также косвенно подтверждает участие молекул димера P507 в образовании соединений с РЗЭ.

Известно, что использование тяжелых фторированных разбавителей, например, Ф3, также приводит к снижению коэффициентов распределения РЗЭ, поэтому представляло интерес исследование

**Рис. 2.** Изотермы экстракции Yb в 15%-ных растворах P507 и Суанех-272 в изопаре-М из 1 моль/л HNO₃.

влияния данного разбавителя на экстракцию РЗЭ растворами P507. Характер зависимости коэффициентов распределения РЗЭ от концентрации HNO₃ при экстракции Yb и Lu растворами P507 в Ф3 не зависит от природы разбавителя (рис. 3), однако влияние сольватного механизма начинает проявляться несколько раньше (начиная с 3 моль/л HNO₃), чем при экстракции растворами P507 в изопаре-М.

Зависимости коэффициентов распределения иттербия и лютеция от концентрации P507 в изопаре-М в логарифмических координатах (рис. 4) имеют линейный вид с тангенсом наклона, близким к 2, а не к 3, что может быть следствием повышения степени ассоциации молекул экстрагента при увеличении его концентрации. Это приводит к снижению значений констант экстракции РЗЭ с ростом концентрации P507 (табл. 1). Величины концентрационных констант равновесия уравнения (5) оказались одинаковыми для изопара-М и Ф3, причем для лютеция они оказались ниже, чем для иттербия.

Для учета данного эффекта, вызванного влиянием разбавителя, может быть использовано уравнение

$$\lg K = \lg K^0 + a \lg(C_{\text{HA}}^0), \quad (7)$$

где C_{HA} – концентрация P507, C_{HA}^0 – концентрация неразбавленного экстрагента, $\lg K^0$ – константа равновесия реакции (2) или (5) для неразбавленного P507. Похожие зависимости использованы в работе [14], где влияние концентрации P507 на логарифмы констант экстракции РЗЭ из хлоридных сред описывалось членом BC_{HA}^y .

На рис. 5 представлена линейная зависимость логарифмов констант равновесий (2) и (5) от логарифмов

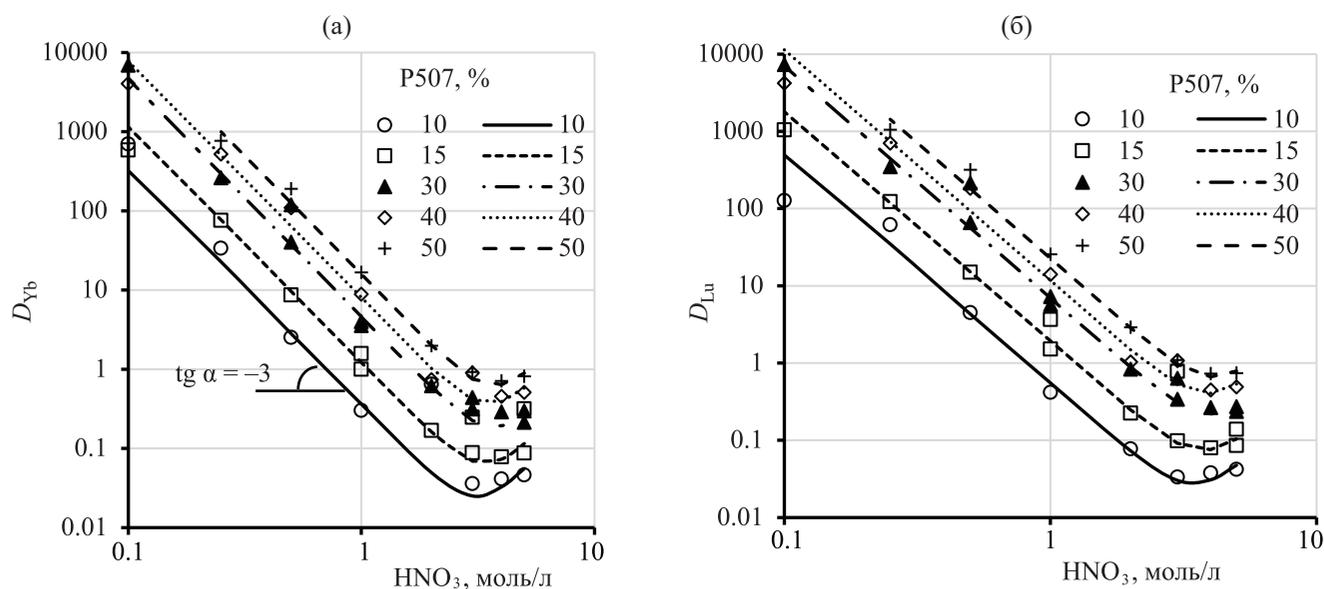


Рис. 3. Влияние равновесной концентрации HNO_3 на коэффициенты распределения Yb (а) и Lu (б) при экстракции растворами P507 в Ф-3 (исходная концентрация РЗЭ 0.2–0.4 г/л).

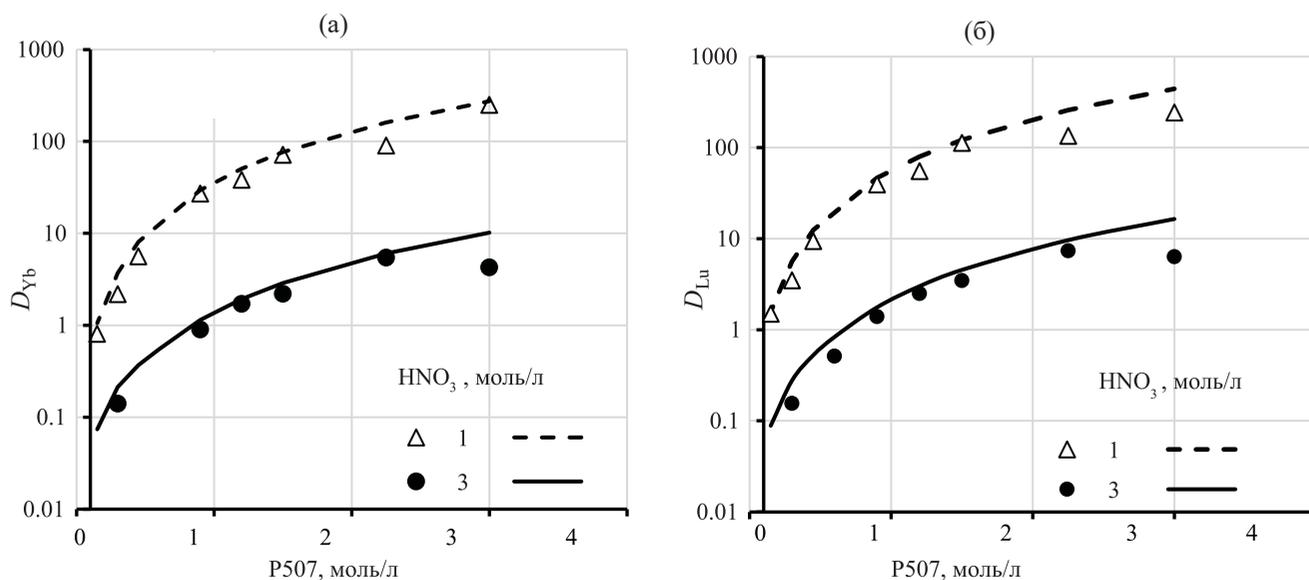


Рис. 4. Влияние концентрации P507 в изопаре М (0.15, 0.3, 0.45, 0.9, 1.2, 1.5, 2.25, 3 моль/л) на коэффициенты распределения Yb (а) и Lu (б) при их экстракции из растворов HNO_3 различной концентрации (исходная концентрация РЗЭ 0.2 г/л).

рифта относительной концентрации P507. Рассчитанные методом наименьших квадратов значения угловых коэффициентов a и значений параметров $\lg K^0$ представлены в табл. 2. К сожалению, полученные значения $\lg K^0$ оказались различными для этих двух разбавителей, что не позволило сократить число используемых параметров.

Практически параллельный ход зависимостей коэффициентов распределения РЗЭ от concentra-

ции P507 и от концентрации HNO_3 свидетельствует о том, что значения коэффициентов разделения Yb и Lu будут несколько увеличиваться при понижении концентрации экстрагента, оставаясь в диапазоне 1.4–1.6 (коэффициенты разделения были получены как отношение экспериментально полученных коэффициентов распределения из растворов, содержащих Yb и Lu в различных соотношениях). При увеличении концентрации HNO_3 в водном растворе все большую роль начинает играть сольватный ме-

Таблица 2. Значения параметров уравнения (7) для Yb и Lu при их экстракции растворами P507 в изопар-М или Ф3

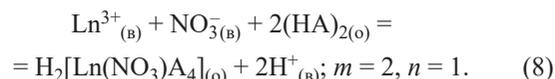
Уравнение реакции	Параметр	P507				Суапех-272	
		изопар-М		Ф3		изопар-М	
		Yb	Lu	Yb	Lu	Yb	Lu
(2)	$\lg K^0$	1.95	2.13	1.27	1.43	-1.22	-0.87
	a	-1.16	-1.14	-0.85	-0.88	1.26	1.23
(5)	$\lg K^0$	-1.93	-2.01	-1.93	-2.01	-3.3	-3.3
	a	0.630	0.627	0.630	0.627	-	-
(8)	$\lg K^0$					-1.82	-1.75
	a					-0.89	-0.90
(9)	$\lg K^0$					-1.8	-1.8
	a					-	-

ханизм экстракции РЗЭ, приводящий к снижению коэффициентов разделения.

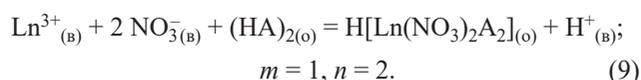
Известно, что использование бис-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновой кислоты (Суапех-272) в качестве экстрагента вместо P507 приводит к снижению коэффициентов распределения РЗЭ примерно на 2 порядка при сохранении высоких значений коэффициентов разделения [20, 21], поэтому представляло интерес изучение закономерностей экстракции Yb и Lu растворами Суапех-272 в изопар-М.

В отличие от системы с P507, зависимости логарифмов коэффициентов распределения Yb и Lu от логарифма концентрации HNO_3 при концентрации менее 1 моль/л в данной системе имеют тангенс угла наклона около -2.5 (рис. 6), что приводит к не-

обходимости использования для описания экстракции РЗЭ в этой области не только уравнения (2), но и уравнения (8), которое получается из уравнения (1) при $m = 2$ и $n = 1$:



С повышением концентрации кислоты в водной фазе выше 3 моль/л при экстракции РЗЭ наблюдается возрастание коэффициентов распределения, которое может быть связано с постепенным переходом к сольватному механизму экстракции. При этом с повышением концентрации Суапех-272 угол наклона на восходящей части зависимости коэффициента распределения от концентрации HNO_3 снижается (рис. 6), что может быть описано с использованием уравнения (5) и уравнения (9), которое получается из уравнения (1) при $m = 1$ и $n = 2$:



Тангенс угла наклона зависимостей коэффициента распределения РЗЭ от концентрации Суапех-272 в изопар-М при концентрации 1 и 3 моль/л HNO_3 (рис. 7) близок к 1.6, что соответствует протеканию совокупности реакций (2), (5), (8) и (9).

Значения угловых коэффициентов a и значений параметров $\lg K^0$ уравнения (7) представлены в табл. 1. Из них следует, что значения параметров a уравнения (7) практически не отличаются для Yb и Lu, что показывает независимость коэффициентов разделения этих элементов от концентрации экстрагента. Значения констант равновесий (5) и (9) для Yb и Lu совпадают и практически не зависят от концентрации экстрагента, что подтверждает снижение коэффициентов разделения этих элементов при

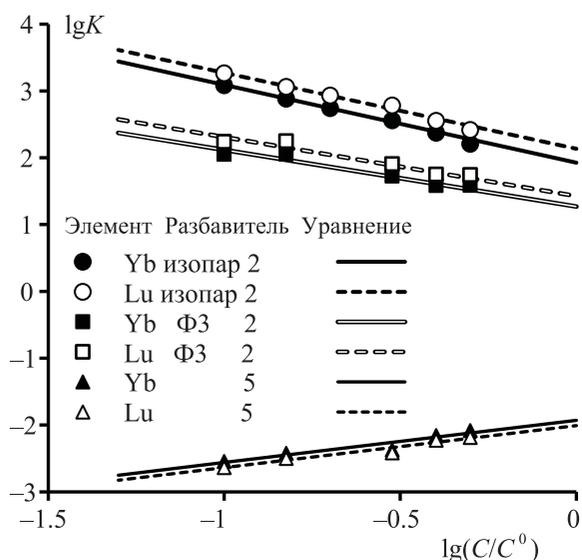


Рис. 5. Зависимость логарифмов констант экстракции Yb и Lu по уравнениям (2) и (5) от логарифма концентрации P507 в различных разбавителях.

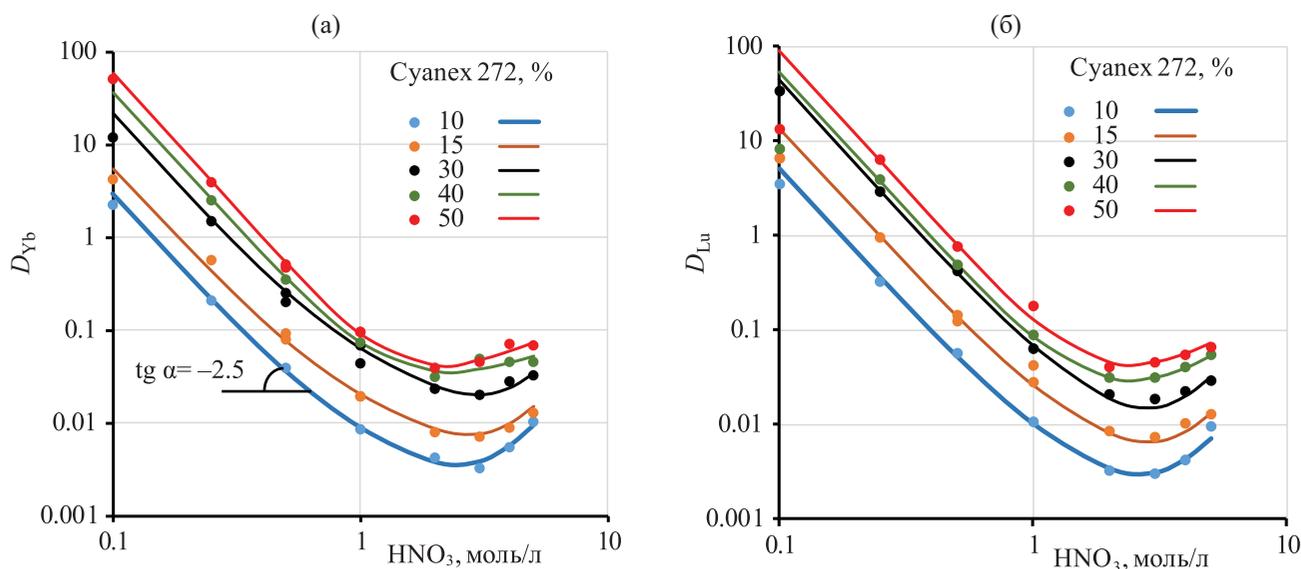


Рис. 6. Влияние концентрации HNO_3 на коэффициенты распределения Yb (а) и Lu (б) при экстракции растворами Суанех-272 в изопаре-М (исходная концентрация РЗЭ 0.2–0.4 г/л. Точки – эксперимент, линии – расчет).

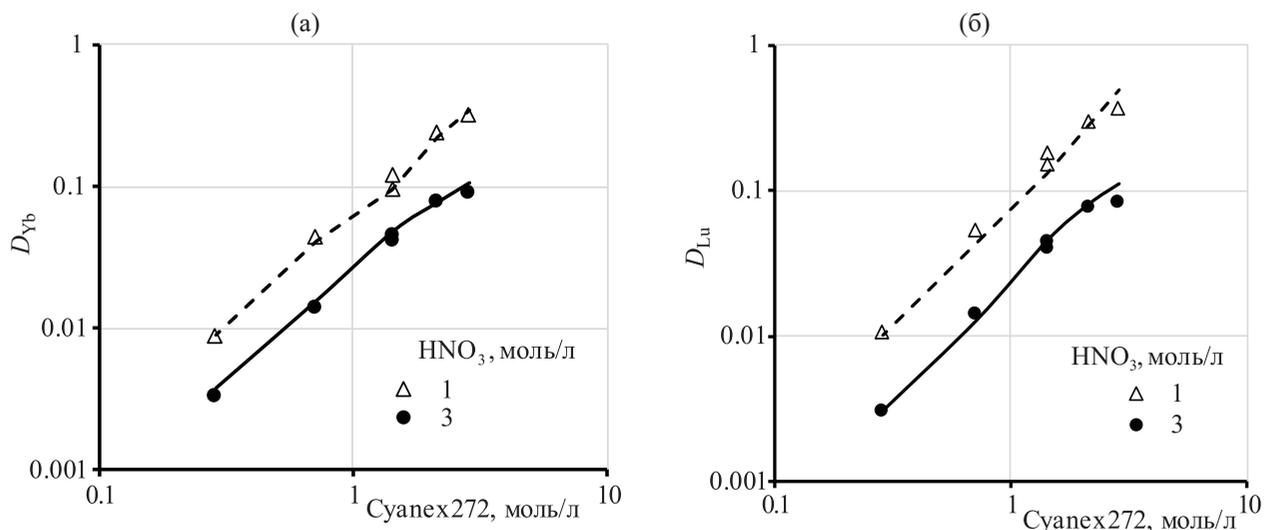


Рис. 7. Влияние концентрации Суанех-272 в изопаре-М на коэффициенты распределения Yb (а) и Lu (б) при их экстракции из растворов HNO_3 различной концентрации (исходная концентрация РЗЭ 0.2–0.4 г/л).

концентрации выше 2 моль/л HNO_3 . При более низкой концентрации коэффициенты разделения пары Yb/Lu возрастают и достигают значений 1.4–1.6, что позволяет рассматривать данный экстрагент в качестве альтернативы P507. Вместе с тем, низкое насыщение Суанех-272 (рис. 2) обуславливает необходимость использования Суанех-272 лишь в смеси с другими экстрагентами.

Средняя погрешность расчета коэффициентов распределения по модели не превышает 7–8 отн%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы экстракционные системы для разделения лютеция и иттербия на основе кислых фосфорорганических экстрагентов P507 и Суанех-272 из азотнокислых растворов. В ходе экспериментов получены результаты как с использованием легкого разбавителя (изопар-М), так и тяжелого разбавителя ФЗ. Коэффициенты разделения лютеция и иттербия в исследованных экстракционных системах составляют 1.4–1.6. Полученные экспериментальные

данные по экстракции лютеция и иттербия с P507 использованы для построения математической модели, позволяющей предсказать поведение Yb и Lu в экстракционном каскаде. Испытаниям технологических режимов разделения лютеция и иттербия будет посвящена отдельная публикация.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Болдырев П.П., Загрядский В.А., Ерак Д.Ю., Курочкин А.В., Марковский Д.В., Михин О.В., Прошин М.А., Семенов А.Н., Хмызов Н.В., Чувилин Д.Ю., Яшин Ю.А. // Мед. физика. 2016. № 3. С. 54–59.
2. Pillai A.M., Knapp F.F., Jr. // Curr. Radiopharm. 2015. Vol. 8, N 2. P. 78–85.
3. Strosberg J., El-Haddad G., Wolin E. et al. // New England J. Med. 2017. Vol. 376, N 2. P. 125–135. <https://doi.org/1056/NEJMoa1607427>
4. Нуртдинов Р.Ф., Прошин М.А., Чувилин Д.Ю. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 2. С. 150–154.
5. Тарасов В.А., Романов Е.Г., Кузнецов Р.А. // Изв. Самарск. науч. центра РАН. 2013. №4(5). С. 1084–1090.
6. Monroy-Guzman F., Jaime Salinas E. // Soc. Quím. México. 2015. Vol. 59, N 2. P. 143–150.
7. Косынкин В.Д., Молчанова Т.В., Жарова Е.В. // Атом. энергия. 2016. Т. 121, № 6. С. 346–350.
8. Jing Y., Chen J., Chen L., Su W. Liu Y., Li D. Extraction Behaviors of Heavy Rare Earths with Organophosphoric Extractants: The Contribution of Extractant Dimer Dissociation, Acid Ionization and Complexation. A Quantum Chemistry Study // The Journal of Physical Chemistry A. 2017. Vol. 121 (12). P. 2531–2543.
9. Quinn J.E., Soldenhoff K.H., Stevens G.W., Lengekeek N.A. // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 157. P. 298–305.
10. Li K., Freiser H. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4, N 4. P. 739–755. <https://doi.org/10.1080/07366298608917890>
11. Wang J., Xie M., Wang H., Xu Sh. // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 167. P. 39–47.
12. Khaironie M.T., Masturah M., Meor Y.M.S. // J. Kejuruteraan. 2015. Vol. 27. P. 57–62.
13. Xie F., Zhang T.A., Dreisinger D., Doyle F. // Miner. Eng. 2014. Vol.56. P. 10–28.
14. Wang J., Chen G., Xu Sh., Yin Zh., Zhang Q. // J. Rare Earths. 2016. Vol. 37. P. 724–730.
15. Афонин М.А., Нечаев А.В., Сибилев А.С., Смирнов А.В. // Тр. Кольск. науч. центра РАН. Хим. науки. 2018. С. 215–219. <https://doi.org/10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.215-219>
16. Fu X., Hu Zh., Liu Y., Golding J.A. // Solvent Extr. Ion Exch. 1990. Vol. 8. P. 573–595.
17. Михайличенко А.И., Михлин, Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. 232 с.
18. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А. и 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.
19. Черемисина О.В. // Зап. Горного ин-та. 2015. Т. 214. С. 40–50.
20. Saleh M.I., Bari Md.F., Saad B. // Hydrometallurgy. 2002. Vol. 63. P. 75–84.
21. Swain B., Out E.O. // Sep. Purif. Technol. 2011. Vol. 83. P. 82–90.

СОРБЦИЯ NdF_3 И ThF_4 АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ И ЦЕОЛИТАМИ ИЗ РАСПЛАВА LiF-NaF-KF

© 2022 г. Ю. С. Федоров^{а,*}, В. В. Самонин^а, А. С. Зотов^а, Е. Д. Хрылова^а,
Е. А. Спиридонова^а, А. Е. Мирославов^б, А. А. Акатов^а

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

^б Радиевый институт им. В.Г. Хлопина,
194021, Санкт-Петербург, 2-й Мурунский пр., д. 28
*e-mail: fys54@mail.ru

Поступила в редакцию 07.07.2021, после доработки 02.09.2021, принята к публикации 09.09.2021

Исследована сорбция фторидов неодима и тория различными марками активированных углей и цеолитов из расплава фторидов щелочных металлов LiF-NaF-KF . Показано, что фторид неодима сорбируется более эффективно по сравнению с фторидом тория как цеолитами, так и активированными углями. Экспериментальные данные изотермы сорбции Nd(III) цеолитом NaX аппроксимируются уравнением Фрейндлиха в отличие от сорбции углем АГ-3, где данные описываются уравнением Ленгмюра. Рассмотрены возможные варианты механизмов сорбции для различных сорбентов. Для Nd(III) выявлена корреляция сорбционных свойств углей различных марок для отношения кислых и основных окислов на единицу поверхности.

Ключевые слова: фториды, расплавы, щелочные металлы, неодим, торий, сорбция, активированный уголь, цеолиты.

DOI: 10.31857/S0033831122030066, **EDN:** FQGFSU

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы во всем мире возрос интерес к использованию расплавов солей применительно к ториевому топливному циклу [1]. Новые концепции по наработке ^{233}U связаны с использованием гибридного термоядерного реактора синтез-деление [2, 3]. В качестве ториевого бланкета целесообразно использовать расплав фторидов солей, содержащий сырьевой изотоп, т.е. фторид тория; в этом случае в данной системе может быть реализована непрерывная и быстрая очистка вновь наработанного изотопа и продуктов деления [1]. При таком подходе образование нежелательного изотопа ^{232}U будет минимальным. Возможными эвтектиками, пригодными для бланкета, являются расплавы фторидов солей, например эвтектика LiF-ThF_4 или LiF-NaF-KF , в которой растворяется 32.8 мол% ThF_4 при температуре 650°C [4]. Непрерывное выделение целевых компонентов из расплава фторидов может осуществляться с использованием сорбционных методов.

Сорбционные процессы могут использоваться и для очистки солевых топливных эвтектик от продуктов деления в жидкосолевых реакторах. Такие методы оказались бы полезными при использовании эвтектик LiF-NaF-KF [5, 6] и LiF-BeF_2 [7, 8], рассматриваемых в качестве топливных солей для разного типа жидкосолевых реакторов.

Работ по исследованию сорбции из расплавов солей очень мало. Цеолит NaA использовали в динамических условиях для очистки от РЗЭ и осколочных элементов хлоридных эвтектик [9, 10] и для фторидной эвтектики LiF-CaF_2 [11].

В настоящей работе изучена сорбция NdF_3 и ThF_4 из расплава эвтектики LiF-NaF-KF с использованием различных типов активированных углей и цеолитов в статических условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований процессов в расплавах фторидов требуется использовать особо чистые ком-

поненты, поскольку небольшие примеси могут значительно исказить результаты экспериментов. Так, для эвтектики фторидов щелочных металлов важно отсутствие воды, так как в противном случае из фторидов редкоземельных элементов (РЗЭ) и актинидов, хорошо растворимых в эвтектике LiF-NaF-KF , образуются соответствующие малорастворимые оксифториды и HF . Используемые в работе NdF_3 и ThF_4 не должны содержать значимых количеств оксифторидов и гидратной воды, поэтому особые требования были к составу полученных продуктов.

Фторид неодима получали смешением водных растворов нитрата неодима и фторида натрия (в мольном соотношении 1 : 3) при перемешивании без нагревания в течение 2 ч. После выпадения сиреневого хлопьеобразного осадка его промывали, отделяли, сушили на фильтре Шотта и переносили в герметичный бюкс. Непосредственно перед смешением с расплавом фторидов щелочных металлов фторид неодима сушили в вакууме при температуре 350°C в течение 3 ч.

Для получения фторида тория $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ грели при 200°C в течение 1 ч, потом при 400°C еще 2 ч. Полученный ThO_2 обрабатывали восьмикратным избытком NH_4HF_2 , нагревали до 500°C в течение 2 ч [12].

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре D2 Phaser (Bruker, Германия) с использованием CuK_α -излучения (напряжение рентгеновской трубки 30 кВ, сила тока 10 мА), съемку проводили в диапазоне углов $2\theta = 7^\circ\text{--}70^\circ$ в режиме сканирования с шагом 0.02° со скоростью 0.5 град/мин. Обработку результатов проводили с использованием программы DIFFRAC.EVA.V5.0 и картотеки PDF-2 ICDD (NdF_3 – PDF 01-078-1859, ThF_4 – 00-015-0413).

Результаты рентгенофазового анализа полученного фторида неодима и фторида тория указывают на соответствие полученных фторидов данным картотек.

Окисленные угли получали по методике [13] обработкой перекисью водорода, затем переводили в Na-форму обработкой раствором щелочи.

Методика модифицирования активного угля фуллеренами состояла из стадий приготовления водного раствора фуллерена, пропитки активного угля, выдерживания и последующей термообра-



Рис. 1. Фотография установки для изучения сорбции из расплавов солей. 1 – баллон с аргонем, 2 – лабораторный автотрансформатор, 3 – мембранный регулятор давления с манометром, 4 – ротаметр, 5 – потенциометр-измеритель температуры, 6 – ручка устройства ввода адсорбента, 7 – система вентилях регулирования разряжения и подачи аргона, 8 – реактор с расплавом эвтектики, 9 – термопара, 10 – печь, 11 – вакуум-насос.

ботки при 130°C . Массовая доля модификатора, наносимого на углеродную поверхность, составила 0.004% . Раствор фуллерена готовили путем диспергирования рассчитанного количества фуллерена с использованием ультразвука. Состав фуллерена: C_{60} – 95.5% , остальные – высшие фуллерены. Производитель – ЗАО «ИЛИП», Санкт-Петербург.

Все использованные в работе активированные угли и цеолиты перед опытом сушили в течение 2 ч при 200 и 400°C соответственно.

Фотография установки для исследования сорбции фторидов неодима и тория активированными углями и цеолитами в статических условиях из расплава эвтектики LiF-NaF-KF при 650°C представлена на рис. 1. Подробная схема приведена в работе [14].

Фториды лития, калия и натрия (ч.д.а.) использовали в мольном соотношении LiF (46.5)– NaF (11.5)– KF (42.0) и перед опытами сушили в течение 3 ч под вакуумом при 400°C . Качество полученной соли проверяли по точке плавления на дериватографе; она составила 456°C , что практически соответствует литературным данным [1]. К высушенной соли добавляли фторид неодима или фторид тория и повторно проводили сушку в течение 2 ч под вакуумом. Опыты проводили в среде аргона при температуре 650°C и значительном (в 200 и более раз) избытке эвтектики, содержащей фториды неодима и тория, по отношению к исследуемым образцам

сорбента. Непосредственно сорбцию проводили в колбе (реакторе) из пирографита. Высушенный активированный уголь или цеолит помещали в специальную корзину из металлической меди с отверстиями и опускали в расплав солей. Корзину с сорбентами периодически подвергали вертикально-поступательному движению для перемешивания соли. После извлечения корзины проводили анализ на содержание Nd(III) или Th(IV) в угле или цеолите и в солевой эвтектике. Величину сорбции определяли по отношению концентрации элемента в сорбенте к массе сорбента. Из-за избытка эвтектики, содержащей фториды неодима и тория, по отношению к исследуемым образцам сорбента концентрация фторидов неодима и тория в эвтектике практически не менялась.

Пробы с углем, цеолитом и эвтектики обрабатывали серной кислотой для удаления HF и после упаривания разбавляли водой и анализировались с использованием арсеназо III в среде соляной кислоты на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ на длине волны 650 нм по методике [15]. Предварительно по используемой методике определяли фоновые значения, которые оказались близкими к нулю.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов по сорбции Nd(III) и Th(IV) из эвтектики LiF-NaF-KF при температуре 650°C приведены в табл. 1, из которой следует, что Nd(III) сорбируется в основном гораздо эффективнее, чем Th(IV) . При этом наилучшие сравнительные результаты по сорбции Nd(III) получены для активированного угля АГ-3 и цеолитов. Активированные угли, за исключением СКТ-6А, после нахождения в расплаве эвтектики практически не изменили внешний вид, при этом не выявлено налипания или попадания солей эвтектики внутрь сорбентов. Это установлено в результате того, что масса проб активированных углей, взятых из расплава для анализа и после извлечения сорбированных компонентов в ходе анализа, практически не изменилась, как внешний вид гранул угля. Активированный уголь СКТ-6А после сорбции в расплаве фторидов щелочных металлов претерпел разрушение и терял форму гранул с образованием спекшихся комков, содержание Nd(III) в нем определяли так же, как для цеолитов, с учетом поглощенной эвтектики.

Таблица 1. Величины сорбционной емкости активированных углей и цеолитов по Nd(III) и Th(IV) при сорбции из расплава фторидов LiF-NaF-KF . Температура 650°C , время сорбции 1.5 ч. Равновесная концентрация элементов в расплаве 0.068 ммоль/л

Марка сорбента	Концентрация в сорбенте, мг/г	
	Nd(III)	Th(IV)
ФАС	1.4	–
СКТ-6А	3.4	–
СКТ-6А окисленный, в Na-форме	0.41	–
АГ-5	2.4	–
АГ-5 (с фуллереном)	2.8	–
АГ-3	8.4	0.17
АГ-3 окисленный, в Na-форме	5.6	–
АГ-3П	1.7	0.28
АГ-ПР	0.31	0.39
Цеолит NaA	10.6	0.88
Цеолит NaX	9.5	0.92

Оба образца цеолитов после воздействия расплава эвтектики получили повреждения шаровой формы, набухли и впитали некоторое количество расплава (в среднем около 40%). Для цеолитов используемых марок эффект адгезии оказался весьма велик, что привело к затруднениям для отделения налипших солей эвтектики. Для определения количества поглощенных солей фторидов щелочных металлов использовали подобранные по одинаковой массе гранулы высушенного при 400°C исходного цеолита и сравнивали с массой после сорбции в эвтектике и механического отделения солей с поверхности гранул по специальной методике.

Для сорбции Th(IV) наилучшие результаты оказались у цеолитов, хотя и существенно ниже по сравнению с Nd(III) . Из табл. 1 следует, что Th(IV) цеолитами сорбируется лучше, чем активированными углями.

При окислении углей увеличивается число кислотных оксидов, что способствует увеличению ионообменных свойств [13, 16]. Некоторые активированные угли подвергали окислению для того, чтобы усилить ионообменные свойства углей, однако увеличения извлечения Nd(III) окисленными сорбентами не произошло, и даже сорбционная емкость уменьшилась. При этом следует учесть, что окис-

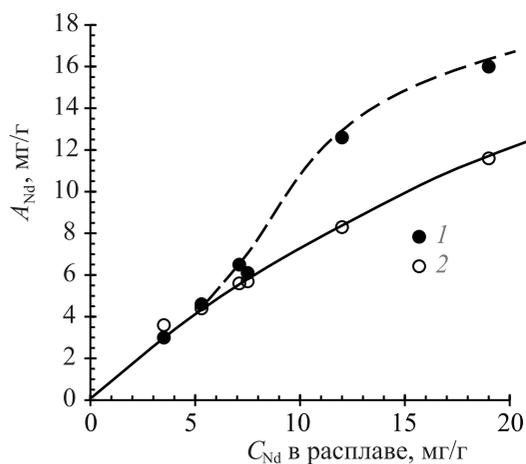


Рис. 2. Изотерма сорбции Nd(III) цеолитом NaX при 650°C: 1 – суммарное содержание Nd(III) в цеолите и поглощенной эвтектике, 2 – содержание Nd(III) в цеолите за вычетом содержания Nd(III) в эвтектике внутри цеолита.

ленные угли использовались для сорбции в натриевой форме для исключения образования фтористого водорода. Введение фуллерена в АГ-5 привело к небольшому увеличению сорбции.

На рис. 2 представлены изотерма сорбции Nd(III) цеолитом NaX при температуре 650°C с суммарным содержанием неодима в цеолите и эвтектике, поглощенной цеолитом, а также содержание неодима в цеолите за вычетом его содержания в эвтектике внутри цеолита. Доля Nd(III) в поглощенной цеолитом эвтектике определяли следующим образом. Поскольку увеличение массы цеолитов после контакта с расплавом возрастало на известную величину (в среднем на 40%), концентрацию Nd(III) в поглощенной цеолитом эвтектике приравнивали к его концентрации равновесной фазе расплава LiF–NaF–KF. Как видно из рис. 2, влияние поглощенной эвтектики начинает сказываться на поглощении Nd(III) при его концентрациях в эвтектике более 5 мг/г. Это связано с тем, что концентрация в поглощенной цеолитом эвтектике больше количества, поглощенного непосредственно самим цеолитом, поэтому учет доли Nd(III), поглощенного эвтектикой, приводит к снижению величины сорбции самим цеолитом.

На рис. 3 представлены сравнительные изотермы сорбции Nd(III) цеолитом NaX, полученной в ходе данной работы, и активированным углем АГ-3 из работы [14]. Из рис. 3 видно, что изотермы сор-

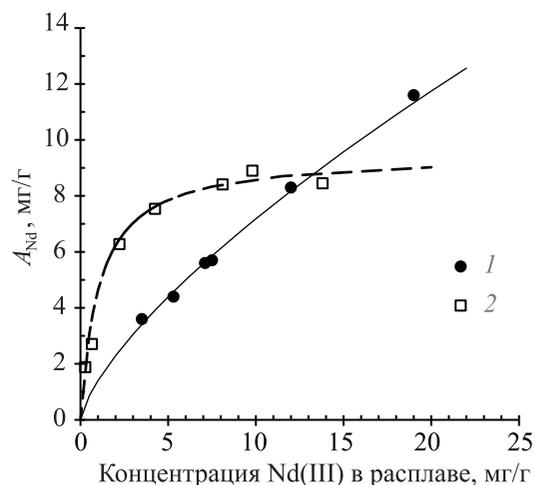


Рис. 3. Изотерма сорбции Nd(III) цеолитом NaX (1) и активированным углем АГ-3 (2) при 650°C: сплошная линия – аппроксимация экспериментальных результатов уравнением Фрейндлиха для цеолита NaX (за вычетом доли эвтектики в сорбенте), штриховая – аппроксимация экспериментальных результатов уравнением Ленгмюра для АГ-3.

бции Nd(III) активированным углем АГ-3 и цеолитом имеют различный характер, при этом экспериментальные результаты описываются уравнениями Ленгмюра (АГ-3) и Фрейндлиха (NaX):

$$A_{Nd} = 1.4 C^{0.802},$$

где A_{Nd} – величина сорбции цеолитом NaX, мг/г; C – концентрация Nd(III) в эвтектике, мг/г.

Таким образом, можно предположить, что сорбция Nd(III) углем АГ-3 происходит, по-видимому, на поверхности угля (вероятно, имеет место процесс хемосорбции), а сорбция цеолитом осуществляется в объеме за счет ионного обмена, как предполагают некоторые исследователи [9, 10].

Сравнение сорбционной способности цеолита NaX и активного угля АГ-3 по результатам построенных изотерм адсорбции показывает, что в области малых концентраций, характерных для реализации сорбционных процессов, значительное преимущество имеет активный уголь. При этом энергия взаимодействия неодима с углеродной поверхностью, содержащей ионогенные группы, достаточно высока в отличие от энергии связывания катиона с матрицей цеолита по механизму обмена. Поэтому при малых концентрациях неодима в расплаве (в данном примере ниже 5 мг/г) изотерма адсорбции для активного угля идет круче по сравнению с цеолитом и сорбционная емкость активного угля

Таблица 2. Параметры активированных углей

Образец АУ	$S_{уд}$, м ² /г	Объем пор, см ³ /г				Содержание оксидов, мг-экв/г	
		$V_{ми}$		$V_{ме}$	$V_{ма}$	кислые	основные
		$V_{01ми}$	$V_{02ми}$				
АГ-ПР	1100	0.26	0.11	0.11	0.45	0.22	0.49
ФАС	1770	0.53	–	0.49	0.015	0.04	0.28
АГ-3П	1000	0.24	0.25	0.37	0.64	0.13	0.27
АГ-5	1250	0.22	0.11	0.12	0.45	0.09	0.39
АГ-5+F	710	0.24	0.11	0.12	0.47	0.10	0.28
СКТ-6А	1670	0.59	–	0.20	0.20	0.34	0.82
АГ-3	1500	0.20	0.13	0.10	0.45	0.19	0.35

в данной области превышает аналогичную характеристику цеолита более чем в два раза.

С другой стороны, возможно и другое обоснование процесса сорбции. Цеолиты NaA и NaX состоят из тетраэдров SiO₂ и Al₂O₃, образующих открытую каркасно-полостную структуру [AlSiO₄]⁻ с отрицательным зарядом, который компенсируется катионами металлов. Вероятно, следует учитывать возможность реакций, протекающих с оксидами алюминия и кремния. В расплавах фторидов методом рентгенофазового анализа идентифицировано образование AlNdO₃ и Al₂O₃ в присутствии LiF и NdF₃ [17]. Оксид кремния в расплаве LiF–NaF–KF может взаимодействовать при температуре 600°C с ионами фтора, образуя небольшое количество [SiO₃F]³⁻, а также [Si₂O₅]²⁻ за счет разрушения мостиковой связи Si–O–Si [18]. Этим же, по-видимому, можно объяснить частичное разрушение цеолитов в ходе сорбции и сильный эффект адгезии с расплавом.

Для оценки сравнительной сорбционной активности активированных углей в табл. 2 приведены некоторые ключевые параметры используемых углей. Усредненные данные по размерам пор и удельной поверхности (за исключением АГ-5 и АГ-5+F) взяты из справочника [19], остальные параметры получены в ходе данной работы.

В табл. 2 образцы активированных углей представлены в порядке увеличения сорбционных свойств по отношению к Nd(III). Как видно из представленной таблицы, не отслеживается влияние объема характерных типов пор на сорбционную способность данных активных углей на их сорбционную способность по неодиму. Определенная закономерность сорбции Nd(III) связана с содержанием как кислых, так и основных оксидов, которые, как правило, расположены на поверхности активи-

рованных углей. В процессе сорбции играют роль как кислые оксиды, так и основные [13], которые, например, могут поглощать анионные комплексы из водных сред [20], а также большая поверхность сорбента, на которой располагаются оксиды. Определенная роль оксидов на поверхности углей может быть связана с образованием оксидов или оксифторидов с NdF₃ аналогично тому, как это происходит при добавлении оксида натрия [21] или оксида лития [22, 23] в расплав LiF–NaF–KF.

Для установления возможной корреляции на рис. 4 представлена зависимость величины сорбции Nd(III) от относительного содержания кислых оксидов (отношение кислых окислов к основным) на единицу поверхности сорбента.

Из рис. 4 видно, что исследуемые угли расположились в две группы. В первой группе адсорбентов находятся газовые угли ФАС, АР-5, СКТ-6 и АГ-3, которые отличаются высокой характеристической энергией адсорбции в микропорах [19]. Ко второй группе относятся рекуперационные угли АГ-ПР и АГ-3П, которые предназначаются для выделения поглощенных компонентов после адсорбции, обладают более низкой характеристической энергией [19]. Вследствие этого при равных значениях плотности активных групп на поверхности газовые угли, вероятно, обладают более высокой сорбционной емкостью по Nd(III). И наоборот, равная сорбционная емкость по неодиму достигается при гораздо более низкой плотности ионогенных групп для газовых углей. Ко второй группе также относится газовый уголь АГ-5, модифицированный фуллеренами (АГ-5F), что, по-видимому, происходит вследствие того, что его удельная поверхность в результате модифицирования существенно уменьшилась.

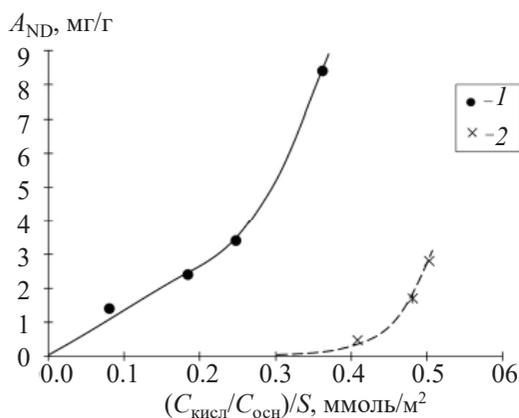


Рис. 4. Корреляционная зависимость величины сорбции Nd(III) от соотношения кислотных и основных оксидов на единицу поверхности. Данные из табл. 1 и 2. Угли по мере возрастания величины A_{Nd} : 1 – ФАС, АГ-5, СКТ-6, АГ-3; 2 – АГ-ПР, АГ-ЗП, АГ-5Ф.

Чем выше плотность кислотных групп относительно основных, тем более эффективно проходит извлечение Nd(III). Следует отметить, что не получается разумных корреляций при использовании только кислотных или только щелочных оксидов. Вероятно, оксиды обоих типов влияют на процесс извлечения Nd(III), при этом Th(IV) активными углями извлекается слабо. Разница в величинах сорбционного извлечения Nd(III) и Th(IV) может быть связана как с большими размерами последнего, так и с большей прочностью его фторидных комплексов. Известно, что Nd(III) в расплавах LiF–NaF–KF образует анионные комплексы NdF_6^{3-} [24], а Th(IV) образует более сложные фторидные комплексы с преобладанием $[\text{ThF}_8]^{4-}$ [25]. Кислые оксиды, содержащиеся на поверхности активных углей, могут участвовать в образовании оксифторидов NdOF [26], которые фиксируются в порах угля, или более сложных комплексов по аналогии с сорбцией активированными углями из водных растворов анионных комплексов платины и других элементов [20].

При этом следует учесть, что окисленные угли использовали для сорбции в натриевой форме для исключения образования фтористого водорода. По всей вероятности, процесс поглощения крупного катиона Nd(III) происходит не за счет ионного обмена на катион натрия, а по хорошо известному в технике применения ионитов механизму хелатообразования. В этом случае замена протона в кислотных группах на натрий полностью нивелирует

процесс присоединения за счет образования хелатных соединений.

Следует отметить, что можно с достаточной долей уверенности исключить влияние на сорбцию потенциально не удаляемой при длительной сушке под вакуумом воды, так как в случае наличия воды образование оксифторида тория происходило бы эффективнее по сравнению с фторидом неодима, чего не наблюдалось в ходе работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статических условиях исследована сорбция Nd(III) и Th(IV), вводимых в виде соответствующих фторидов, из расплавов фторидов щелочных элементов с использованием активированных углей и цеолитов. Для всех исследуемых сорбентов величина сорбции Nd(III) значительно выше по сравнению с Th(IV). Цеолиты NaA и NaX в ходе сорбции частично разрушаются, по-видимому, за счет взаимодействия алюминия и кремния с анионом фтора. При этом сорбционная емкость по Nd(III) составила примерно 10 мг/г для концентрации в эвтектике 0.068 ммоль/л, а по Th(IV) – менее 1 мг/г для такой же концентрации в эвтектике. Экспериментальные изотермы сорбции Nd(III) цеолитом NaX аппроксимируются уравнением Фрейндлиха. Возможный механизм сорбции может быть связан либо с ионным обменом, либо с образованием соединения AlNdO_3 .

Проведено сравнение извлечения Nd(III) и Th(IV) различными марками активированных углей. Наибольшей сорбционной емкостью для Nd(III) обладает уголь АГ-3, при этом Th(IV) слабо извлекается углями, исследованными в ходе работы. Отмечено, что экспериментальные данные для изотермы сорбции Nd(III) углем АГ-3 аппроксимируются уравнением Ленгмюра. Обнаружена корреляция величины сорбции Nd(III) различными марками углей с относительной величиной содержания кислотных оксидов на единицу поверхности углей. Сделано предположение, что сорбция углями Nd(III) происходит, вероятно, за счет образования оксифторидов, которые фиксируются в порах углей.

Различие сорбционных свойств Nd(III) и Th(IV) при использовании активных углей и цеолитов указывает на возможность разработки сорбционных

процессов очистки расплавов фторидных эвтектик, основанных на селективности сорбции.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-29-02010\19.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Molten Salt Reactors and Thorium Energy / Ed. T. J. Dolan. Elsevier, 2017. 815 p.
- Велихов Е.П., Ковальчук М.В., Ильгисонис В.И., Изнатьев В.В., Цибульский В.Ф., Андрианова Е.А. // Энергетическая политика. 2017. № 3. С. 12.
- Velikhov E.P., Kovalchuk M.V., Azitov E.A., Ignatiev V.V., Subbotin S.A., Tsubulskiy V.F. // At. Energy. 2013. Vol. 114, N 3. P. 193.
<https://doi.org/10.1007/s10512-013-9695-x>
- Lizin A.A., Tomilin S.V., Gnevashov O.E., Gazizov R.K., Osipenko A.G., Kormilitsyn M.V., Nezgovorov N.Y., Naumov V.S., Ponomarev L.I. // At. Energy. 2013. Vol. 115, N 1. P. 22.
<https://doi.org/10.1007/s10512-013-9742-7>
- Ponomarev L.I., Belonogov M.N., Volkov I.A., Simonenko V.A., Sheremet'eva U.F. // At. Energy. 2019. Vol. 126, N 3. P. 139.
<https://doi.org/10.1007/s10512-019-00528-y>
- Ponomarev L.I., Belonogov M.N., Volkov I.A., Simonenko V.A., Sheremet'eva U.F. // At. Energy. 2019. Vol. 126, N 3. P. 150.
<https://doi.org/10.1007/s10512-019-00529-x>
- Ignatiev V.V., Feynberg O.S., Zagnitko A.V., Merzlyakov A.V., Surenkov A.I., Panov A.V., Subbotin V.G., Afonichkin V.K., Khokhlov V.A., Kormilitsyn M.V. // At. Energy. 2012. Vol. 112, N 3. P. 157.
<https://doi.org/10.1007/s10512-012-9537-2>
- Delpesch S., Merle E., Heuer D., Allibert M., Ghetta V., Le-Brun C., Doliger X., Picard G. // J. Fluorine Chem. 2009. Vol. 130, N 1. P. 11.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.009>
- Pereira C., Babcock B.D. // Proc. Second Int. Symp. «Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes». Scottsdale, Arizona, Oct. 27–30, 1996. P. 16. https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/28/019/28019520.pdf
- Кузин М.А., Макаров А.О. // Экология и пром-сть России. 2014. № 12. С. 8.
- Cassayre I L., Malmbeck R., Harrison M., De Angelis G., Caravaca C., Bourg S. // Int. Conf. Pyroprocessing Research. Fontana, WI, Sept. 26–29, 2012. https://www.ne.anl.gov/nce/pyroprocess-conference/presentations/Tuesday_PM/Cassayre_Pyrochemical%20Separation.pdf
- Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. С. 1225.
- Тарковская И.А. Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. 200 с.
- Федоров Ю.С., Самонин В.В., Зотов А.С., Хрылова Е.Д., Спиридонова Е.А., Мирославов А.Е., Акатов А.А. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 6. С. 525.
- Савин С.Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 348 с.
- Jaramillo. J., Alvarez P. M., Gomez-Serrano V. // Fuel Process. Technol. 2010. Vol. 91. P. 1768.
- Abbasalizadeh, A., Malfliet, A., Seetharaman, S., Sietsma, J., Yang, Y. J. Sustain. Metall. 2017. Vol. 3, N 3. P. 627.
<https://doi.org/10.1007/s40831-017-0120-x>
- Suzuki Y., Inoue Y., Yokota M., Takuya Goto T. // J. Electrochem. Soc. 2019. Vol. 166, N 13. P. 564.
- Активные угли, эластичные сорбенты, катализаторы, осушители и химические поглотители на их основе: Номенклатурный каталог / Под ред. В.М. Мухина. М.: Руда и металлы, 2003. 278 с.
- Воробьев-Десятовский Н.В., Кубышкин С.А., Ибрагимова Р.И., Каичев В.В., Дубровский Я.А., Бабарков В.Н., Пичугина Д.А. // ЖОХ. 2012. Т. 82, № 3. С. 390.
- Ponomarev L.I., Fedorov Y.S., Miroslavov A.E., Degtyarev A.M. // At. Energy. 2016. Vol. 121, N 1. P. 63.
<https://doi.org/10.1007/s10512-016-0162-3>
- Мирославов А.Е., Степанова Е.С., Федоров Ю.С., Легин Е.К., Хохлов М.Л., Кольцов В.В., Тюпина М.Ю. Патент RU 2637256 C1. 2016 // Б.И. 2017. № 34.
- Rollet A.L., Veron E., Bessada C. // J. Nucl. Mater. 2012. Vol. 429. P. 40.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.05.010>
- Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Лизин А.А. // Расплавы. 2015. № 4. С. 3.
- Dai J., Long D., Huai P., Li Q // J. Mol. Liq. 2015. Vol. 211. P. 747–753.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2015.07.076>
- Fergus J.W. // Mater. Res. Bull. 1996. Vol. 31, N. 11. P. 1317.
[https://doi.org/10.1016/0025-5408\(96\)00138-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(96)00138-9)

РАДИОЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ РАДИОНУКЛИДОВ ^{90}Sr и ^{137}Cs В ВОДНЫХ ИСТОЧНИКАХ ОСТРОВА ЮЖНЫЙ АРХИПЕЛАГА НОВАЯ ЗЕМЛЯ

© 2022 г. Ю. В. Дубасов

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

Поступила в редакцию 05.04.2021, после доработки 07.10.2021, принята к публикации 14.10.2021

Представлены результаты мониторинга ^{90}Sr и ^{137}Cs в водных объектах о. Южный архипелага Новая Земля – Центрального полигона РФ, включая р. Шумилиху и прол. Маточкин Шар. За период наблюдения с 2000 г. средняя в году концентрация ^{90}Sr в р. Шумилихе менялась в пределах от 2.3 до 11.4 Бк/л и за 11 лет наблюдения составила в среднем 5 ± 3.5 Бк/л. В 1993 г. были обследованы заливы со стороны Карского моря – Абросимова, Степового, Цивольки, Ога, Седова, Благополучия и Течений и губа Черная. В заливах, находящихся севернее прол. Маточкин Шар, концентрация ^{137}Cs в несколько раз выше, чем в заливах Абросимова и Степового, вероятно, из-за того, что в «северных» заливах затоплено твердых радиоактивных отходов (ТРО) в 5 раз больше. ^{90}Sr и ^{137}Cs в питьевой воде основных поселков Центрального полигона РФ на 2 порядка ниже величины уровня вмешательства.

Ключевые слова: архипелаг Новая Земля, р. Шумилиха, прол. Маточкин Шар, радионуклиды ^{90}Sr и ^{137}Cs , заливы Карского моря, донные отложения.

DOI: 10.31857/S0033831122030078, **EDN:** FQGJZH

ВВЕДЕНИЕ

В период с 1964 по 1989 гг. на архипелаге Новая Земля, о. Южный было проведено 39 подземных ядерных испытаний, в ходе которых было испытано более 118 ядерных зарядов различной мощности вплоть до 10 Мт в тротиловом эквиваленте (т.э.), в целом общая мощность взрывов составила ~26 Мт т.э. [1–3]. Испытания проводились как в вертикальных скважинах (6 испытаний) в южной части о. Южный, так и в горизонтальных выработках (штольнях) в северной части острова в горных массивах Лазарева и Моисеева в условиях вечной мерзлоты. Для оценки радиоэкологической и санитарно-гигиенической обстановки на Северном (теперь Центральном) полигоне РФ и в прилегающих регионах после окончания ядерных испытаний в 1989 г. Постановлением СМ РСФСР № 314 от 17.08.90 была принята Целевая комплексная научно-исследовательская программа «Регион-2». В рамках выполнения этой программы головной ис-

полнитель НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина» выполнял радиоэкологические исследования и мониторинг [1]. Для этого были организованы 3 контрольных площадки площадью около 1 км² каждая для наблюдения за изменением степени загрязнения и миграции радионуклидов в зависимости от их расположения на о. Южный в морскую акваторию. Затем с 1992 г. был организован радиоэкологический мониторинг водной системы. На о. Южный в горной его северной части широко развита водная система, в основном это горные ручьи и реки, стекающие с гор Лазарева и Моисеева. В этих массивах создано около 30 штолен, в которых проводили подземные ядерные взрывы (ПЯВ). Мониторинг радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs проводили в период положительных температур в водных источниках – р. Шумилиха, являющейся основным водотоком горных массивов и впадающей в прол. Маточкин Шар.

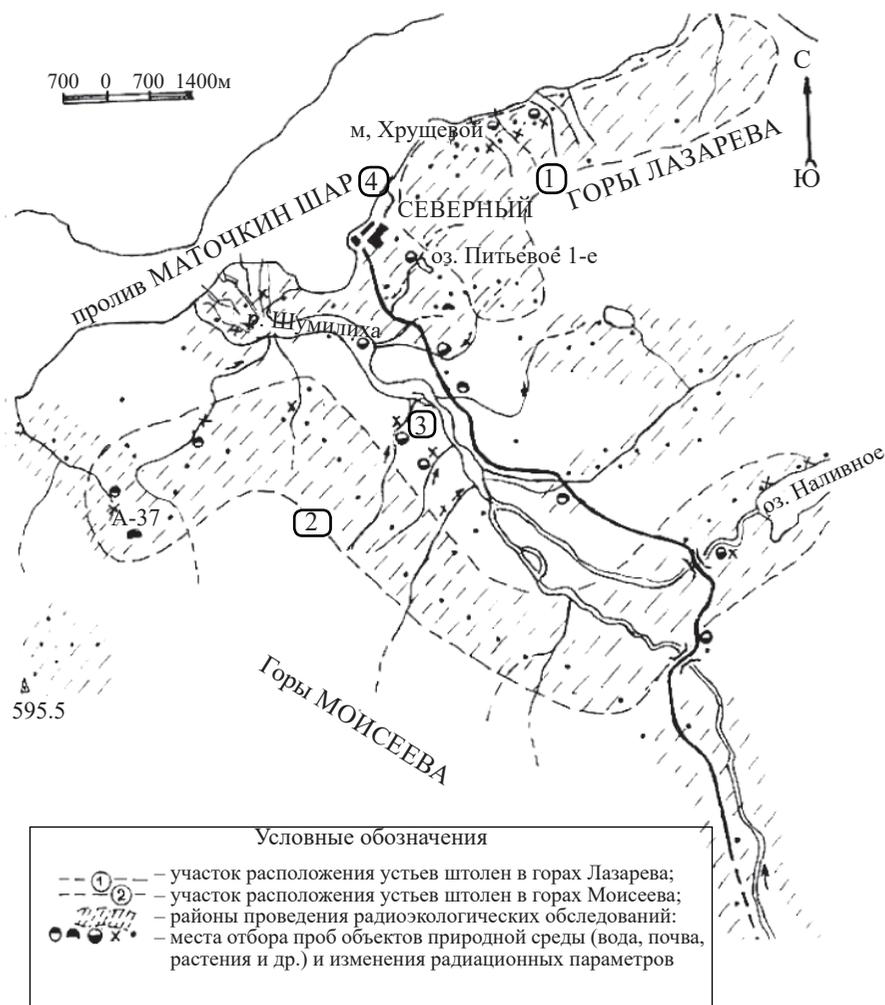


Рис. 1. Точки отбора проб воды из реки Шумилихи (точка 3) и прол. Маточкин Шар (точка 4) [3].

Целью исследований после прекращения ядерных испытаний являлось изучение радиационной и радиоэкологической ситуации на Центральном полигоне и прогноз радиационной обстановки на ближайшие годы. Задачей водного мониторинга являлся ежегодный контроль в течение ~1 мес за содержанием в р. Шумилиха оставшихся после ядерных испытаний радионуклидов и изменением их содержания, а также оценка выноса их за пределы границ полигона в прибрежные воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения ^{90}Sr и ^{137}Cs в основных водных источниках о. Южный при проведении полевых работ отбирали пробы воды объемом 20–100 л с

последующим осаждением радионуклидов в полевых условиях. Пробы отбирали из оз. Питьевое и Наливное, р. Шумилиха и других водоемов. Также отбирали пробы морской воды из прол. Маточкин Шар. Как видно из схемы, представленной на рис. 1, пробы воды из р. Шумилиха отбирали на удалении 4 км от места ее впадения в прол. Маточкин Шар. Пробы воды из прол. Маточкин Шар отбирали в пос. Северный на удалении 3 км восточнее от места впадения р. Шумилиха. Это был точечный отбор 2–3 проб воды в отдельные дни. Концентрация радионуклидов в Шумилихе в течение одного месяца менялась в широких пределах. Поэтому в последующие годы, начиная с 2011 г., был применен интегральный отбор проб для анализа, т.е. отбираемые каждый день в течение 1 мес пробы объемом 0.6 л после анализа на тритий объединяли в общую

Таблица 1. Концентрация радионуклидов $^{89+90}\text{Sr}$ и ^{137}Cs в питьевой воде поселков архипелага Новая Земля, Бк/л

Место отбора проб воды	1977 г. [7]		1992 г. (Радиевый институт)	
	$^{89+90}\text{Sr}$	^{137}Cs	^{90}Sr	^{137}Cs
Водопроводная вода в пос. Белушья Губа	0.16	0.09	0.009	0,015
Поселок на Паньковой Земле	0.15	0.044	–	–
Пос. Северный, питьевая вода	0.15	0.12	0.005	0.011
Насосная станция водопровода для пос. Белушья Губа и Рогачево ^a	–	–	0.004	0.026
Оз. Гагачье	–	–	0.01	0.022
Система озер западнее пос. Рогачево	–	–	0.006	0.026
Уровень вмешательства $УВ_{\text{вода}}$, НРБ-99/2009 [8]	4.9	11	4.9	11

^a В пос. Белушья Губа и Рогачево проживала основная часть служащих и населения Центрального полигона.

Таблица 2. Концентрация ^{90}Sr и ^{137}Cs , в пробах воды, отобранных на о. Южный в период с 2000 по 2006 гг., Бк/л

Место отбора, год	^{90}Sr	^{137}Cs
Губа Черная, 2000	0.19 ± 0.04	0.093
Оз. Наливное,* 2001	≤ 0.01	0.10 ± 0.04
Там же, 2002	0.03	≤ 0.05
Там же, 2004	0.0072 ± 0.0008	≤ 0.03
Там же, 2005	0.005 ± 0.001	≤ 0.025
Ручей из-под дамбы около оз. Наливное, 23.08.2004	67 ± 7	0.18 ± 0.01
Там же, 15.08.2006	37 ± 5.5	0.22 ± 0.04
Там же, 29.08.2006	24 ± 3.6	0.07 ± 0.04
Р. Шумилиха, 11.08.2005	5.8 ± 1.2	≤ 0.035
Там же, 18.08.2005	3.8 ± 0.75	≤ 0.035
Там же, 23.08.2005	35 ± 5.3	≤ 0.045
Водопроводная вода в пос. Северный, 2001	≤ 0.01	0.14 ± 0.04
То же, 2004	0.0011 ± 0.0002	0.06 ± 0.005
То же, 2005	0.017 ± 0.003	< 0.05
Ручей Безымянный, 2004	5.0 ± 0.4	0.035 ± 0.003
$УВ_{\text{вода}}$ [8]	4.9	11

пробу для определения ^{90}Sr и ^{137}Cs ; полученный результат анализа можно считать средним значением за 1 мес мониторинга. Основанием для такого подхода послужило сопоставление данных по концентрации трития в объединенной пробе с результатом, полученным путем усреднения данных по ежедневно взятым пробам, расхождение не превышало 7%.

Для анализов проб воды применяли разработанную в Радиевом институте методику [4]. Радиохимическая подготовка проб воды основана на концентрировании радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs методом их совместного осаждения, а именно: Cs осаждается в виде смешанного ферроцианида, а Sr – в виде

$\text{Ca}(\text{Sr})\text{CO}_3$. Пробы воды отбирали в полиэтиленовые канистры, в каждую канистру добавляли HCl и доводили кислотность до pH 1, а также добавляли носители Sr и Cs (титрованные растворы), CaCl_2 и индикаторы ^{85}Sr и ^{134}Cs . Пробу выдерживали при температуре 18–20°C в течение 5–6 ч. Осаждение проводили в конусе из титана или нержавеющей стали, в который добавляли растворы Na_2CO_3 и ферроцианида калия, раствор отстаивался 2–3 ч. В случае анализа морской воды после отстаивания осадка добавляли растворы NH_4Cl и соды, раствор оставляли до осветления на 6–12 ч. Методики выделения радионуклидов Sr и Cs из пресной и морской

Таблица 3. Концентрация ^{90}Sr и ^{137}Cs в пробах воды, отобранных в р. Шумилиха и прол. Маточкин Шар, Бк/л

Годы	^{90}Sr			^{137}Cs		$^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$
	Шумилиха	Маточкин Шар	Шумилиха/ Маточкин Шар	Шумилиха	Маточкин Шар	Шумилиха
2000–2005 гг.						
2000	3.3 ± 0.6	–	–	0.1	–	33
2001	3.6 ± 0.7	–	–	0.04	–	90
2002	2.3 ± 0.5	–	–	≤ 0.05	–	≥ 45
2004	2.5 ± 3	–	–	0.09	–	28
2005	4.8 ± 1.4	–	–	< 0.035	–	≥ 137
Среднее	3.3 ± 1.0	–	–	–	–	–
2011–2017 гг.						
2011	6.2 ± 0.9	1.6 ± 0.2	3.9	≤ 0.1	≤ 0.1	≥ 620
2013	10.5 ± 1.4	0.72 ± 0.09	14.6	–	–	\geq
2014	11.4 ± 1.5	0.95 ± 0.12	12	–	–	\geq
2015	0.89 ± 0.12	0.29 ± 0.04	3	≤ 0.16	≤ 0.16	≥ 5
2016	2.9 ± 0.4	0.22 ± 0.03	13	≤ 0.25	≤ 0.25	≥ 12
2017	8.8 ± 1.8	0.29 ± 0.04	30	≤ 0.16	≤ 0.16	≥ 55
Среднее	6.8 ± 4.2	0.68 ± 0.54	10	–	–	–
Среднее за 11 лет	5.5 ± 3.5 , $V = 64\%$	0.68 ± 0.49	12 ± 9	–	–	–
УВ _{вода} , НРБ-99/2009 [8]	–	4.9	–	–	11	–

воды различаются незначительно, в основном, массой добавляемых реактивов.

Полученный в полевых условиях концентрат ^{90}Sr , ^{137}Cs анализировали в лаборатории. Активность ^{137}Cs и меток ^{85}Sr , ^{134}Cs измеряли на спектрометре с Ge детектором. Окончательное определение ^{90}Sr производили по результатам измерения β -активности накопившегося и выделенного дочернего ^{90}Y . Выход ^{90}Y определяли весовым методом по разнице массы внесенного (50–100 мг) и затем выделенного в результате анализа стабильного носителя Y, уже содержащего ^{90}Y . Активность ^{90}Y измеряли на усовершенствованной сцинтилляционной установке (радиометре) «Бета-2» или на низкофоновом α, β -радиометре спектрометрического типа Quantulus 1220. Выход ^{90}Sr составлял обычно 50–70%, а ^{137}Cs – 60–70% [5, 6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Водные источники на о. Южный. Результаты мониторинга радионуклидов ^{90}Sr и ^{137}Cs в водных источниках о. Южный приведены в табл. 1 и 2. В

табл. 1 представлены данные о концентрации ^{90}Sr и ^{137}Cs в питьевой воде некоторых поселков архипелага Новая Земля, полученные в период испытаний в 1977 [7] и 1992 г. Из данных табл. 1 видно, что через 15 лет, т.е. после прекращения ядерных испытаний, произошло снижение концентрации указанных радионуклидов, и их содержание стало на много порядков ниже допустимых в тот период и в настоящее время норм. Можно утверждать, что питьевая вода и в 1977, и в 1992 г. не представляла для населения Новой Земли никакой радиологической опасности.

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что в водопроводной воде пос. Северный, а также в оз. Наливное концентрация ^{90}Sr и ^{137}Cs намного меньше допустимых уровней (уровень вмешательства). Безусловным положительным фактом является то, что концентрация и ^{90}Sr , и ^{137}Cs в питьевой воде и в оз. Наливное остается очень низкой, а именно на 2–3 порядка ниже допустимых норм.

Оз. Наливное образовалось после взрыва трех зарядов общей мощностью до 10 Мт в штольне В-1 (12.09.1973) [1, 3]. В результате этого испы-

тания произошел откол породы с горы со сбросом 50 млн м³ породы, подпружившей ручей Журавлевка, протекавший в долине и образовавший оз. Наливное. Зеркало озера составляет около 2 км², объем – около 0.03 км³; вытекающий из-под навала пород ручей протекает по руслу ручья Журавлевка и является правым притоком р. Шумилиха. Из-под дамбы и навала пород около оз. Наливное вытекает ручей Журавлевка с концентрацией ⁹⁰Sr в воде около 30 Бк/л; он впадает в р. Шумилиха и в значительной мере влияет на содержание в ней ⁹⁰Sr.

В Губе Черной в 50-е гг. прошлого столетия было проведено 3 подводных ядерных взрыва, но, как следует из данных табл. 2, по прошествии 40 лет концентрация ⁹⁰Sr намного ниже величины 5 Бк/л. Ручей Безымянный стекает с массива гор Моисеева, проходит через загрязненную приустьевую площадку штольни А-37А [1] и впадает в прол. Маточкин Шар.

Р. Шумилиха и прол. Маточкин Шар. Наблюдения за содержанием ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs в Шумилихе проводили в 2 этапа. На первом этапе с 2000 по 2005 г. всего за сезон отбирали несколько проб объемом 20–100 л. На втором этапе с 2011 г. отбирали пробы небольшого объема каждый день и после проведения анализов на тритий их объединяли в одну пробу для анализа на ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs. Результаты мониторинга радионуклидов ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs в р. Шумилиха и прол. Маточкин Шар архипелага Новая Земля приведены в табл. 3.

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что концентрация ⁹⁰Sr в водах р. Шумилиха на протяжении многих лет менялась в пределах от 2.3 до 11.4 Бк/л. Среднюю величину за первый период с 2000 по 2005 г. можно считать равной 3.3 ± 1.0 Бк/л, что меньше величины $УВ_{\text{вода}}$, при том, что вода из р. Шумилиха в качестве питьевой воды не используется.

Начиная с 2011 г. концентрация ⁹⁰Sr в р. Шумилиха стала нарастать от 6.2 до 11.4 Бк/л и в итоге за 6 лет в среднем достигла 6.8 ± 4.2 Бк/л [9], коэффициент вариации $V = (4.2/6.8) \times 100 = 62\%$, превысив уровень вмешательства $УВ_{\text{вода}} = 4.9$ Бк/л. Однако нарастание концентрации ⁹⁰Sr не было постоянным, в 2015 и 2016 гг. концентрация значительно понизилась. Из данных табл. 2 видно, что концентрация ⁹⁰Sr в р. Шумилиха в течение 2 недель ав-

густа 2005 г. также менялась в интервале от 35 до 3.75 Бк/л. Так что источник ⁹⁰Sr в зоне взрыва, где было испытание В-1, зависит от изменения физико-химических и механических условий.

Рассматривая данные табл. 3, следует обратить внимание и на то, что концентрация ¹³⁷Cs существенно меньше, чем концентрация ⁹⁰Sr. Соотношение ¹³⁷Cs/⁹⁰Sr в продуктах ядерных взрывов может быть в интервале 1.1–3.2 в зависимости от состава горючего в заряде [10]. Столь малое содержание ¹³⁷Cs в воде можно объяснить высокой сорбируемостью ¹³⁷Cs (коэффициент распределения $K_D = 130$ см³/г) данными типами пород [11] и высокой миграционной способностью ⁹⁰Sr. Таким образом, воды р. Шумилиха выносят из горных массивов преимущественно ⁹⁰Sr ввиду его более высокой миграционной способности, а ¹³⁷Cs прочно сорбируется горными породами массивов, в которых проводились ядерные взрывы. Вынос ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs грунтовыми водами из штолен бывшего Семипалатинского полигона носит другой характер, там соотношение активности ⁹⁰Sr/¹³⁷Cs равно примерно 0.5–1.0 [6]. Следовательно, горные породы архипелага Новая Земля обладают более высокой сорбционной способностью по отношению к ¹³⁷Cs, чем граниты на Семипалатинском полигоне, и уменьшают радиационную нагрузку на персонал и окружающую природу.

Начиная с 2011 г. в период экспедиционных работ исследовали воду и стали отбирать пробы из прол. Маточкин Шар. Из данных табл. 3 (по соотношению концентраций ⁹⁰Sr в р. Шумилиха и прол. Маточкин Шар) следует, что поступающие в Маточкин Шар воды Шумилихи на удалении 3 км от места впадения разбавляются от 3 до 30 раз. Такая вариация зависит в первую очередь от направления ветра и течения в прол. Маточкин Шар. Степень разбавления радионуклидов в прол. Маточкин Шар, судя по наблюдениям за тритием в проливе, меняется от 4 до ~400 раз, и в среднем ее можно принять равной 55. При скорости потока 1 м/с в р. Шумилиха, где отбирали пробы воды в августе, средний расход воды можно принять равным 10 м³/с, тогда суточный сброс воды составит 8.6×10^5 м³, а сброс ⁹⁰Sr (принимая среднюю концентрацию ⁹⁰Sr за 11 лет равной 5.5 ± 3.5 Бк/л) – 3.3×10^9 Бк/сут. Объем воды в бассейне прол. Маточкин Шар между впадением в него Шумилихи и точкой отбора проб на удалении

Таблица 4. Концентрация ^{90}Sr , ^{137}Cs и $^{239+240}\text{Pu}$ (на 01.05.1998) в воде и донных отложениях обследованных заливов Новой Земли [12]

Заливы, число станций	Объемная активность воды, Бк/м ³			Удельная активность донных отложений, Бк/кг (сухой массы)			
	^{137}Cs	^{90}Sr	$^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$	^{137}Cs	^{90}Sr	$^{239+240}\text{Pu}$	$^{90}\text{Sr}/^{137}\text{Cs}$
Абросимова/6	10 ± 5	10.3 ± 2.6	~1	46 ± 8.0	3.9 ± 1.3	1.32 ± 0.4	0.08
Степового/3	25 ± 12 (8–43)	13.5 ± 3.6	0.54	20 ± 20 (3–57), 14 ± 4*	4.5 ± 0.4	1.61 ± 0.5, 1.21 ± 0.24*	0.22
Цивольки/2	36 ± 5	3.5 ± 0.8	~0.1	14.2 ± 7.2, 14 ± 3.7 ^a	3.1 ± 1.0, 14 ± 4*	1.70 ± 0.5, 2.6 ± 0.5*	0.5
Ога/2	590 ± 350 (240–940)	93 ± 32 (61–125)	0.16	6.0 ± 2.5	≤2.0	0.48 ± 0.24	≤0.3
Седова/1	130 ± 9	11.1 ± 2.8	~0.08	16 ± 3.2	19.5 ± 2.0	0.50 ± 0.25	1.2
Благополучия/1	85	6.4	0.07	21.5 ± 3.1	4.0 ± 1.2	1.1 ± 0.4	~0.2
Течений/1	77	16.0	0.2	7.2 ± 1.1	≤2.0	0.3 ± 0.15	≤0.3

^a Пробы, отобранные в 2003 г. [14].

3 км составляет ~0.18 км³. В таком случае сбрасываемые воды разбавляются в этом ограниченном объеме Маточкиного Шара почти в 210 раз. Если считать, что суточный сброс ^{90}Sr из р. Шумилиха распределяется в этом объеме равномерно, то средняя по всему объему концентрация ^{90}Sr может быть там равной ~0.02 Бк/л. Безусловно, на восточном и западном окончаниях пролива концентрация ^{90}Sr будет существенно ниже и не внесет существенных изменений в радиоэкологическую обстановку в Баренцевом и Карском морях.

Оценочно, в соответствии с геометрическими размерами объем воды в прол. Маточкин Шар равен ~5 км³, и суточная концентрация ^{90}Sr в прол. Маточкин Шар может быть равной 0.9 мБк/л. С учетом меняющегося течения суточная концентрация в проливе на входе в Баренцево море может быть 3 мБк/л, а на восточном, на входе в Карское море – около 1 мБк/л. Годовой сброс воды из Шумилихи с учетом того, что река не замерзает в течение 5 мес, может быть оценен как 0.13 км³/год. Тогда максимальная величина годового сброса ^{90}Sr в прол. Маточкин Шар не превысит ~5 × 10¹¹ Бк/год (~13 Ки/год). В заливах Карского моря, где затоплены радиоактивные отходы, концентрация ^{90}Sr находится в пределах от 3.5 до 46 Бк/л, а ^{137}Cs – от 25 до 420 Бк/л [12].

Распределение ^{90}Sr в горном массиве в результате ПЯВ зависит от времени схлопывания полости и обрушения в нее горной породы с образованием

столба обрушения пород, достигающего по высоте 4–5 радиусов полости. Как следует из приводимой ниже массовой цепочки радиоактивного распада-накопления $A = 90$ (I), ее общий выход равняется 5.46%, и ^{90}Sr накапливается практически полностью за счет распада предшественников, из них выход легколетучих и короткоживущих ^{90}Br и ^{90}Kr составляет 4.7%, т.е. почти 85 % от кумулятивного выхода.

^{90}Br , 1.9 с	^{90}Kr , 32.3 с	^{90m}Rb , 4.3 мин	^{90}Rb , 2.6 мин	^{90}Sr , 29.1 года
0.72	4.0	0.69	0.13	0.03% (I)

Под символами радионуклидов в цепочке $A = 90$ указаны их независимые выходы в случае мгновенного деления ^{235}U нейтронами делительного спектра [10]. Чем позже произойдет обрушение полости, тем больше накопится ^{90}Sr , и он останется в полости. ^{90}Kr же будет распределяться среди кусков и блоков породы, на поверхности которых будет оседать его активный осадок, т.е. радионуклиды ^{90}Rb и ^{90}Sr . Вокруг столба обрушения и зоны дробления пород образуется зона микротрещин, простирающаяся на удаление до 70–100 $W^{1/3}$ [м/кг^{1/3}], где W – мощность взрыва, кт т.э. [13]. При некоторых испытаниях малоинтенсивное истечение Кг и Хе происходило в период от 10 до 60 мин в гипоцентральной зоне, и только при 3 испытаниях истечение РБГ происходило в интервале 1–5 мин [1]. Чем позже происходило истечение РБГ, тем больше ^{90}Sr оставалось локализованным в массиве. К настоящему времени об-

щая активность образовавшегося ^{90}Sr уменьшилась вследствие радиоактивного распада почти в 3 раза и может быть оценена величиной порядка $\sim 10^{16}$ Бк. Сопоставляя годовой вынос ^{90}Sr (5×10^{11} Бк) с его общим запасом в горных массивах, можно сказать, что он надежно локализован в горных массивах в условиях вечной мерзлоты и не несет радиационных рисков для работающего персонала.

Губа Черная и заливы восточного берега архипелага Новая Земля. В августе–сентябре 1993 г. на исследовательском судне «В. Каврайский» были обследованы губа Черная и на Карском побережье Новой Земли заливы Абросимова, Степового, Цивольки, Ога, Седова, Течений, Благополучия.

Экспедиция Радиевого института при участии сотрудников НИЦ «Курчатовский институт» и ВМФ РФ проводила радиационное обследование мест захоронения радиоактивных отходов в заливах архипелага Новая Земля. Заливы Абросимова и Степового находятся южнее прол. Маточкин Шар, а остальные – севернее. В каждом заливе было организовано несколько «станций», на которых с различных горизонтов (до глубины 100 м) отбирали по 5 проб воды и донных отложений. В табл. 4 представлены результаты анализов отобранных проб из вышеназванных заливов, выполненные в Радиевом институте.

Из данных табл. 4 видно, что в заливах, находящихся севернее прол. Маточкин Шар, концентрация ^{137}Cs в несколько раз выше, чем в заливах Абросимова и Степового, в то время как удельная активность донных отложений различается в меньшей степени. Можно полагать, что это обусловлено тем, что в «северных» заливах затоплено твердых радиоактивных отходов (ТРО) в 5 раз больше.

Последующие обследования заливов Абросимова, Степового и Цивольки [14, 15] подтвердили результаты наших исследований. Так, некоторые из отобранных Институтом океанологии РАН [14] проб донных отложений из заливов Степового и Цивольки на глубинах 46 и 27 м были предоставлены в наш институт для анализа. Из 30 проб только в 4 было повышенное содержание ^{137}Cs , результаты радиохимического анализа приведены также в табл. 4. Таким образом, в результате исследований, проведенных российскими и международными организациями, установлено, что радиационная обстановка

в морях, омывающих РФ, является удовлетворительной, а сброшенные твердые радиоактивные отходы должны оставаться на дне моря с условием дальнейшего мониторинга [16].

Наибольшее влияние на радиологическую ситуацию в Баренцевом и Карском морях оказали сбросы радиохимического завода в Селлафилде. Так, сброс в период с 1952 по 1990-е годы β -активных радионуклидов составил 1×10^{17} Бк, а ^{90}Sr – 5.2×10^{15} Бк [17]. Концентрация ^{90}Sr в поверхностных водах Карского и Баренцева морей в 1992–1996 гг. была 5.1 ± 2.0 и ~ 4 мБк/л соответственно [16, с. 246; 18].

На побережье губы Черной Радиевым институтом была организована контрольная площадка № 1 размером ~ 1 км² с шагом сетки 100 м. В пробах шлака, оставшегося на побережье губы Черной после наземного ядерного взрыва 1957 г., концентрация $^{239+240}\text{Pu}$ достигает порядка 200 кБк/кг. Анализ 10 проб донных отложений показал, что удельная активность ^{137}Cs варьирует в пределах 20–240 Бк/кг, ^{90}Sr – 25–35 Бк/кг, а удельная активность $^{239+240}\text{Pu}$ лежит в интервале 1.2–7.6 кБк/кг. Наличие $^{239+240}\text{Pu}$ в донных отложениях губы Черной обусловлено смывом шлака тальми водами и дождевыми потоками в акваторию губы, и это объясняет столь высокую концентрацию $^{239+240}\text{Pu}$ в донных отложениях. Степень выщелачивания плутония морской водой составляет $\sim 5 \times 10^{-2}\%$ [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты многолетних наблюдений за основной водной системой о. Южный архипелага Новая Земля р. Шумилиха–прол. Маточкин Шар показали, что средняя концентрация ^{90}Sr в р. Шумилиха за 11 лет наблюдений менялась в пределах от 0.89 до 11.4 Бк/л и в среднем составила 5.5 ± 3.5 Бк/л, но в большинстве случаев (7 периодов наблюдения) была меньше, чем $УВ_{\text{вода}}$. Таким образом, оставшиеся после подземных ядерных испытаний ^{90}Sr и ^{137}Cs надежно локализованы в пределах горных массивов, и ежегодный вынос ^{90}Sr в р. Шумилиха–прол. Маточкин Шар не превышает $\sim 5 \times 10^{11}$ Бк, т.е. не более $\sim 0.005\%$ от оставшегося количества, а ^{137}Cs вообще практически не выходит в водную среду. Следовательно, в настоящее время водная среда на территории о. Южный не представляет радиа-

ционных рисков для персонала и радиологической опасности для окружающей среды.

Ожидаемая концентрация ^{90}Sr в прол. Маточкин Шар составляет ~ 1 мБк/л на восточной («карской») стороне и 3 мБк/л на западной. Поэтому вынос ^{90}Sr водами из прол. Маточкин Шар в летний период не оказывает влияния на радиоэкологическую обстановку в Баренцевом и Карском морях.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам лаборатории Н.Р. Андреевой, Ю.И. Баранову, Л.И. Ильину, В.К. Казакову, П.Б. Малахову, М.Н. Москалеву, Н.С. Окуневу, А.А. Пилютику, Ю.М. Протасенко и Б.О. Шагину за активное участие в полевых и лабораторных исследованиях.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ядерные взрывы в СССР. Северный испытательный полигон / Под ред. В.Н. Михайлова, Ю.В. Дубасова, А.М. Матущенко. СПб.: Радиевый ин-т, 1999. 2-е изд. 162 с.
2. *Mikhailov V.N., Dubasov Y.V., Matushchenko A.M.* Nuclear Explosions in the USSR: The North Test Site. Reference Material. Reproduced by the IAEA, Working Material. Vienna, Austria: IAEA, 2004. 130 pp.
3. Ядерные испытания СССР: Современное радиоэкологическое состояние полигонов / Под ред. Н.П. Волошина, К.Н. Даниленко, Ю.В. Дубасова, В.А. Логачева, Л.А. Логачевой, А.М. Матущенко, М.Б. Мурина, Ж.С. Такибаева, Ш.Т. Тухватулина, А.К. Чернышова, О.И. Шамова. М.: ИздАТ, 2002. 652 с.
4. *Лазарев Л.Н., Гедеев Л.И., Иванова Л.М.* // Радиохимия. 1983. Т. 25, № 5. С. 669.
5. *Dubasov Yu.V., Malakhov P.B., Pakhomov S.A.* // Proc. 5th Int. Conf. on Environmental Radioactivity in the Arctic and Antarctic / Eds P. Strand, T. Jolle, A. Sand. St. Petersburg, Russia, June 16–20, 2002. P. 209–212.
6. *Dubasov Yu.V.* // Proc. Int. Conf. on Radioactivity in the Environment / Eds P. Strand, P. Boretzen, T. Jolle. Monaco, Sept. 1–5, 2002. P. 290–295.

7. *Иванов А.Б., Красилов Г.А., Логачев В.А., Матущенко А.М., Сафронов В.Г.* Северный полигон (Новая Земля). Радиоэкологические последствия ядерных испытаний. М.: Гос. ин-т прикладной экологии, 1997.
8. Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009. М., 2009.
9. *Дубасов Ю.В., Пилютик А.А., Шагин Б.О.* // Тез. докл. IX Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия 2018». СПб., 17–21.09.2018. С. 216.
10. *England T.R., Rider B.F.* Yields Evaluated and Compiled for Los Alamos report LA-UR-94-3106 (ENDF-349). October 1994. P. 295.
11. *Дубасов Ю.В., Пилютик А.А., Шагин Б.О.* // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 2. С. 179.
12. *Dubasov Yu.V., Baranov Yu.I., Katsapov S.V.* // Proc. 4th Int. Conf. on Environmental Radioactivity in the Arctic. Edinburg, Scotland, Sept. 20–23, 1999 / Eds P. Strand, T. Jolle. Osteras, Norway, 1999. P. 225–226.
13. Ядерные испытания СССР. Т. 2: Технология ядерных испытаний. Воздействие на окружающую среду / Под ред. В.Н. Михайлова, В.В. Адушкина, И.А. Андрушина, Н.П. Волошина, Ю.В. Дубасова, Р.И. Ильяева, А.А. Спивака, А.К. Чернышева. РФЯЦ ВНИИЭФ, 1997. 302 с.
14. Обследование подводных потенциально опасных объектов в Карском море: Итоговый отчет ФГУП «КБ Электрон» Ин-та океанологии РАН, ФГУП «РНИЦ Курчатовский ин-т» и ГОСАКВОСПАС. М., 2006. 62 с.
15. *Strand P.* // Proc. 4th Int. Conf. on Environmental Radioactivity in the Arctic. Edinburg, Scotland, Sept. 20–23, 1999 / Eds P. Strand, T. Jolle. Osteras, Norway, 1999. P. 3–6.
16. *Сивинцев Ю.В., Вакуловский С.М., Васильев А.П.* Техногенные радионуклиды в морях, омывающих Россию. Радиоэкологические последствия удаления радиоактивных отходов в Арктические и Дальневосточные моря («Белая книга-2000»). М.: ИздАт, 2005. 623 с.
17. *Jones S.R., Smith A.D., Willans S.M., Gray J.* // Environmental Impact of Radioactive Releases: Proc. Int. Conf. Vienna: IAEA, May 8–12, 1995.
18. *Strand P., Rudjord A.I., Salbu B.* // The First Int. Conf. on Environmental Radioactivity in Arctic and Antarctic. Kirkinnes, Norway, Aug. 23–27, 1993 / Eds P. Strand, E. Holm. Osteras, 1993. 443 p.
19. *Дубасов Ю.В., Пилютик А.А., Шагин Б.О.* // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 1. С. 80–83.

ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ АКТИНИДОВ В ВОДНЫХ И ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

© 2022 г. В. П. Шилов*, А. М. Федосеев**, Б. Ф. Мясоедов***

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фrumкина РАН,
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, стр. 4
e-mail: *ShilovV@ipc.rssi.ru, **Fedosseev@gmail.com, ***Bfmyas@mail.ru*

Поступила в редакцию 28.02.2021, после доработки 24.04.2021, принята к публикации 29.04.2021

Проведен анализ опубликованных данных о реакциях диспропорционирования актинидов в водных растворах кислот, карбонатов и щелочей, в растворах ненасыщенных гетерополисединений, комплексов, в органических средах, содержащих экстрагенты. Показано, что зависимость от $[H^+]$ и порядок по H^+ связаны с разностью стандартных потенциалов возникающих и вступающих в реакцию пар ионов. Протекание реакций осложняется образованием катион-катионных комплексов $An(V)-An(VI)$ и других. Определены условия, в которых актиниды в той или иной степени окисления остаются устойчивыми к диспропорционированию. Среди нерешенных вопросов следует отметить желательность исследований указанных реакций в растворах фторидов, H_3PO_4 , ненасыщенных гетерополисединений, краун-эфиров, порфиринов, в присутствии экстрагентов.

Ключевые слова: диспропорционирование, кинетика, актиниды(IV, V, VI), водные кислые растворы, карбонатные растворы, щелочные растворы, гетерополианионы, органические среды, катион-катионные комплексы.

DOI: 10.31857/S003383112203008X, **EDN:** FQHPWO

У элементов, существующих в нескольких степенях окисления, в растворах соседние пары ионов (молекул) могут иметь близкие значения потенциалов. В этом случае происходит диспропорционирование, т.е. самоокисление–восстановление, например, $2Ag(II) \rightarrow Ag(I) + Ag(III)$, $2Au(II) \rightarrow Au(I) + Au(III)$, $2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$. Актиниды U, Np, Pu, Am имеют степени окисления от 3 до 6 и 7. Диспропорционирование – неотъемлемая часть химии этих элементов в водных и органических средах. В книге [1] обобщены исследования реакций диспропорционирования преимущественно в растворах кислот, ограниченные результатами, полученными до 1974 г. С того времени появились работы, в которых изучена устойчивость ионов актинидов в водных растворах, содержащих сильно комплексообразующие лиганды, а также в органических средах. Восполнить возникший пробел в обобщении вновь накопленных результатов призван данный обзор. Чтобы картина была по возможности полной, в обзоре упомянуты ранние работы.

Для прогнозирования возможности протекания окислительно-восстановительных реакций необходимы сведения о потенциалах пар, E , актинидов в растворах разного состава. Эти сведения представлены в табл. 1.

Из приведенных данных видно, что значения $E_{(VII)/(VI)}$ нептуния, плутония, америция в кислых средах весьма велики по сравнению с $E_{(VI)/(V)}$ этих элементов, поэтому в кислых растворах реакции диспропорционирования $An(VI)$ исключены. В щелочной среде $E_{(VII)/(VI)}$ резко уменьшается с ростом концентрации щелочи, $E_{(VI)/(V)}$ меняется мало, в крепких щелочных растворах должно происходить диспропорционирование актинидов(VI). Актиниды(V) в кислой среде могут диспропорционировать. В карбонатной и щелочной среде U(V) и Pu(V) неустойчивы. В кислой среде склонность к диспропорционированию проявляют Pu(IV) и Am(IV). В бикарбонатном растворе неустойчив Am(IV). Кинетика диспропорционирования актинидов рассматривается далее.

Таблица 1. Влияние состава раствора на формальные потенциалы пар актинидов

Раствор	Потенциалы пар, В (25°C)				Ссылки
	VII/VI	VI/V	V/IV	IV/III	
Уран					
1 моль/л HClO ₄		-0.631		-0.631	[11]
1 моль/л HCl			0.334	-0.640	[2]
1 моль/л NaHCO ₃		-0.63			[3]
1 моль/л K ₂ CO ₃		-0.6	0	-2.08	[4]
Нептуний					
1 моль/л HClO ₄	2.20 [5]	1.137	0.739	0.155	[6]
1 моль/л K ₂ CO ₃		0.44	0.1	-1.32	[4, 7]
1 моль/л NaOH	0.587 [8]	0.125			[9]
14.1 моль/л NaOH	0.131				[10]
Плутоний					
1 моль/л HClO ₄	2.5 [5]	0.982	1.170	0.982	[11]
1 моль/л K ₂ CO ₃		0.32	0.6	-0.495	[4, 7]
1 моль/л NaOH	0.849 [10]	0.25 и 0.21		-0.95	[12, 13]
4 моль/л NaOH			0.44		[12]
10.1 моль/л NaOH	0.540 [10]	0.20			[14]
Америций					
1 моль/л HClO ₄	2.7 [5]	1.60 ^a	0.84 ^a	2.62 ^a	[15]
0.54–4.34 моль/л H ₃ PO ₄		1.43–1.26			[16]
12–15 моль/л H ₃ PO ₄				1.80–1.77	[17]
2.8 KHCO ₃ + K ₂ CO ₃ , pH 8.87				0.99	[18]
1 моль/л K ₂ CO ₃		0.90	0.5		[7, 4]
1 моль/л NaOH	1.05 [19]	0.68	0.20–0.50	<0.25	[20]
10 моль/л NaOH		0.63	0.17–0.59	<0.18	[20]

^a Стандартные потенциалы, они близки к потенциалам в растворе 1 моль/л HClO₄.

УРАН

В водных кислых растворах U³⁺ окисляется водой, одновременно могут существовать U⁴⁺, UO₂⁺ и UO₂²⁺. Равновесие реакции (1) в растворах HClO₄ и HCl изучено в работе [21].



При ионной силе $I = 0$ константа равновесия реакции (1) $K_0 = 1.7 \times 10^6$. Но в работе [22] при $I = 0$ также экспериментально получено $K_0 = 7 \times 10^4$. Если сравнить формальные потенциалы пар U(V/IV) и U(VI/V) в растворе 1 моль/л HClO₄, то $K_0 = 4 \times 10^4$. При переходе от 1 к 0.05 моль/л HClO₄ равновесная доля UO₂⁺ увеличивается от 0.25 до 50%.

Скорость реакции (1), изученной полярографическим методом, описывается уравнением (2) [23]

$$-d[\text{U(V)}]/dt = 2k^1[\text{U(V)}]^2. \quad (2)$$

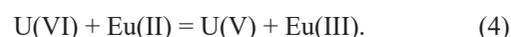
Мы используем это выражение в отличие от оригинальных статей, где в правой части коэффициент 2 отсутствует.

В растворе с $I = 0.4$ и 25°C $2k^1$ линейно увеличивается с ростом активности ионов водорода (H⁺). Поэтому $2k^1 = 2k(\text{H}^+)$ и $2k = 130 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Показано [24], что в растворах 0.026–3.7 моль/л HClO₄ с ионной силой 3.8 (NaClO₄) при комнатной температуре уравнение скорости имеет вид

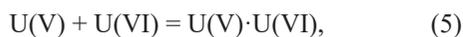
$$-d[\text{U(V)}]/dt = 2k[\text{U(V)}]^2[\text{H}^+], \quad (3)$$

$2k = 1800 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Подборка значений k при разных величинах ионной силы приведена в книге [1].

Реакция (1) замедляется ионами уранила [25]. В этой работе U(V) получали по реакции (4) и, по-видимому, считали, что Eu(III) не влияет на протекающие последующие процессы:



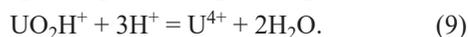
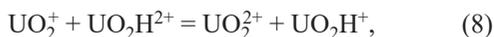
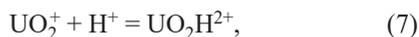
Константа скорости второго порядка $2k'$ при $I = 2.0$, $[U(V)] = 2$ ммоль/л, $[H^+] = 0.05$ моль/л, 25.1°C уменьшается от 27.7 до 4.87 л·моль⁻¹·с⁻¹ с ростом $[U(VI)]$ от 2.76 до 199 ммоль/л. Кроме того, в диапазоне 0.05–0.4 моль/л H^+ с увеличением $[U(VI)]$ в тех же пределах порядок по H^+ снижается до 0.77 и 0.46. Авторы работы [25] считают, что $U(V)$ и $U(VI)$ образуют катион-катионный комплекс, предлагают следующий механизм процесса, включающий реакции (1), (5), (6):



Константа образования катион-катионного комплекса $\beta = 16$ при 25.1°C в растворе 0.4 моль/л H^+ .

Кинетика реакции (1) дополнительно изучена в работе [26], в которой $U(V)$ с концентрацией 13 ммоль/л получен по реакции (4). При $I = 2.5$ в диапазоне $[H^+] = 0.25$ – 2.0 моль/л и 20°C $2k'$ изменяется от 148 до 796 л·моль⁻¹·с⁻¹. Порядок по $[H^+]$ равен 0.81.

Механизм реакции (1) включает стадии



В D_2O $2k'$ выше, чем в H_2O . Автор работы [26] предлагает другой механизм:



Этот механизм поддержан в работе [27] с использованием квантово-химических расчетов.

Реакция (1) ускоряется в растворе 0.45 моль/л H_2SO_4 [28]. Уран(V) получали фотовосстановлением 1.56 ммоль/л $U(VI)$ в присутствии 0.17 моль/л C_2H_5OH . $[U(V)]$ при комнатной температуре уменьшается с константой скорости $k' = (2.3 \pm 0.9) \times 10^5$ л·моль⁻¹·с⁻¹.

В растворах H_2SO_4 , содержащих 500 ммоль/л $U(VI)$, полученный электрохимически $U(V)$ диспропорционировал медленнее [29] из-за образования катион-катионного комплекса $U(V) \cdot U(VI)$.

$[H_2SO_4]$, моль/л	0.0025	0.05	0.25
k' , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	170	2630	4190

В книге [1] отмечено влияние на реакцию (1) ионов Cl^- , Br^- , NO_3^- , органических кислот.

Диспропорционирование неоксигенированного $U(V)$, связанного в комплекс с анионами ненасыщенного фосфорвольфрамата $K_7P_2W_{17}O_{61}^{3-}$, L , изучено в работе [30]. Раствор $K_{16}U^{IV}(P_2W_{17}O_{61})_2$, имеющего полосу поглощения при $\lambda = 696$ нм, озонировали 5–6 мин до изменения цвета от красно-фиолетового до желтого. Происходила реакция



Озон удаляли пропусканием воздуха и следили за нарастанием оптического поглощения при $\lambda = 696$ нм. В конце опыта оптическое поглощение D_{696} составляло половину начального значения D , т.е. в растворе происходило диспропорционирование



Чтобы избежать уменьшения рН раствора во время реакции, использовали смесь по 0.01–0.05 моль/л $NaAc$ и $NaAc$. Нарастание D_{696} протекало по закону скорости 1-го порядка, т.е. реакция диспропорционирования $U(V)$ описывается уравнением

$$-d[U(V)]/dt = k_1[U(V)]. \quad (14)$$

Снижение рН от 4 до 1.7 почти не меняло k_1 . Рассмотрено влияние кислорода, L , $NaNO_3$, $NaAc$. Энергия активации 80.7 кДж/моль. Механизм требует дополнительного изучения.

Диспропорционирование $U(V)$ в растворах $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ изучено методом циклической хронопотенциометрии [31]. $U(V)$ образуется на поверхности электрода и исчезает в объеме раствора. Кинетика реакции описывается уравнением (2). В растворе 1 моль/л $NaHCO_3 + 16.9$ ммоль/л Na_2CO_3 (рН 8.57) и 25°C $k' = 12.7$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Рассмотрено влияние $[HCO_3^-]$ и $[CO_3^{2-}]$, а также рН на кинетику реакции. Авторы работы [31] считают, что реагируют комплексы $UO_2(CO_3)_3^{5-}$ и $UO_2(HCO_3)(CO_3)^{2-}$.

Таким образом, уран(V) в растворах с $[H^+]$ выше 0.01 моль/л неустойчив, скорость исчезновения $U(V)$ пропорциональна $[U(V)]^2$ и $[H^+]$. Анионы ускоряют уменьшение $[U(V)]$, $U(VI)$ образует катион-катионный комплекс $U(V) \cdot U(VI)$, который тормозит процесс и снижает порядок реакции по H^+ , что не нашло объяснения.

U^{5+} в комплексе с фосфорвольфраматом диспропорционирует в реакции 1-го порядка.

НЕПТУНИЙ

В растворах кислот нептуний существует в виде ионов Np^{3+} , Np^{4+} , NpO_2^+ , NpO_2^{2+} и NpO_3^+ . Вода окисляет Np^{3+} и восстанавливает NpO_3^+ , ионы Np^{4+} , NpO_2^+ , NpO_2^{2+} устойчивы, при некоторых условиях между ними устанавливается равновесие



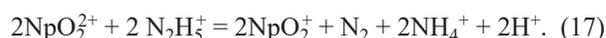
Нептуний(V). В растворах HClO_4 константа равновесия $K = \text{Np(IV)}[\text{Np(VI)}]/[\text{Np(V)}]^2$ зависит от $[\text{HClO}_4]$ (см. ниже данные для 25°C [32]):

$[\text{HClO}_4]$, моль/л	1	5.34	7.11	8.45	8.67
K	1.74×10^{-7}	0.127	5.78	180	200

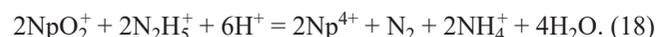
При $[\text{HClO}_4] > 8$ моль/л равновесие (15) смещено вправо, что позволило изучить кинетику реакции [33]. Скорость реакции (15) описывается уравнением

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = 2k'[\text{Np(V)}]^2. \quad (16)$$

Более детально кинетика реакции (15) в растворе $\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$ ($I = 5$ моль/л) в диапазоне $72\text{--}92^\circ\text{C}$ изучена в присутствии гидразина [34], который восстанавливает NpO_2^{2+}



Сумма уравнений (15) и (17) приводит к выражению



Скорость восстановления равна половине скорости диспропорционирования и описывается уравнением

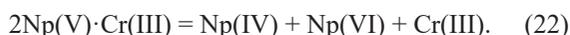
$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k'[\text{Np(V)}]^2, \quad (19)$$

где $k' = k[\text{H}^+]^2$ и $k = (1.38 \pm 0.03) \times 10^{-3} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ (92°C). Для реакции (15) $2k = 2.76 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Энергия активации 76 ± 2 кДж/моль.

Механизм реакции (15) включает стадии [34]



Np(V) , связанный в комплекс с Cr(III) , А, в растворе 9.08 моль/л HClO_4 претерпевает превращение при 22°C [35]. Стехиометрия реакции соответствует уравнению



Уравнение скорости имеет вид

$$-d[A]/dt = k[A], \quad (23)$$

где $k = 3 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, что близко к константе скорости диссоциации $\text{Np(V)} \cdot \text{Cr(III)}$ ($k = 2.5 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$), рассчитанной по данным работы [36]. Таким образом, в данных условия диспропорционирование протекает быстрее, чем диссоциация $\text{Np(V)} \cdot \text{Cr(III)}$.

Ионы HSO_4^- ускоряют реакцию (15) [37]. В растворах $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ($I = 2.6$, 25.1°C) уменьшение $[\text{Np(V)}]$ передается уравнением

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k[\text{Np(V)}]^2[\text{H}^+]^{0.092}[\text{HSO}_4^-]^{1.32}, \quad (24)$$

где $k = 6.07 \times 10^{-3} \text{ л}^{2.4} \cdot \text{моль}^{-2.4} \cdot \text{с}^{-1}$. Энергия активации 59.9 ± 1.3 кДж/моль ($15.5\text{--}35.15^\circ\text{C}$). Авторы считают, что реагируют различные комплексы Np(V) .

Гетерополианионы $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}^{10-}$, L, способны образовывать прочные комплексы с An^{4+} и слабосвязанные с AnO_2^+ и AnO_2^{2+} . Поэтому в присутствии L Np(V) диспропорционирует в растворах с pH 0–7. Равновесие этой реакции исследовано в ацетатных растворах ($[\text{Na}^+] = 1$ моль/л, pH 4.5–6.5), прочность комплекса $\text{Np}^{\text{IV}}\text{L}_2 \text{lg}\beta_2 = 34$ [38]. Кинетика процесса в диапазоне pH 0–7 изучена в работах [39–42]. Было найдено [40–42], что порядок по Np(V) первый. Превращение Np(V) в растворе 1 моль/л H(Na)ClO_4 (pH 0–4), содержащем $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$, изучена в работе [42]. Скорость реакции передается уравнением

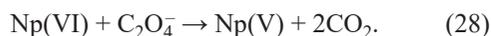
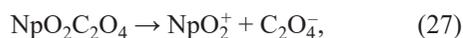
$$-d[\text{Np(V)}]/dt = 2k[\text{Np(V)}][\text{L}]. \quad (25)$$

В растворе 1 и 0.1 моль/л HClO_4 и комнатной температуре $2k$ равно 3.8 и 6.45 $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, т.е. замена H^+ на Na^+ облегчает образование активированного комплекса. Рост pH до 4.1 снижает $2k$ в 50 раз, т.е. для реакции необходимы ионы H^+ . Продукт реакции Np(IV) тормозит процесс. В растворах без NaClO_4 (pH 2–5) процесс носит сложный характер. Для понимания механизма необходимо дальнейшее изучение процесса.

Органические анионы, например, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ или ЭДТА, связывают Np^{4+} и NpO_2^{2+} в прочные комплексы, благодаря чему Np(V) диспропорционирует в слабокислых средах. В растворе 0.074–0.25 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ в диапазоне pH 1–3.5 и $40.8\text{--}64.8^\circ\text{C}$ Np(V) медленно превращается в Np(IV) [43]. Стехиометрия реакции передается уравнением



Образующийся после реакции (15) Np(VI) участвует в следующих реакциях:



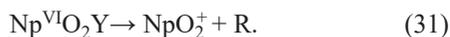
Скорость восстановления равна половине скорости диспропорционирования и описывается уравнением (19). В растворе 0.074 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ ($I = 0.2$), 57.5°C рост рН от 1.0 до 1.55 увеличивает $2k'$ от 0.117 до 0.315 л·моль⁻¹·с⁻¹, повышение рН до 3.5 снижает $2k'$ до 0.02 л·моль⁻¹·с⁻¹. Энергия активации 68 кДж/моль, ниже, чем в растворе HClO_4 .

Авторы работы [43] считают, что реагируют комплексы Np(V) с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ состава 1 : 1 и 1 : 2.

В присутствии ЭДТА, Y, диспропорционирование Np(V) протекает в растворах с рН 3–5. Для сохранения рН использовали раствор ЭДТА в бифталатном буфере [44]. В результате реакции диспропорционирования накапливается Np(IV). В данной системе ЭДТА существует в виде H_2Y^{2-} , Np(V) образует комплекс



Далее протекают реакции



Радикал R либо восстанавливает Np(VI), либо исчезает в побочных реакциях. Скорость процесса описывается уравнением (19). При 25°C в растворе, содержащем 30 ммоль/л ЭДТА, k' уменьшается от 0.132 до 0.010 л·моль⁻¹·с⁻¹ с повышением рН от 3.08 до 4.88.

В координатах рН–lg k' экспериментальные точки лежат на прямой с наклоном $n = -0.65$. Скорость трансформации Np(V) в диапазоне рН 3–5 передается уравнением

$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k[\text{Np(V)}]^2[\text{H}^+]^{0.65}. \quad (32)$$

Энергия активации 74 кДж/моль.

В отличие от растворов ЭДТА в растворах ДТПА Np(V) не диспропорционирует, но восстанавливается [45]. В растворах 1,2-циклогександиамина-тетраацетата Np(V) частично восстанавливается и частично диспропорционирует [46].

В растворе пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты, H_2DPA , Np(V) диспропорционирует, при этом накапливаются Np(IV) и Np(VI) в равной концентрации [47]. Скорость реакции передается уравнением (16). В растворе 1 моль/л $\text{HClO}_4 + \text{LiClO}_4$, содержащем 10 ммоль/л H_2DPA и 1.5 ммоль/л Np(V), при 20°C зависимость lg($2k'$) немного повышается с ростом рН от 0 до 1.8 и затем снижается. Максимальная величина $2k'$ около 0.7 л·моль⁻¹·с⁻¹. Авторы работы [47] считают, что реагируют комплексы Np(V) с HDPA^- состава 1 : 1 и 1 : 2. Энергия активации $E_A = 50.9 \pm 2$ кДж/моль ($18\text{--}45^\circ\text{C}$), что ниже, чем в растворе HClO_4 .

Репропорционирование Np(V) исследовано в растворах кислот, в воде с добавлением CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, ацетона, карбонатных средах [1].

В дезаэрированном растворе 0.025–4.0 моль/л LiOH реакция Np(IV) + Np(VI) протекает за время перемешивания взвеси Np(OH)₄ с раствором Np(VI) [48].

Уменьшение $[\text{H}_2\text{O}]$ сдвигает равновесие (15) вправо. Np(V) диспропорционирует в концентрированной уксусной кислоте [49] или в растворе HCO_2OH , содержащем H_2O и HClO_4 [50].

В растворе $\text{CH}_3\text{OH} + 1.5$ моль/л HCl нептуний (V) устойчив, если $[\text{H}_2\text{O}] < 0.1\%$. Рост $[\text{H}_2\text{O}]$ до 1% вызывает диспропорционирование Np(V) [51]. Скорость реакции описывается уравнением (16), константа скорости $2k'$ в растворе с 3 об% H_2O (25°C) увеличивается от 7.4×10^{-2} до 73×10^{-2} л·моль⁻¹·с⁻¹ в диапазоне $[\text{HCl}] = 0.8\text{--}1.7$ моль/л, т.е. $2k'$ зависит от $[\text{HCl}]^3$. Добавка H_2O до 3% увеличивает $2k'$, выше 3% – уменьшает $2k'$. Энергия активации 66 кДж/моль. Реакция не идет, если брать $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{Cl}$ или HClO_4 . Действуют совместно H^+ и Cl^- . Добавление C_6H_6 или диоксана к метанольному раствору Np(V) снижает устойчивость последнего [52]. В растворе, содержащем 50% C_6H_6 или диоксана, реакция идет при $[\text{HCl}] = 0.01$ моль/л [52]. Энергия активации 67 кДж/моль.

Присутствие Д2ЭГФК в растворе $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{CH}_3\text{OH}$ вызывает диспропорционирование Np(V) [53]. Скорость реакции передается уравнением (16). Влияние кислой (НА) и солевой формы (NaA) Д2ЭГФК

в растворе 40 об% CH_3OH + 60 об% C_6H_6 , содержащем 1 ммоль/л Np(V) , на $2k'$ при 25°C показано ниже:

[HA], ммоль/л	29.6	29.3	29	28	25	30	50	20	15
[NaA], ммоль/л	0.36	0.72	1.4	1.8	5	10	10	10	10
$2k'$, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	4.5	5	9.3	9.7	5.8	7	10	3.2	2.3

По мере увеличения [NaA] величина $2k'$ возрастает, затем уменьшается. Рост [NaA] повышает закомплексованность Np(V) , но снижает $[\text{H}^+]$. К этому же приводит уменьшение [HA], что вызывает торможение реакции.

В смеси C_6H_6 + CH_3OH , содержащей теноилтрифторацетон (ТТА, L), Np(V) необратимо диспропорционирует [54]. Продукты реакции Np(IV) и Np(VI) тормозят процесс. Это вызвано образованием комплексов Np(V) с Np(IV) и Np(VI) подобно комплексам Np(V) с Th(IV) и U(VI) в водно-органических средах [55]. Скорость реакции пропорциональна $[\text{TТА}]^2$, т.е. в медленной стадии участвуют 2 частицы NpO_2L . Скорость растет с повышением доли C_6H_6 .

В бензольном растворе комплексов Np(V) $\text{NpO}_2\text{Cl}(\text{ТОФО})_4$, $\text{NpO}_2\text{NO}_3(\text{ТОФО})_3$, $[\text{NpO}_2(\text{ТОФО})_4\cdot\text{H}_2\text{O}]\text{ClO}_4$ при добавлении бензольного раствора HCl или CH_3COOH происходит диспропорционирование Np(V) [56].

В растворе 30% ТБФ/керосин при концентрации HNO_3 ниже 0.2 моль/л и комнатной температуре Np(V) (<2 ммоль/л) устойчив [57]. Выше этих концентраций Np(V) переходит в Np(VI) и Np(IV) , причем последний образует комплекс с Np(V) . В диапазоне $[\text{ТБФ}] = 3.23\text{--}1.10$ моль/л, $[\text{HNO}_3] = 0.19\text{--}0.74$ моль/л, $[\text{H}_2\text{O}] = 0.40\text{--}0.63$ моль/л, $[\text{Np(IV)}] = 0\text{--}8$ ммоль/л и $20.4\text{--}36.4^\circ\text{C}$ получено уравнение скорости

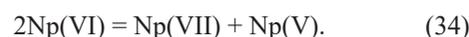
$$-d[\text{Np(V)}]/dt = k_{\text{набл}}[\text{Np(V)}]^2[\text{HNO}_3]^{1.21}[\text{ТБФ}]^{-4.35}. \quad (33)$$

$k_{\text{набл}}$ зависит от концентрации Np(IV) , связанного в комплекс $\text{Np(V)}\text{--}\text{Np(IV)}$.

Большая зависимость скорости от $1/[\text{ТБФ}]$, вероятно, вызвана тем, что при изменении процентного содержания ТБФ (от 100 к 0) диэлектрическая постоянная уменьшается от 7.8 до 2.05.

Кинетика реакции репропорционирования Np(V) в растворе ТБФ изучена в работе [58]. Скорость реакции увеличивается при снижении $[\text{HNO}_3]$ и росте $[\text{H}_2\text{O}]$ и падает при добавлении CCl_4 к ТБФ, т.е. уменьшении диэлектрической постоянной.

Нептуний(VI). При быстром разбавлении слабокислого раствора 5 ммоль/л Np(VI) раствором 17 моль/л NaOH появляется зеленое окрашивание, характерное для Np(VII) [59]. Равновесие (34) при $20\text{--}23^\circ\text{C}$ устанавливается менее, чем за 1 мин.



По оценке, константа скорости 2-го порядка этой реакции $2k' = 1 \times 10^4$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [60]. Константа равновесия увеличивается от 1.6×10^{-3} до 0.132 при переходе от 10.7 до 17.2 моль/л NaOH . При 60°C константа равновесия менялась от 6.9×10^{-3} в 9.9 моль/л NaOH до 0.433 в 17.2 моль/л NaOH [61].

Диспропорционирование Np(VI) в водных растворах KOH , CsOH и водно-метанольных растворах KOH мало зависит от природы щелочи, снижение $[\text{H}_2\text{O}]$ сдвигает равновесие в сторону Np(VII) . В растворе, содержащем 60% CH_3OH , диспропорционирование заметно при $[\text{KOH}] = 4$ моль/л [62].

Репропорционирование Np(VI) в растворах 0.03–2.0 моль/л LiOH происходит по реакции 2-го порядка с константой скорости $k' = (2.3 \pm 0.9) \times 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [63].

Рассмотрение опубликованных данных показывает, что Np(V) устойчив в широком диапазоне концентраций хлорной или азотной кислоты. Наличие в растворах неорганических и органических лигандов, включая комплексоны, способных образовывать прочные комплексы с Np(IV) и Np(VI) , приводит к диспропорционированию Np(V) . Снижение $[\text{H}_2\text{O}]$ в водно-органических и органических системах также способствует диспропорционированию Np(V) . Что касается Np(VI) , то он диспропорционирует в крепких щелочных водных или водно-метанольных растворах

ПЛУТОНИЙ

В растворах кислот плутоний существует в виде аква ионов Pu^{3+} , Pu^{4+} , PuO_2^+ , PuO_2^{2+} . В зависимости от условий между ионами устанавливается равно-

весие. Некоторые равновесия – это реакции диспропорционирования.

Плутоний(IV). В растворах кислот диспропорционирование Pu(IV) описывается реакцией



Экспериментально было найдено [64], что в растворах 0.2–1.0 моль/л HClO₄, *I* = 1.0 моль/л, 25°C константа равновесия

$$K_1 = [\text{Pu(III)}]^2[\text{Pu(VI)}]/[\text{Pu(IV)}]^3 \quad (36)$$

уменьшается в зависимости от $[\text{H}^+]^4$, $K_1 = K/[\text{H}^+]^4$.

Поэтому константа равновесия реакции (35) передается уравнением (37)

$$K = [\text{Pu(III)}]^2[\text{Pu(VI)}][\text{H}^+]^4/[\text{Pu(IV)}]^3, \quad (37)$$

$$K_{37} = (9.7 \pm 1.4) \times 10^{-3} \text{ (моль/л)}^4 \text{ [64].}$$

В растворах 0.2–1.0 моль/л HCl при *I* = 1.0 и 25°C $K_{37} = (1.87 \pm 0.06) \times 10^{-3} \text{ (моль/л)}^4$ [65].

В растворах 0.1–0.4 моль/л HNO₃ K_{37} зависит от $[\text{H}^+]^{5.3}$ [66], в 0.1–0.5 моль/л HNO₃ (*I* = 1.0, 25°C) K_{37} пропорциональна $[\text{H}^+]^{3.2 \pm 0.7}$ [67]. В растворах HNO₃ при *I* = 0 и 5, 15 и 25°C K_{37} составляет 0.098, 3.46 и 58.8 соответственно [68].

Уравнение (35) не отражает участие Pu(V), поэтому были предложены уравнения с учетом роли Pu(V). Они рассмотрены в работе [11].

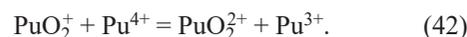
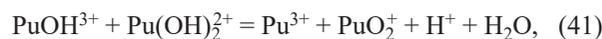
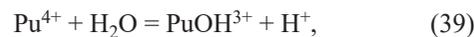
Скорость реакции (35) в растворах 0.1–1.0 моль/л HClO₄ (*I* = 1.0) описывается уравнением (38):

$$-d[\text{Pu(IV)}]/dt = 3k[\text{Pu(IV)}]^2/[\text{H}^+]^3. \quad (38)$$

При 25°C $k = 3 \times 10^{-5} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [64]. В растворе HCl (*I* = 1.0 и 25°C) $k = 15.5 \times 10^{-5} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [65]. Энергия активации (6.4–45.16°C) составляет 163 кДж/моль [65].

В растворах 0.1–0.5 моль/л HNO₃ (*I* = 1.0) порядок по Pu(IV) равен 2 (найден нами по зависимости начальной скорости от $[\text{Pu(IV)}]$), порядок по ионам H⁺ составляет -2.2 ± 0.5 [67]. Константа скорости $k' = k[\text{H}^+]^n$ меняется от 72.2×10^{-4} до $2.4 \times 10^{-4} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ в диапазоне 0.1–0.5 моль/л HNO₃ [67]. Энергия активации в растворе 0.3 моль/л HNO₃ (*I* = 1.0, 25–90°C) составляет $105 \pm 17 \text{ кДж/моль}$ [69], т.е. ниже, чем в растворе HCl. Это вызвано реакцией окисления Pu(IV) азотной кислотой при температурах близких к 90°C.

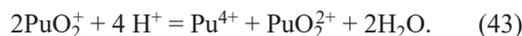
В работе [64] предложен механизм реакции (35):



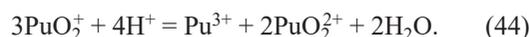
Константа скорости $k_{42} = 35 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [70], т.е. $k_{42}/k_{35} = 10^6$, так как нет перестройки структуры, меньше кулоновское отталкивание, вероятно, образуется катион-катионный комплекс Pu(V)·Pu(IV) подобно комплексу PuO₂⁺ с Th⁴⁺ [71].

Полимерный Pu(IV) диспропорционирует в водных растворах в диапазоне pH 0.5–3 [72]. Возникающий Pu(III) связывается гидроксильными группами полимерного Pu(IV) и не показывает полос в спектре поглощения раствора. Pu(V) окисляется плутонием(IV) до Pu(VI), который находится в растворе в ионной форме. При $[\text{Pu(IV)}] = 5.6 \text{ ммоль/л}$ скорость превращения Pu(IV) в Pu(VI) равна 0.1%/сут.

Плутоний(V). Диспропорционирование Pu(V) происходит по реакции



За реакцией (43) следует быстрая реакция (42). На первых стадиях процесса стехиометрия реакции диспропорционирования передается уравнением



Появление Pu³⁺ приводит к реакции (41), идущей справа налево. Для этой реакции в растворе 0.5 моль/л HCl $k' = 0.0575 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ [73], т.е. $k = k'/[\text{H}^+] = 0.115 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. К концу процесса $[\text{PuO}_2^+]$ снижается, реакция (42) идет справа налево, стехиометрия описывается уравнением (43).

Кинетику реакции (44) изучали в растворе HClO₄ + NaClO₄ [74]. Pu(V) получали восстановлением Pu(VI) иодид-ионами. За реакцией наблюдали по изменению потенциала пары Pu(VI)/(V). Уравнение скорости процесса на начальной стадии имеет вид

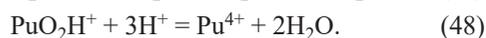
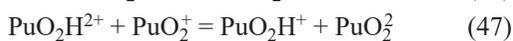
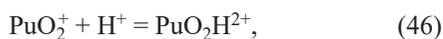
$$-d[\text{Pu(V)}]/dt = 3k'[\text{Pu(V)}]^2. \quad (45)$$

Найдены значения k' в диапазоне 0.2–1.0 моль/л HClO₄ (*I* = 1, 25°C) и рассчитаны величины $k = k'/[\text{H}^+] = 3.6 \times 10^{-3} \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ [74]. Энергия активации равна 82 кДж/моль (283.28–307.99 К).

Константа скорости реакции PuO₂⁺ + PuO₂⁺ ниже, чем реакции PuO₂⁺ + Pu³⁺ ($0.115 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$), так

как катион-катионный комплекс Pu(V)·Pu(V) менее прочный, чем комплекс Pu(V)·Pu(III).

Механизм реакции (44) выражается схемой [74]



Далее идет реакция (42), к концу процесса она же протекает справа налево.

В растворе D₂O реакция (44) немного ускоряется [74]. Этот результат подтверждает перенос электрона в стадии (47).

Квантово-химические расчеты показали [27], что реакция (43) протекает через образование димера Pu(V) подобно U(V).

В азотнокислых растворах диспропорционирование Pu(V) носит такой же характер, что и в хлорнокислых растворах. Например, в растворе 0.1–0.3 моль/л HNO₃ + 0.2 моль/л NaNO₃ и комнатной температуре Pu(V) получали по реакции Pu(VI) + H₂O₂ (рН 3–4). Константа скорости *k*' меняется от 0.2 × 10⁻³ до 0.95 × 10⁻³ л·моль⁻¹·с⁻¹ [66], *k* = *k*'/[H⁺] и составляет 2 × 10⁻³–3.2 × 10⁻³ л²·моль⁻²·с⁻¹ соответственно.

Диспропорционирование Pu(V) изучено в растворах 1–2 моль/л HNO₃ + 5–50 ммоль/л H₂C₂O₄ [75]. Ионная сила *I* = 2 поддерживалась добавлением KNO₃. В этих растворах Pu(IV) связывается в оксалатный комплекс, равновесие (42) сдвинуто влево, Pu(V) существует в виде PuO₂⁺·ақ. При завершении процесса Pu(V) переходит в Pu(IV) и Pu(VI). За реакцией следили по накоплению Pu(IV). Скорость описывается уравнением

$$-d[\text{Pu(V)}]/dt = 2k'[\text{Pu(V)}]^2. \quad (49)$$

В растворе 1 моль/л HNO₃ + 1 моль/л KNO₃ + 5–50 ммоль/л H₂C₂O₄ (25°C) 2*k*' = 4.72 × 10⁻³ л·моль⁻¹·с⁻¹, или *k* = *k*'/[H⁺] = 2.36 × 10⁻³ л²·моль⁻²·с⁻¹, что ниже, чем в растворе HClO₄. Это связано, вероятно, с изменением среднего коэффициента активности H⁺ и PuO₂⁺.

В средах, содержащих анионы-комплексобразователи, например, в растворах H₂SO₄ и H₃PO₄, при электрохимическом восстановлении Pu(VI) до Pu(V) протекает только реакция (43) [76, 77] со скоростью, передаваемой уравнением (49). В растворе 0.35 моль/л HClO₄ при комнатной температуре рост

[H₂SO₄] от 1 до 5 моль/л увеличивает 2*k*' от 0.77 до 217 л·моль⁻¹·с⁻¹. Добавление H₃PO₄ повышает 2*k*'. Значительное ускорение реакции (43) вызвано образованием комплексов PuO₂⁺ с ионами HSO₄⁻ и H₂PO₄⁻.

В растворах ненасыщенного фосфорвольфрамата K₁₀P₂W₁₇O₆₁, L, плутоний(V) диспропорционирует [78] со скоростью, описываемой уравнением

$$-d[\text{Pu(V)}]/dt = 2k'[\text{Pu(V)}]. \quad (50)$$

Скорость мало меняется в диапазоне рН 0.7–4. В растворе 0.5 ммоль/л Pu(V) + 2 ммоль/л L (оценено по рис. 5 работы [78]) 2*k*' = 1.7 × 10⁻³ с⁻¹. Для раствора 0.5 ммоль/л Pu(V) и 1.2–9.5 ммоль/л L (найденно по рис. 4 работы [78]) 2*k*' = 2*k*[L]^{0.84}. Энергия активации 78 и 64 кДж/моль при рН 2 и 4 соответственно. Механизм реакции требует дальнейшего изучения.

Pu(V) диспропорционирует в растворах (NH₄)₂C₂O₄ [79]. Pu(V) готовили по реакции Pu(VI) + H₂O₂ (рН 4). Выше отмечено, что из-за связывания Pu(IV) в оксалатный комплекс равновесие (42) сдвинуто влево. Образовавшийся Pu(VI) способен восстанавливаться ионами C₂O₄²⁻ до Pu(V). Однако при 20–30°C эта реакция медленная. Скорость реакции (43) описывается уравнением (49). В растворе 0.123 моль/л (NH₄)₂C₂O₄ при 25°C значение 2*k*' увеличивается от 0.5 до 4.58 л·моль⁻¹·с⁻¹ с ростом рН от 0.81 до 1.84, дальнейшее повышение рН до 4.15 снижает 2*k*' до 0.14 л·моль⁻¹·с⁻¹[79]. Порядок по [C₂O₄²⁻] при рН > 3.4 равен 0, в более кислых средах увеличивается, при рН 1.5 приближается к 2. Энергия активации в растворе 0.123–0.246 моль/л C₂O₄²⁻ с рН 3.1–3.7 (14.4–34.8°C) равна 57 кДж/моль. Предполагается [79], что реагируют PuO₂HC₂O₄, PuO₂C₂O₄⁻, PuO₂(C₂O₄)₂³⁻.

Диспропорционирование Pu(V) в растворах HClO₄ + C₂O₄²⁻ с рН 2–5.5 изучено в работе [80]. Полученные результаты согласуются с данными работы [75], энергия активации 42 Дж/моль.

В растворе 0.01 моль/л Li₂DPA (рН 4.3) плутоний(V) образует комплексы PuO₂DPA⁻ и PuO₂(DPA)₂³⁻ и медленно диспропорционирует на Pu(IV) и Pu(VI) [44]. Скорость реакции описывается уравнением 2-го порядка (49). При 45°C (*I* = 1.0) константа скорости 2*k*' меняется от 5.06 до 0.043 л·моль⁻¹·с⁻¹ с ростом р[H⁺] от 2.20 до 4.2. В координатах р[H⁺]

$\lg(2k')$ значения $2k'$ лежат на прямой с наклоном -1 , т.е. скорость реакции следует 1-му порядку по $[H^+]$. Энергия активации 72.3 кДж/моль (18–45°C).

В растворах 1–17 моль/л CH_3COOH , HAc , $Pu(V)$ диспропорционирует с образованием $Pu(VI)$ и $Pu(IV)$ [81]. В растворах 1–4 моль/л HAc реакция до конца не доходит, в растворах 6–17 моль/л HAc она протекает полностью. Скорость реакции описывается уравнением (49). На уменьшение $[Pu(V)]$ в растворе 6 моль/л HAc $Pu(VI)$ не оказывает влияния и замедляет его в 15 моль/л HAc , что связано с образованием катион-катионного комплекса $Pu(V) \cdot Pu(VI)$, подобно комплексу PuO_2^+ с UO_2^{2+} [71]. Однако $Pu(IV)$ ускоряет реакцию в растворах HAc любой концентрации благодаря реакции $Pu(V) + Pu(IV)$. С переходом от 1 к 16 моль/л HAc при 20°C $2k'$ растет от 9.2×10^{-7} до 0.29 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Энергия активации 46 ± 2 кДж/моль (20–45°C). В реакции участвуют комплексы $Pu(V)$ с Ac^- и HAc . Ускорение в растворах HAc связано с уменьшением $[H_2O]$ и низкой диэлектрической постоянной HAc .

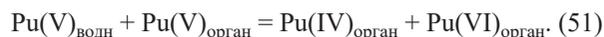
Диспропорционирование $Pu(V)$ в растворах $HAc + LiAc$ [82], $HCOOH$ [83], $HCOOH + Li(Na)HCO_2$ [84] носит подобный характер.

В метанольном растворе HCl плутоний(V) диспропорционирует с образованием $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$ [85]. За реакцией следили по накоплению $Pu(VI)$. Скорость описывается уравнением (49). При комнатной температуре в растворе CH_3OH , содержащем 0.01 об% H_2O и 0.24 ммоль/л $Pu(V)$, k' увеличивается от 3 до 60.7 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$ с ростом $[HCl]$ в пределах 0.070–0.173 моль/л и падает от 24.8 до 3.5 л·моль $^{-2}$ ·с $^{-2}$ проверить размерность с повышением $[H_2O]$ от 0.01 до 2.0 об% в растворе 0.118 моль/л HCl . Энергия активации 88 кДж/моль (25–40°C). Добавки ацетонитрила или бензола ускоряют реакцию.

Диспропорционирование $Pu(V)$ в присутствии Д2ЭГФК, нанесенной на гидрофобизированный силикагель, изучено в работе [86]. Отношение фаз жидкая : твердая = 1 : 1. Концентрацию Pu в растворе определяли радиометрически. Было показано, что в системе протекает реакция (43). Д2ЭГФК быстро экстрагирует образующиеся $Pu(IV)$ и $Pu(VI)$, в растворе остается только $Pu(V)$. Скорость реакции в растворе 0.55–1.65 моль/л HNO_3 описывается уравнением (49), $2k' = 2k[H^+]$ изменяется от 0.14 до 0.43 л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$. Отсюда $k = 0.128$ л 2 ·моль $^{-2}$ ·с $^{-1}$,

что в десятки раз превышает k в гомогенных растворах.

Диспропорционирование $Pu(V)$ в присутствии ТИАФО и других экстрагентов, нанесенных на гидрофобизированный силикагель, изучено в работах [87, 88]. Предполагается, что устанавливается равновесие между $Pu(V)_{водн}$ и $Pu(V)_{орган}$. Далее идет реакция



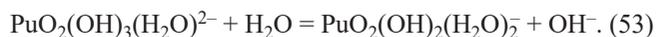
В растворах $NaOH$ плутоний(V) диспропорционирует [89], стехиометрия реакции передается уравнением



Начальная скорость описывается уравнением (49). Значения $2k'$ зависят от $[NaOH]$:

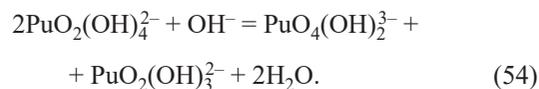
$[NaOH]$, моль/л	7.6	5.2	4.3	3.3	1.64	0.96	0.51
$[Pu(V)]$, ммоль/л	4.3	4.0	4.4	0.53	0.28	0.28	0.28
$2k' \times 10^2$, л·моль $^{-1}$ ·с $^{-1}$	0.013	0.18	0.76	2.42	21.4	117	555

Порядок скорости реакции по ионам OH^- около -2.8 . Коэффициент активности растворов $NaOH$ увеличивается от 0.688 до 2.15 с ростом $[NaOH]$ от 0.5 до 8 моль/1000 г H_2O . В зависимости от активности раствора $NaOH$ порядок реакции по ионам OH^- равен -2.4 . С учетом изменения коэффициентов активности ионов плутония порядок по ионам OH^- приближается к -2 . В растворе перед образованием активированного комплекса устанавливается равновесие



Активированный комплекс возникает от взаимодействия ионов $PuO_2(OH)_2(H_2O)_2^-$. Энергия активации в растворе 3.3 моль/л $NaOH$ равна 88 кДж/моль (10–30°C).

Плутоний(VI). Плутоний(VI) способен диспропорционировать в концентрированных растворах $NaOH$:



Реакция протекает быстро, за время перемешивания реагентов. Предварительные результаты получены в работе [90]. Протекание реакции ре-

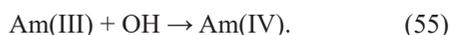
пропорционирования наблюдается в широком диапазоне концентраций щелочи. Скорость реакции быстрая.

В целом рассмотрение опубликованных данных об устойчивости ионов плутония показывает, что Pu(IV) теряет устойчивость при $[H^+] < 1$ моль/л и способен диспропорционировать. Образующийся Pu(V) ускоряет процесс. Pu(V) относительно устойчив при pH выше 2. В растворах кислот он диспропорционирует, причем образующийся Pu(IV) ускоряет превращение Pu(V). Неорганические и органические лиганды в водных и водно-органических растворах ускоряют диспропорционирование Pu(V). Pu(V) и Pu(VI) диспропорционируют в щелочных средах, Pu(V) – в растворах ниже 7 моль/л NaOH, Pu(VI) – в крепких щелочных растворах.

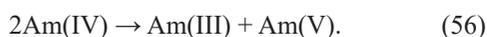
АМЕРИЦИЙ

В растворах кислот америций существует в виде аква-ионов Am^{2+} , Am^{3+} , Am^{4+} , AmO_2^+ , AmO_2^{2+} . Am(II) окисляется водой. Am(III) и Am(VI) устойчивы, Am(IV) и Am(V) в определенных условиях диспропорционируют.

Америций(IV). Получение и поведение Am(IV) в хлорнокислых водных растворах изучено методом импульсного радиолиза [91, 92]. В растворе $Am(ClO_4)_3$, насыщенном N_2O , после прохождения импульса электронов образуется Am(IV) по реакции



Am(IV) трансформируется в другие формы в результате диспропорционирования:



Скорость уменьшения $[Am(IV)]$ описывается уравнением

$$-d[Am(IV)]/dt = 2k_{56}[Am(IV)]^2. \quad (57)$$

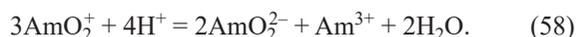
В растворах с pH 2.0–4.3 $2k_{56} = (6 \pm 2) \times 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [91], в растворе с pH 5.2 $2k_{56} = (10 \pm 1) \times 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [92]. В растворах с pH 2.0–5.2 Am(IV) существует в форме $AmOH^{3+}$. Диффузионная константа скорости для реакции (56) с участием этого иона, рассчитанная по уравнению Дебая, $k_{диф} = 9.7 \times 10^6$ л·моль⁻¹·с⁻¹ [60]. Диффузи-

онный предел достигается благодаря высокому потенциалу пары Am(IV)/(III).

Растворы H_3PO_4 стабилизируют Am(IV). В растворе 3–8 моль/л H_3PO_4 Am(IV) большей частью диспропорционирует [93].

В бикарбонатно-карбонатных Am(IV) восстанавливается водой (реакция 1-го порядка) и диспропорционирует (реакция 2-го порядка) [94, 95]. Константа скорости диспропорционирования Am(IV) увеличивается на 2 порядка с ростом pH на 1 (диапазон pH 10–12) в растворах 1.5 моль/л $NaHCO_3 + Na_2CO_3$ или $KHCO_3 + K_2CO_3$ [96], т.е. скорость реакции пропорциональна $[OH^-]^2$. Гидролиз $Am^{IV}(CO_3)_n^{4-2n}$ – первая стадия процесса. Гидролизованые ионы образуют активированный комплекс.

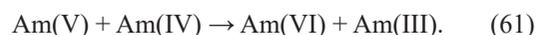
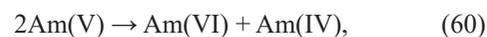
Америций(V). Диспропорционирование Am(V) в кислых растворах изучено в ряде работ с использованием ^{241}Am , что заставляло учитывать α -радиолиз [1]. Исследование с изотопом ^{243}Am (период полураспада 7380 лет), позволило не учитывать радиолитические эффекты [97]. Стехиометрия диспропорционирования Am(V) в растворе 6 моль/л $HClO_4$ определяется уравнением



Скорость реакции передается уравнением

$$-d[Am(V)]/dt = 3k'[Am(V)]^2. \quad (59)$$

В растворе 6 моль/л $HClO_4$ при 25°C $3k' = 2 \times 10^{-2}$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Переход от 3 к 8 моль/л $HClO_4$ увеличивает $3k'$ в 450 раз. Автор [97] считает, что за реакцией (60) идет реакция (61):



Однако в растворе $HClO_4$ реакция (61) не наблюдалась [91]. Am(IV) участвует в реакции (56). В растворах 0.90–1.9 моль/л $HClO_4$ ($I = 2.0$) при 75.7°C уравнение скорости превращения Am(V) имеет вид

$$-d[Am(V)]/dt = (k_2[H^+]^2 + k_3[H^+]^3)[Am(V)]^2, \quad (62)$$

где $k_2 = 7 \times 10^{-4}$ л³·моль⁻³·с⁻¹ и $k_3 = 4.6 \times 10^{-4}$ л⁴·моль⁻⁴·с⁻¹. При 75.7°C скорость диспропорционирования в 2 моль/л HNO_3 , HCl и H_2SO_4 соответственно в 4.0, 4.6 и 24 раза выше, чем в 1 моль/л $HClO_4$. Энергия активации 59.4 ± 2.1 кДж/моль (69.6–85.4°C).

В растворах 2–5 моль/л H_3PO_4 стехиометрия превращения Am(V) описывается уравнением (58), скорость диспропорционирования 1.1–5.8 ммоль/л Am(V) – уравнением (63) [98]:

$$-d[\text{Am(V)}]/dt = k[\text{Am(V)}]^n[\text{H}_3\text{PO}_4]^2, \quad (63)$$

где $n = 1$ при 25°C и приближается к 2 с ростом температуры до $55\text{--}65^\circ\text{C}$. Кажущийся порядок при 25°C $n = 0.697 + 0.148[\text{H}_3\text{PO}_4]$. Стадии процесса – реакции (60) и (61). В растворе 5.5 моль/л H_3PO_4 ($24\text{--}25^\circ\text{C}$) Am(IV) быстро окисляет Am(V) [99].

В растворах, содержащих $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$, америций(V) превращается в другие степени окисления со скоростью

$$-d[\text{Am(V)}]/dt = 2k'[\text{Am(V)}] \quad (64)$$

в интервале pH 0.5–6 [100] и в растворах 1–7 моль/л HNO_3 [101]. При концентрациях Am(V) и $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$, L, равных 1 и 6 ммоль/л соответственно, и 25°C зависимость $2k'$ от pH носит экстремальный характер с максимумом при pH 3, $2k' = 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ [100]. В растворе с pH 3, содержащем 1.5 ммоль/л Am(V) , $2k'$ не зависит от [L] в диапазоне 3–18 ммоль/л, т.е. весь Am(V) связан в комплекс AmO_2L , константа образования $K = 10^3$. В этих условиях энергия активации 88 ± 4 кДж/моль. Из-за реакции $\text{Am(IV)} + \text{Am(V)}$ накапливается Am(III) .

В водно-ацетонитрильных растворах $\text{K}_{10}\text{P}_2\text{W}_{17}\text{O}_{61}$ поведение Am(V) описывается выражением (65) [102]

$$-d[\text{Am(V)}]/dt = k_1[\text{Am(V)}] + k_2[\text{Am(V)}]^2. \quad (65)$$

В растворе 25 ммоль/л $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ (pH 5, 25°C) Am(V) с концентрацией 0.5 ммоль/л переходит в Am(III) по реакции нулевого порядка. Рост $[\text{Am(V)}]$ от 0.5 до 3 ммоль/л ускоряет реакцию в 24 раза, т.е. порядок по Am(V) близок к 2 [103]. Am(V) образует комплекс $\text{AmO}_2\text{HY}^{2-}$. Первая стадия – диспропорционирование Am(V) , т.е. реакция (60). Образующиеся Am(VI) и Am(IV) связаны в комплексы $\text{AmO}_2\text{Y}^{2-}$ и AmY и восстанавливаются:



Возникает цепной процесс. Из-за гибели радикалов в побочных реакциях устанавливается ста-

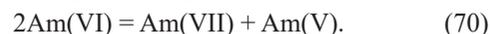
ционарная концентрация Am(IV) , ход процесса не зависит от $[\text{Am(V)}]$.

В растворе пиридин-2.6-дикарбоновой кислоты и ее литиевой соли Am(V) диспропорционирует [44]. Стехиометрия описывается уравнением (58).

Am(V) диспропорционирует в среде 15.1–16.8 моль/л CH_3COOH [104]. В конце реакции накапливаются Am(VI) и Am(III) в отношении 1.5 : 1. Реакция протекает по закону скорости 2-го порядка относительно $[\text{Am(V)}]$, порядок по $[\text{H}_2\text{O}]$ равен –2. Энергия активации составляет 79 кДж/моль. Процесс включает реакции (60), (56) и (61), что приводит к соотношению $[\text{Am(VI)}] : [\text{Am(III)}] = 2$. Снижение отношения до 1.5 свидетельствует о реакции Am(IV) с H_2O .

Поведение Am(V) в растворах Д2ЭГФК зависит от разбавителя [105]. В CCl_4 , C_6H_6 , толуоле Am(V) диспропорционирует с образованием Am(IV) и (VI). В додекане и изобутаноле продуктами являются Am(III) и (VI). Скорость реакции снижается с ростом степени нейтрализации Д2ЭГФК. Повышается доля комплекса Am(V) , но падает $[\text{H}^+]$.

Америций(VI). В охлажденных растворах 10–17 моль/л NaOH протекает реакция



Степень диспропорционирования увеличивается с ростом $[\text{NaOH}]$ [106].

Таким образом, рассмотрение поведения америция(IV) в разных средах показывает, что это окислительное состояние неустойчиво в кислых и бикарбонатных растворах и диспропорционирует. Устойчивым Am(IV) становится в присутствии ненасыщенного гетерополианиана, а также в карбонатных и щелочных средах. Am(V) устойчив в разбавленных растворах кислот, в карбонатных и щелочных средах. Он теряет устойчивость и диспропорционирует в концентрированных растворах кислот, в присутствии ненасыщенных гетерополианионов или комплексонов и экстрагентов. Am(VI) неустойчив и диспропорционирует только в охлажденных крепких растворах NaOH .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ опубликованных данных о реакциях дис- и репропорционирования с участием

ионов актиноидов в степени окисления (III–VII) в водных и отчасти органических растворах. Устойчивость Pu(IV) к диспропорционированию понижается в растворах с $[H^+] < 1$ моль/л, Am(IV) неустойчив и в кислых и бикарбонатных средах. U(V) и Pu(V) относительно устойчивы в слабокислых, а Np(V) и Am(V) устойчивы в умеренно кислых растворах. Шестивалентные Np, Pu, Am диспропорционируют в крепких растворах щелочей.

Рассмотрены равновесия, кинетика и механизмы реакций в растворах минеральных и органических кислот, в присутствии разного рода лигандов, в том числе ненасыщенных фосфорвольфрамов, в растворах карбонатов и щелочей, в ацетонитриле, метаноле, бензоле, диоксане, содержащих HCl, HNO₃, Д2ЭГФ и другие экстрагенты, а также в системах водный раствор–экстрагент, нанесенный на гидрофобизированный силикагель.

Установлено, что скорость диспропорционирования Pu(IV) в растворе HClO₄ зависит от $1/[H^+]^3$, но скорость диспропорционирования Am(IV) мало меняется в диапазоне pH 2–5. Дело в том, что разность стандартных потенциалов ΔE^0 возникающих и вступающих в реакции пар в случае Pu(IV) составляет –0.029 В, в случае Am(IV) – 1.80 В. Увеличение pH на 1 меняет ΔE на 0.236 В. Это изменение чувствительно для Pu(IV) и почти незаметно для Am(IV).

Скорости диспропорционирования An(V) зависят от $[H^+]^n$, $n = 1$ в случае U и Pu и растут в случае Np и Am, что связано с ΔE^0 реакции. Эта величина достаточна для протекания реакции U(V) и Pu(V) в разбавленных кислотах, для Np(V) и Am(V) нужно другое значение ΔE , оно достигается в более концентрированных растворах кислот, поэтому в реакции участвует больше ионов H⁺.

В растворах ненасыщенных гетерополианионов, L, An(V) диспропорционируют по закону скорости 1-го порядка. Комплекс An(V)L термически возбуждается и становится активированным комплексом, который медленно превращается в весьма реакционно-способную частицу, быстро взаимодействующую с An(V).

Во многих случаях реакции сопровождаются образованием катион-катионных комплексов An(V)–An(IV), An(V)–An(VI), An(V)–Me(III).

Среди нерешенных вопросов следует отметить исследования реакций дис- и репропорционирования в растворах фторидов, H₃PO₄, ненасыщенных гетерополианионов, краун-эфиров, природных соединений, экстрагентов. Не выяснены механизмы переноса заряда в обсуждаемых реакциях, механизмы превращений в растворах гетерополиосоединений.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колтунов В.С. Кинетика реакций актиноидов. М.: Атомиздат, 1974. 312 с.
2. Вайгель Ф. Уран // Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л.Морсса / Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова и Н.Н. Крота. М.: Мир, 1991. Т. 1. С. 186–460.
3. Wester D.W., Sullivan J.C. // Inorg. Chem. 1980. Vol. 19, N 9. P. 2838.
4. Федосеев А.М., Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 244, № 5. С. 1187.
5. Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 2. С. 121.
6. Фейхи Д. Нептуний // Химия актиноидов / Под ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л.Морсса / Пер. с англ. под ред. Б.Ф. Мясоедова и Н.Н. Крота. М.: Мир, 1991. Т. 1. С. 461–518.
7. Симакин Г.А., Волков Ю.Ф., Висяцева Г.И., Капишников И.И., Бакланова П.Ф., Яковлев Г.Н. // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 859.
8. Шилов В.П., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 5. С. 697.
9. Шилов В.П., Юсов А.Б. // Радиохимия. 2006. Т. 48, № 1. С. 22.
10. Перетрухин В.Ф., Крот Н.Н., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1972. Т. 14, № 1. С. 72.
11. Clark D.L., Hecker S.S., Jarvinen G.D., Neu M.P. Chapter 7: 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.
12. Bourges J. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1972. Vol. 12, N 2–3. P. 111.
13. Перетрухин В.Ф., Алексеева Д.П. // Радиохимия. 1974. Т. 16. С. 843.
14. Шилов В.П. // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 4. С. 688.

15. *Runde W.H., Schulz W.W. Americium // 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. 1265–1305.*
16. *Yanir E., Givon M., Marcus Y. // Inorg. Nucl. Chem. Lett. 1970. Vol. 6, N 4. P. 415.*
17. *Михайлов В.М., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 240.*
18. *Berger P., Blank P., Bourges J. // Radiochim. Acta. 1988. Vol. 43, N 4. P. 217.*
19. *Николаевский В.Б., Шилов В.П., Крот Н.Н., Перетрухин В.Ф. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 3. С. 426.*
20. *Перетрухин В.Ф., Николаевский В.Б., Шилов В.П. // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 833.*
21. *Nelson F., Kraus K.A. // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73, N 5. P. 2157.*
22. *Bell J.T., Friedman H.A., Billings M.R. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. Vol. 36, N 11. P. 2563.*
23. *Kern D.M.H., Orleman E.F. // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71. N 6. P. 2102.*
24. *Orleman E.F., Kern D.M.H. // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75, N 12. P. 3058.*
25. *Newton T.W., Baker F.B. // Inorg. Chem. 1965. Vol. 4, N 8. P. 1166.*
26. *Ekstrom A. // Inorg. Chem. 1974. Vol. 13, N 9. P. 2237.*
27. *Steele H., Taylor R. // Inorg. Chem. 2007. Vol. 46, N 16. P. 6311.*
28. *Bressat R., Claudel B., Fève M., Giorgio G. // C.R. Acad. Sci. 1968. Vol. C267, N 12. P. 707.*
29. *Стабровский А.И. // ЖНХ. 1971. Т. 16, № 6. С. 1667.*
30. *Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 4. С. 318.*
31. *Vicović M., Čukmat D., Pravič V. // Electroanal. Interfacial Electrochem. 1974. Vol. 54, N 1. P. 209.*
32. *Sjoblom R., Hindman J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1951. Vol. 73, N 4. P. 1744.*
33. *Рыков А.Г., Фролов А.А., Яковлев Г.Н. // Химия трансураниевых и осколочных элементов. Л.: Наука, 1967. С. 129.*
34. *Колтунов В.С., Тихонов М.Ф. // ЖФХ. 1974. Т. 48, № 4. С. 860.*
35. *Фролов А.А., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 4. С. 598.*
36. *Sullivan J.C. // Inorg. Chem. 1964. Vol. 3, N 3. P. 315.*
37. *Sullivan J.C., Cohan D., Hindman J.C. // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79, N 15. P. 4029.*
38. *Шилов В.П. // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 5. С. 709.*
39. *Шилов В.П. // Радиохимия. 1980. Т. 22, № 5. С. 727.*
40. *Ерин Е.А., Копытов В.А., Рыков А.Г., Васильев В.Я. // Радиохимия. 1984. Т. 26, № 1. С. 98.*
41. *Ерин Е.А., Баранов А.А., Чистяков В.М., Тимофеев Г.А. // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 1. С. 115.*
42. *Шилов В.П., Юсов А.Б. // Радиохимия. 2002. Т. 44, № 3. С. 221.*
43. *Крот Н.Н., Мефодьева М.П., Смирнова Т.В., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1967. Т. 9, № 6. С. 449.*
44. *Шилов В. П., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 348.*
45. *Шилов В.П., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 5. С. 420.*
46. *Шилов В. П., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 6. С. 502.*
47. *Юсов А.Б., Григорьев М.С., Федосеев А.М., Музи Ф., Шилов В.П., Гоголев А.В. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 1. С. 7.*
48. *Шилов В.П., Юсов А.Б. // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 6, С. 503.*
49. *Гоголев А.В., Шилов В.П., Бессонов А.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 5. С. 363.*
50. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2021. Т. 63, № 1. С. 13.*
51. *Асланивили Н.А., Мефодьева М.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С. 817.*
52. *Асланивили Н.А., Мефодьева М.П., Бухтиярова Т.Н., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 4. С. 570.*
53. *Асланивили Н.А., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 4. С. 544.*
54. *Ананьев А.В., Шилов В.П., Астафурова Л.Н., Бухтиярова Т.Н., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1989. Т. 31, № 4. С. 52.*
55. *Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 5. С. 87.*
56. *Водоватов В.А., Маширов Л.Г. // Радиохимия. 1984. Т. 26, № 6. С. 550.*
57. *Sarsfield M.J., Taylor R.J., Maher C.J. // Radiochim. Acta. 2007. Vol. 95, N 12. P. 677–682.*
58. *Фролова Л.М., Тимофеев Г.А., Рыков А.Г. // Радиохимия. 1972. Т. 14, № 1. С. 128.*
59. *Крот Н.Н., Мефодьева М.П., Шилов В.П., Гельман А.Д. // Радиохимия. 1970. Т. 12, № 3. С. 471–477.*
60. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 483–492.*
61. *Ермаков В.С., Бухтиярова Т.Н., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 2. С. 250–252.*
62. *Тананаев И.Г. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 1. С. 20–22.*
63. *Пицаев А.К., Шилов В.П. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1978. № 9, С. 2136–2139.*
64. *Rabideau S.W. // J. Am. Chem. Soc. 1953. Vol. 75, N 4. P. 798–801.*
65. *Rabideau S.W., Cowan H.D. // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77, N 23. P. 6145–6148.*
66. *Артюхин П.И., Медведевский В.И., Гельман А.Д. // ЖНХ. 1959. Т. 4, № 6. С. 1324–1331.*

67. *Егоров Г.Ф., Медведевский В.А., Тхоржницкий Г.П.* // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 3. С. 369.
68. *Toth L.M., Bell J.T., Friedman H.A.* // Radiochim. Acta. 1990. Vol. 49, N 4. P. 193–199.
69. *Тхоржницкий Г.П., Медведевский В.И., Егоров Г.Ф.* // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 3. С. 376.
70. *Rabideau S.W., Kline R.J.* // J. Phys. Chem. 1958. Vol. 62, N 5. P. 617.
71. *Stoyer N.J., Hoffman D.C., Silva R.J.* // Radiochim. Acta. 2000. Vol. 88, N 5. P. 279.
72. *Куляко Ю.М., Перевалов С.А., Трофимов Т.И., Маликов Д.А., Винокуров С.Е., Самсонов М.Д., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 4. С. 323–326.
73. *Connick R.E.* // J. Am. Chem. Soc. 1949. Vol. 71, N 5. P. 1528–1533.
74. *Rabideau S.W.* // J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79, N 24. P. 6350–6353.
75. *Никитенко С.И.* // Радиохимия. 1988. Т. 30, № 4. С. 448–452.
76. *Мусеев И.В., Куперман А.Я., Бородин Н.Н.* // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 3. С. 419–425.
77. *Мусеев И.В., Куперман А.Я., Бородин Н.Н., Галкина В.Н., Винокуров В.А.* // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 1. С. 77–88.
78. *Юсов А.Б., Шилов В.П., Федосеев А.М., Астафурова Л.Н.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 1. С. 15–19.
79. *Ермолаев Н.П., Крот Н.Н., Гельман А.Д.* // Радиохимия. 1967. Т. 9, № 2. С. 171–178.
80. *Ghosh-Mazumdar A.S., Khandelwal S.C., Natarajan P.R.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30, N 12. P. 3295–3304.
81. *Гоголев А.В., Бессонов А.А., Шилов В.П., Юсов А.Б., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 2. С. 115–120.
82. *Бессонов А.А., Гоголев А.В., Шилов В.П., Болтоева М.Ю., Ананьев А.В.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 5. С. 402–406.
83. *Шилов В.П., Гоголев А.В., Бессонов А.А., Ананьев А.В., Болтоева М.Ю.* // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 1. С. 32–35.
84. *Бессонов А.А., Гоголев А.В., Шилов В.П., Ананьев А.В., Федосеев А.М.* // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 3. С. 206–213.
85. *Асланишвили Н.А., Крот Н.Н.* // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 5. С. 656–660.
86. *Никитенко С.И., Крот Н.Н.* // Докл. АН СССР. 1989. Т. 309, № 4. С. 888–891.
87. *Никитенко С.И., Гарнов А.Ю., Булыгина С.Н.* // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 5. С. 61–67.
88. *Никитенко С.И., Гарнов А.Ю., Анисимова М.В.* // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 6. С. 39–44.
89. *Шилов В.П.* // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 4. С. 330–332.
90. *Никонов М.В., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 1. С. 21–25.
91. *Пикаев А.К., Шилов В.П., Спицын В.И.* // Докл. АН СССР. 1977. Т. 232, № 2. С. 387–390.
92. *Gordon S., Mulac W.A., Schmidt K.H., Sjoblom R.K., Sullivan J.C.* // Inorg. Chem. 1978. Vol. 17, N 2. P. 294–296.
93. *Лебедев И.А., Милукова М.С., Френкель В.Я., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 4. С. 652–658.
94. *Френкель В.Я., Лебедев И.А., Хижняк П.Л., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 5. С. 405–407.
95. *Френкель В.Я., Хижняк П.Л., Лебедев И.А., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 5. С. 576–581.
96. *Шилов В.П., Юсов А.Б.* // Радиохимия. 1993. Т. 35, № 5. С. 61–67.
97. *Coleman J.S.* // Inorg. Chem. 1963. Vol. 2, N 1. P. 53–57.
98. *Френкель В.Я., Лебедев И.А., Тихонов М.Ф., Куляко Ю.М., Трофимов Т.И.* // Радиохимия. 1981. Т. 23, № 6. С. 844–848.
99. *Френкель В.Я., Лебедев И.А., Куляко Ю.М., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 1979. Т. 21, № 6. С. 836–839.
100. *Ерин Е.А., Копытов В.В., Васильев В.Я., Рыков А.Г.* // Радиохимия. 1983. Т. 25, № 1. С. 51.
101. *Ерин Е.А., Баранов А.А., Волков А.Ю., Чистяков В.М.* // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 4. С. 323.
102. *Тимофеев Г.А., Ерин Е.А., Чистяков В.М.* // Радиохимия. 1997. Т. 39, № 5. С. 442–444.
103. *Федосеев А.М., Шилов В.П., Николаевский В.Б.* // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 4. С. 302.
104. *Ананьев А.В., Шилов В.П.* // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 1. С. 125.
105. *Ананьев А.В., Шилов В.П.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. № 9. С. 2137.
106. *Николаевский В.Б., Шилов В.П., Крот Н.Н., Перетрухин В.Ф.* // Радиохимия. 1975. Т. 17, № 3. С. 431–432.

ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ РАСТВОРЕНИЯ УРАН-БЕРИЛЛИЕВОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2022 г. Л. В. Арсеенков^а, А. М. Сафиуллина^{а,*}, В. И. Волк^а,
К. Н. Двоеглазов^а, Д. В. Зверев^а, М. В. Логунов^{а,б}, В. С. Ермолин^б

^а *Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а*

^б *ПО «Маяк», 456784, Озерск Челябинской обл., ул. Ленина, д. 31
e-mail: amsafulina@bochvar.ru

Поступила в редакцию 29.06.2021, после доработки 15.12.2021, принята к публикации 22.12.2021

Представлены результаты экспериментов по отработке режимов растворения уран-бериллиевого ядерного топлива, полученные на укрупненной партии необлученных твэлов. Подтверждена целесообразность двухстадийного режима растворения топлива, позволяющего сократить общее время проведения процесса и снизить скорость газовыделения. Определен состав образующейся газовой фазы. Оценена масса нерастворенного твердого остатка. Результаты работы были использованы при подготовке технологических регламентов на переработку уран-бериллиевого ОЯТ на заводе РТ-1 ПО «Маяк».

Ключевые слова: ядерное топливо, уран, бериллий, тепловыделяющие элементы, азотная кислота, растворение, газы реакции, переработка ОЯТ

DOI: 10.31857/S0033831122030091, **EDN:** FQHUTI

ВВЕДЕНИЕ

К настоящему времени в ряде стран мира хорошо освоена промышленная переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) на основе диоксида урана [1]. Альтернативой переработке является прямое захоронение отработавшего топлива, однако ни в одной стране мира такой подход на практике еще не реализован. Поэтому неперерабатываемое ОЯТ складывается и находится на хранении в течение десятилетий [2–4].

Следует отметить, что нетипичные виды ОЯТ, как правило, значительно сложнее вовлечь в переработку из-за конструктивных особенностей топливных сборок, а также из-за состава топливной композиции, требующих, как минимум, адаптации штатной технологии переработки оксидного ОЯТ, а зачастую принятия специальных технологических решений. К числу таких видов ОЯТ можно отнести изделия для судовых ядерных энергетических установок с уран-бериллиевой топливной композицией. В статье [5] показана принципиальная возможность использования штатной технологии

завода РТ-1 для переработки данного типа ОЯТ. При этом следует учитывать, что в твэлах данной категории кроме уран-бериллиевого стержня присутствует тонкий контактный слой из сплава свинец–висмут между стержнем и стальной оболочкой для улучшения теплопередачи.

Целью исследования была отработка в лабораторных условиях оптимальных для заводской технологии режимов растворения уран-бериллиевого топлива на повышенных количествах этого материала со свинцово-висмутовым подслоем.

В работе использовали образцы необлученных уран-бериллиевых твэлов с контактным слоем из эвтектики Рb–Bi.

В предварительных опытах было установлено [5], что вначале растворение уран-бериллиевой топливной композиции в кипящей концентрированной азотной кислоте проходит достаточно быстро, а затем замедляется и длится до нескольких суток. Введение в состав реагента-растворителя фторид-иона существенно повышает скорость реакции.

Таблица 1. Характеристики компонентов ЯТ

Состав сердечника	Материал контактного слоя	Массовые доли компонентов ЯТ, %		
		U	Be	Pb-Bi
UBe ₁₃ + Be	Эвтектика Pb + Bi	7.5–11.8	67.9–69.0	20.4–24.0

Для сокращения продолжительности стадии предложен двухстадийный метод растворения каждой загруженной порции ядерного топлива (далее – ЯТ). На первом этапе проводится растворение около 90% ЯТ (далее – стадия основного растворения), а на втором остаток дорастворяется в свежей порции реагента-растворителя (стадия контрольного растворения).

Настоящая работа посвящена подтверждению возможности растворения уран-бериллиевого топлива в соответствии с ранее установленными режимами на макроколичествах исходного материала.

В качестве исходных материалов в экспериментах использовали 6 отрезков необлученных твэлов массой около 1 кг в оболочках из нержавеющей стали ЭИ-211. Сердечник представлял собой интерметаллид UBe₁₃ в бериллиевой матрице. Подслой между сердечником и оболочкой был выполнен из свинцово-висмутовой эвтектики. Более подробная информация по сердечнику и материалу подслоя (далее вместе – компоненты ЯТ) приведена в табл. 1.



Рис. 1. Отрезанный кусок твэла, вид с торца. Для растворения использовали 10 моль/л раствор HNO₃, содержащий 0.05 моль/л NaF и 0.1 моль/л Al(NO₃)₃. Объем реагента-растворителя выбирали из условия неперевышения растворимости нитрата бериллия для данной системы, равной, как было предварительно установлено, 30 г/л по бериллию.

Для проведения экспериментов образцы были фрагментированы на более мелкие кусочки длиной 25–35 мм. Внешний вид одного из фрагментов представлен на рис. 1.

Растворение проводили в аппарате из нержавеющей стали X18H10T с дефлегматором (рис. 2).

Ход реакции контролировали по скорости газовыделения. Состав выделяемых газов определяли по методике, описанной в работах [6–8].

Аналитическое сопровождение работ выполняли на оптико-эмиссионном ICP спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Prodigy.

Концентрацию азотной кислоты в водных растворах определяли потенциометрическим титрованием с использованием автоматического титратора T50 Mettler Toledo.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В первом эксперименте (опыт I) имитировали стадию основного растворения. В корзину аппарата

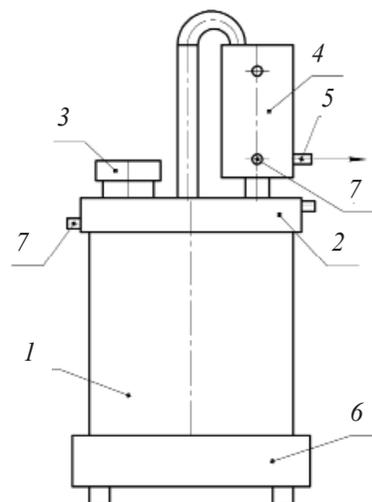


Рис. 2. Аппарат для растворения. 1 – корпус аппарата объемом 6.6 л, 2 – охлаждаемая пеногасящая рубашка, 3 – загрузочный люк, 4 – многотрубный дефлегматор, 5 – вывод газов реакции, 6 – электроплитка, 7 – патрубок ввода охлаждающей воды.

Таблица 2. Состав раствора, полученного на стадии основного растворения (далее – раствор В)

Компоненты ЯТ, г/л				HNO ₃ , моль/л
U	Be	Bi	Pb	
4.5	24.5	5.2	4.6	3.1

Таблица 4. Состав раствора от основного растворения, полученного с использованием раствора В

Компоненты ЯТ, г/л				HNO ₃ , моль/л
U	Be	Bi	Pb	
3.8	21.2	5.3	3.8	3.9

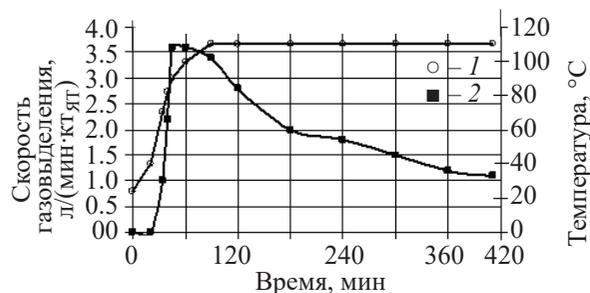
загружали 24 фрагмента твэлов общей массой 263 г и 4 л раствора 10 моль/л HNO₃ + 0.05 моль/л NaF + 0.1 моль/л Al(NO₃)₃ (далее – раствор А). По изменениям температуры раствора и скорости выделения газов при реакции оценивали ход процесса, который демонстрируется на рис. 3.

Как видно, максимальная скорость газовой выделения достигала 3.7 л/мин·кг на килограмм компонентов ЯТ. Продолжительность этого этапа растворения составила 6.5 ч, после его завершения раствор выдали из аппарата. Полнота растворения сердечника составила 79.1%.

Для проведения второго этапа растворения (контрольного растворения) использовали 5 л свежего раствора А. Продолжительность стадии составила 3 ч, интенсивность газовой выделения в ходе опыта показана на рис. 4.

Как видно из графических зависимостей, представленных на рис. 3 и 4, интенсивное растворение начинается при температуре выше 30°C.

В табл. 2 и 3 приведены составы полученных растворов.

**Рис. 3.** Изменение температуры (1) и скорости выделения газов (2) в процессе первой стадии растворения твэлов.**Таблица 3.** Состав раствора, полученного на стадии контрольного растворения (далее – раствор В)

Компоненты ЯТ, г/л				HNO ₃ , моль/л
U	Be	Bi	Pb	
0.6	3.2	0.51	0.32	9.1

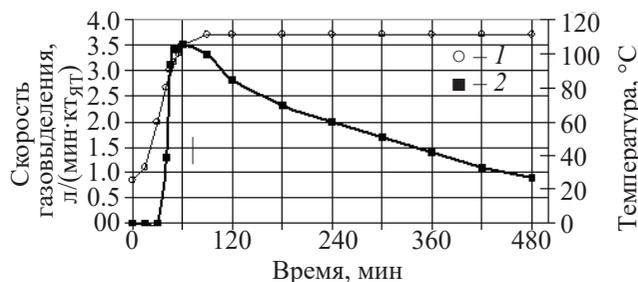
Таблица 5. Состав раствора от контрольного растворения без алюминия (далее – раствор БФ)

Компоненты ЯТ, г/л				HNO ₃ , моль/л
U	Be	Bi	Pb	
0.4	2.4	0.002	0.001	9.3

Степень растворения сердечника по результатам двух этапов растворения достигла 98.3%.

По полученным составам растворов оценен расход азотной кислоты на процесс растворения. На стадии основного растворения он составил 178 моль на 1 кг компонентов ЯТ, в то время как на стадии контрольного растворения – 192 моль HNO₃ на 1 кг. С учетом того, что в молярном количестве бериллий составляет около 97% от компонентов ЯТ и определяет фактически все химические процессы, то целесообразно и расход кислоты отнести к его количеству. Соответственно на первой стадии на растворение одного моль бериллия расходуется 2.54 моль HNO₃, а на второй – 2.50 моль.

На следующем этапе (опыт II) растворение новой порции кусков твэлов проводили уже в растворе, полученном на операции контрольного растворения первого эксперимента. В аппарат было загружено 22 фрагмента твэлов массой 226 г и 5 л раствора В. Продолжительность стадии основного растворения увеличили до 8 ч. Ход процесса (по газовой выделению) отображен на рис. 5. По завершении этапа раствор выдали из аппарата.

**Рис. 4.** Изменение температуры (1) и скорости выделения газов (2) в процессе второго этапа – контрольного растворения.

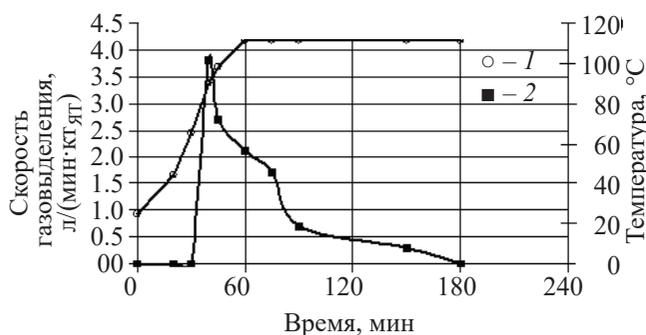


Рис. 5. Изменение температуры (1) и скорости выделения газов (2) в процессе растворения новой партии ТВЭЛов в растворе В.

Для проведения контрольного растворения в аппарат с оставшимся в нем материалом было залито 5 л свежего раствора, содержащего 10 моль/л HNO_3 и 0.05 моль/л NaF (далее – раствор АФ). Ход протекания стадии по скорости газовыделения отоброжен на рис. 6.

Как видно из рис. 6, контрольное растворение без алюминия заняло менее 2 ч. Максимальное значение скорости газовыделения повысилось на 20%. Из представленных в табл. 4 и 5 составов растворов следует, что за 8 ч первой стадии и 2 ч второй в раствор перешло 91.3 и 8.7% сердечника соответственно.

На основании приведенных данных можно оценить расходные коэффициенты азотной кислоты. На стадии основного растворения израсходовалось 176 моль кислоты на 1 кг компонентов ЯТ, или 2.60 моль/моль Ве; на стадии контрольного растворения – 2.62 моль/моль Ве.

По результатам опытов I и II было установлено, что масса нерастворенного остатка составляет ~1.5 г/кг сердечника, или 0.15%. Содержание урана и бериллия в этом остатке 0.01 и 0.04% от их количества в топливной композиции соответственно.

Заключительный эксперимент (опыт III) провели с целью определения возможности использования на стадии основного растворения реагента-растворителя, полученного в результате контрольного растворения предыдущей партии топлива. В этом опыте также следовало убедиться в отсутствии избыточно штурмового развития реакции растворения компонентов ЯТ в

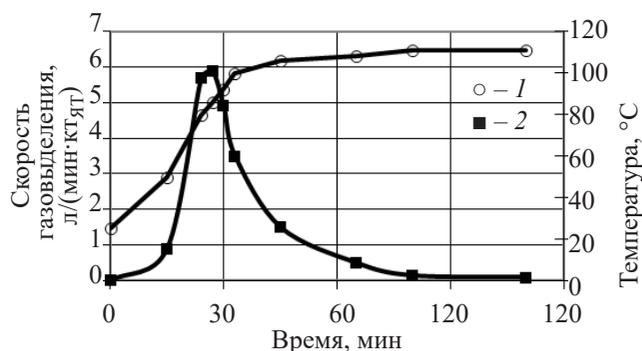


Рис. 6. Изменение температуры (1) и скорости выделения газов (2) в процессе контрольного растворения в растворе АФ.

азотнотриоксидном растворе, не содержащем алюминия.

Для этого в качестве исходного был использован раствор БФ объемом 5 л. В аппарат для растворения были загружены 273 г фрагментов ТВЭЛов, содержавших около 190 г сердечника. Заданное время растворения – 8 ч. Протекание процесса отоброжено на рис. 7.

Состав полученного раствора приведен в табл. 6.

Максимальная скорость газовыделения составила около 4 л/мин на килограмм компонентов ЯТ. Расход азотной кислоты – 173 моль/кг компонентов ЯТ, или 247 моль HNO_3 на моль бериллия.

Контрольное растворение в данном опыте не проводили по техническим причинам.

После удаления раствора из аппарата извлекали и корзину с оболочками и фрагментами сердечника. Общая масса нерастворенных компонентов сердечника составила 19.2 г; следовательно, в раствор перешло около 90% материала сердечника.

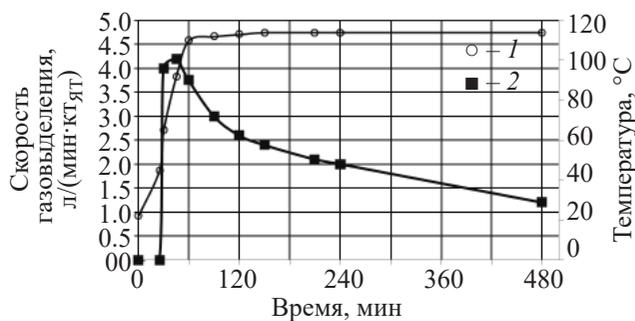


Рис. 7. Изменение температуры (1) и скорости выделения газов (2) в процессе растворения новой партии ТВЭЛов в растворе без алюминия.

Таблица 6. Состав раствора, полученного при проведении основного растворения с использованием раствора БФ

Компоненты ЯТ, г/л				HNO ₃ , моль/л
U	Be	Bi	Pb	
4.0	24.5	5.2	3.8	3.2

Усредненный по результатам трех опытов объем газов, выделяющихся при растворении, составил 1050 ± 100 л/кг компонентов ЯТ.

Максимальная зафиксированная скорость газовыделения составила 6 л/(мин·кг_{сердечника}), или примерно 0.87 л/(мин·кг_U), что свидетельствует о фактическом отсутствии ограничений на загрузку аппарата-растворителя уран-бериллиевым топливом со стороны газоочистного оборудования завода РТ-1.

В отдельном эксперименте по растворению фрагментов твэлов массой 52 г определяли состав выделяющейся газовой фазы. Отбор проб производили после трехкратного обмена анализируемой газовой фазы в газовой пипетке. Установлено, что в ее состав входят продукты восстановления азотной кислоты: NO₂, NO, N₂O. Содержание NO₂ от начала к концу процесса уменьшается с 25 до 5 об%, NO – увеличивается с 65 до 85%, а концентрация N₂O постоянна и составляет $2 \pm 0.5\%$. В состав газов входит также водород с концентрацией $4 \pm 1\%$. Согласно принятым на заводе РТ-1 нормам, газовая фаза с таким содержанием этого горючего газа в целях обеспечения взрывопожаробезопасности должна быть разбавлена в 10 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Отработан двухстадийный режим растворения уран-бериллиевого ядерного топлива, при котором основное растворение загруженной в аппарат партии твэлов в концентрированной азотной кислоте с добавкой 0.05 моль/л F⁻ длится около 8 ч (1-я стадия), за которые в раствор переходит от 80 до 90% топливной композиции. Контрольное растворение остатка топлива (2-я стадия) проводят в полном объеме свежей порции такого же раствора за 2.5 ч. Получаемый на контрольном растворении

раствор используют в качестве исходного на очередной операции основного растворения новой загрузки топлива.

Двухстадийный режим растворения позволяеткратно сократить суммарное время растворения компонентов ЯТ исследованного типа.

В зависимости от возможностей используемой аппаратуры двухстадийный режим растворения может использоваться в двух вариантах.

(а) Если удаление стальных оболочек необходимо проводить после каждого полного растворения ОЯТ, то после проведения основного растворения получаемый раствор направляют на подготовку к экстракционной очистке, а раствор от контрольного растворения остатка ОЯТ перемещают в отдельную емкость. После удаления оболочек и загрузки новой порции кусков твэлов этот раствор возвращают в аппарат-растворитель.

(б) При возможности выгрузки оболочек, накопленных за несколько операций растворения, общий процесс упрощается и сокращается во времени. В этом случае после проведения основного растворения и выдачи полученного раствора из аппарата-растворителя в него загружают следующую порцию ОЯТ и вводят свежий реагент-растворитель в объеме, необходимом для контрольного растворения остатка предыдущей порции ОЯТ и основного растворения свежей порции топлива с получением раствора заданного состава. Далее циклы повторяют с совмещением в одной операции и основного растворения материала новой загрузки, и дорастворения остатка предыдущей до накопления допустимого количества оболочек. После их удаления все повторяется.

При использовании азотнофторидноокислого раствора активное растворение компонентов ЯТ начинается при температуре около $50 \pm 10^\circ\text{C}$.

Масса недорастворившегося топлива составила 0.15%, что не превышает нормы, принятые на заводе РТ-1.

При растворении уран-бериллиевого топлива выделяется около 1050 л газов на килограмм компонентов ЯТ. Таким образом, максимальная масса загрузки аппарата-растворителя определяется в первую очередь ограничениями по ядерной безопасности, а не возможностями системы газоочистки по поддержанию разрежения в системе.

Выделяющаяся газовая фаза состоит из оксидов азота и водорода. Последнего около 4%. Согласно нормам, принятым на заводе РТ-1, газовая фаза, содержащая такое количество этого газа, в целях обеспечения взрывопожаробезопасности должна быть разбавлена воздухом в 10 раз.

Результаты исследования были использованы для подготовки технологических регламентов для реализации переработки уран-бериллиевого ОЯТ на ПО «Маяк» [9]. Состоявшаяся промышленная переработка в соответствии с разработанными режимами подтвердила их обоснованность.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shadrin A.Yu., Dvoeglazov K.N., Mochalov Yu.S., Vidanov V.V., Kashcheev V.A., Terentiev A.G., Gerasimenko M.N., Cheshuyakov S.A.* // IOP Conf. Ser.: J. Phys.: Conf. Ser. 2020. Vol. 1465. Article 012021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1475/1/012021>
2. *Наумов В.А., Гусак С.А.* // Вестн. МГТУ. 2009. Т. 12, №. 4. С. 724–730.
3. *Мельников Н.Н., Конухин В.П., Наумов В.А., Амосов В.П., Гусак С.А., Наумов А.В., Каток Ю.Р., Смирнов Ю.Г., Орлов А.О., Рыбин Ю.Ю.* // Вестник МГТУ. 2006. Т. 9, № 3. С. 408–417.
4. *Мельников Н.Н., Конухин В.П., Гусак С.А., Амосов П.В., Наумов В.А., Наумов А.В., Орлов А.О., Смирнов Ю.Г., Климин С.Г.* Научные основы создания подземных комплексов для размещения атомных станций малой мощности в условиях Арктики. Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2020. 304 с.
5. *Ненарокомов Э.А., Певцов С.В., Ватулин А.В., Морозов А.В.* // Атом. энергия. 1997. Т. 83, вып. 6. С. 452–455.
6. *Арсеенков Л.В., Сафиуллина А.М., Белов А.В.* // Радиохимия. 2021. Т. 63, №. 6. С. 503–509.
7. *Ananiev A.V., Broudic J.-C., Brossard Ph.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2003. Vol. 45, N 3. P. 197–203. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00130-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00130-9)
8. *Ananiev A.V., Broudic J.-C., Brossard Ph.* // Appl. Catal. B: Environmental. 2003. V. 45(3). P. 189–196. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00236-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00236-9)
9. *Ермолин В.С., Лукин С.А., Бугров К.В., Баринов А.Г., Черусов А.В., Шагин В.М., Негруца В.В., Ворошилов Ю.А., Машкин А.Н., Логунов М.В., Белинский Л.Л.* // Атомная энергия. 2021. Т. 131, № 6. С. 327–339.

ПРОРАБОТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТВОРОВ УРАН-БЕРИЛЛИЕВОГО ТОПЛИВА

© 2022 г. В. И. Волк^а, Л. В. Арсеенков^а, А. М. Сафиуллина^{а,*},
К. Н. Двоглазов^а, Д. В. Зверев^а, М. В. Логунов^{а,б}, В. С. Ермолин^б

^а *Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а*

^б *ПО «Маяк», 456784, Озерск Челябинской обл., ул. Ленина, д. 31*

**e-mail: amsafulina@bochvar.ru*

Поступила в редакцию 29.06.2021, после доработки 06.12.2021, принята к публикации 07.12.2021

Представлены результаты экспериментов по проверке режимов экстракционного извлечения урана из растворов уран-бериллиевого ядерного топлива. Показано, что степень извлечения урана при экстракции раствором 10 об% ТБФ в РЭД-3 из азотнокислого раствора этого топлива составляет 98.7%. Выход урана в реэкстракт составляет 97.9%. Более 99.99% бериллия переходит в рафинат экстракционной переработки, направляемый далее на остекловывание. Результаты работы были использованы при подготовке технологических регламентов на переработку уран-бериллиевого ОЯТ на заводе РТ-1 ПО «Маяк». Промышленная переработка этого топлива подтвердила определенные в этой работе показатели.

Ключевые слова: ядерное топливо, уран, бериллий, тепловыделяющие элементы, азотная кислота, экстракция, трибутилфосфат (ТБФ), рафинат, реэкстракт, селективность, переработка ОЯТ.

DOI: 10.31857/S0033831122030108, **EDN:** FQJNJI

ВВЕДЕНИЕ

Одной из текущих задач завода РТ-1 в настоящее время стала переработка отработавшего топлива мелкосерийных реакторов. Показательным примером являются установки типа ВТ с топливной композицией из уран-бериллиевого сплава.

Технология завода РТ-1 включает стадии растворения топлива и экстракционной переработки (вариант пурекс-процесса) полученных растворов. Перед поступлением на завод нового материала необходимо экспериментально подтвердить возможность его переработки по указанной технологии.

В сообщении [1] описана проверка режимов операции растворения на укрупненных партиях уран-бериллиевого топлива. Следующим этапом исследовательской работы являлась стендовая проверка возможности экстракционной очистки урана от бериллия. Целесообразность такой проверки об-

условливалась тем особым, по сравнению с иными видами ОЯТ, обстоятельством, что молярная концентрация балластного материала – бериллия – в растворе данного топлива почти в 150 раз превосходит аналогичный показатель для урана. Кроме того, некоторые эффекты, например, вызванные внутриаппаратным рефлексированием одного из компонентов, могли быть зафиксированы только при переработке укрупненной партии. Негативное влияние макроконцентрации бериллия на очистку урана от продуктов деления не прогнозировалось, в связи с чем проводить испытания на растворах облученного уран-бериллиевого топлива было нецелесообразно. Таким образом, раствор, полученный при выполнении экспериментов, результаты которых приведены в сообщении [1], являлся вполне пригодным для отработки на нем технологии экстракционной переработки растворов уран-берил-

ПРОРАБОТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ТЕХНОЛОГИИ

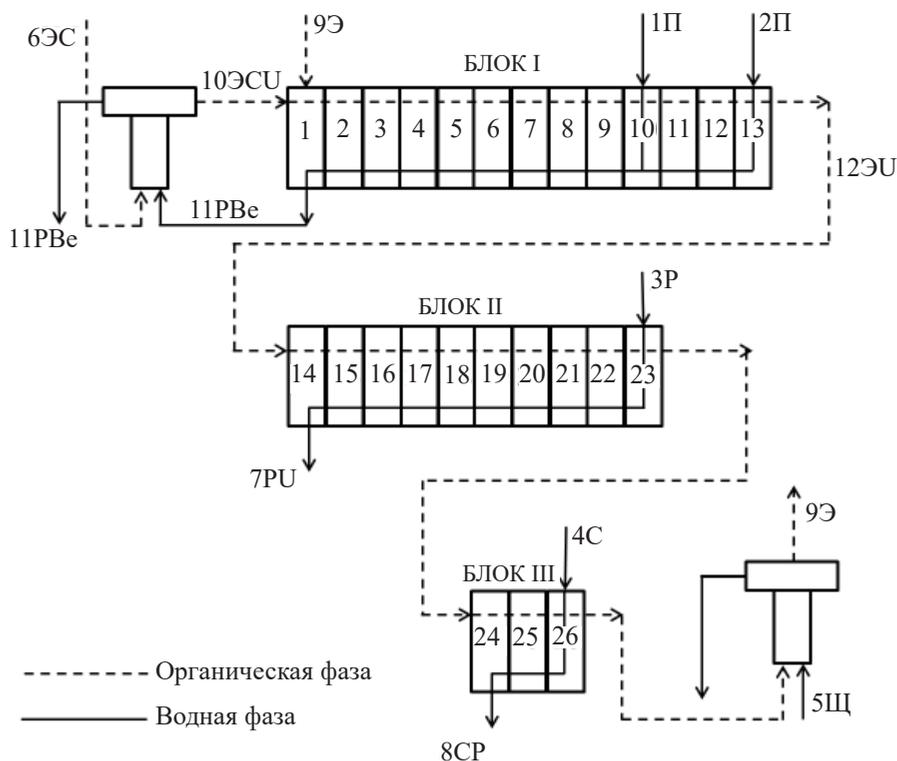


Рис. 1 Схема экстракционно-сепарационной установки.

лиевого топлива. Результаты стендовой проверки приведены в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Стендовый эксперимент по проверке эффективности экстракционного извлечения урана и его очистки от бериллия, свинца, висмута и продуктов коррозии (на примере железа) провели с использованием в качестве исходного продукта осветленного раствора необлученного уран-бериллиевого топлива объемом ~13.5 л. Состав исходного водного раствора приведен в табл. 1.

В качестве экстрагента применяли раствор 10 об% ТБФ в углеводородном разбавителе РЭД-3 (смесь нормальных углеводородов ряда жидких парафинов, аналогичная используемым на заводе РТ-1 разбавителям). При этом соотношение пото-

ков исходного раствора и экстрагента обеспечивало насыщение экстрагента ураном не более 50% от его теоретической емкости. Аналогичная мера применяется и в действующем производстве из соображений обеспечения ядерной безопасности при переработке растворов обогащенного урана (уран в уран-бериллиевом топливе обогащен до 90% по изотопу ^{235}U). Эксперимент выполняли на стендовой базе ВНИИНМ.

Процесс переработки растворов уран-бериллиевого топлива на экстракционном стенде включал следующие стадии:

– экстракцию урана из исходного раствора экстрагентом вышеуказанного состава при соотношении объемов органического (О) и водного (В) растворов $\text{O} : \text{B} = 1 : 3$ на 10 экстракционных ступенях блока I;

Таблица 1. Состав исходного уран-бериллиевого раствора

HNO_3 , моль/л	Концентрации катионов металлов, г/л							
	U	Be	Pb	Bi	Al	Fe	Cr	Ni
2.90	4.22	23.60	5.58	4.14	2.82	1.24	0.34	0.27

Таблица 2. Расходы и составы потоков экстракционной установки

Шифр потока	Название	Расход, мл/ч	HNO ₃ , моль/л	Содержание, г/л					
				U	Be	Pb	Bi	Al	Fe
1П	Поток питания	2100		по таблице 1					
2П	Промывной раствор	70	4.0	–	–	–	–	–	–
3Р	Реэкстрагент	280	0.1	–	–	–	–	–	–
4С	Содовый раствор	70	–	–	–	–	–	–	–
5Щ	Щелочной раствор	18	–	–	–	–	–	–	–
6ЭС	Экстрагент для сепаратора	72	–	–	–	–	–	–	–
7РУ	Реэкстракт U	280	0.6	31	3×10^{-3}	2×10^{-3}	$\leq 0.1 \times 10^{-3}$	0.5×10^{-3}	1×10^{-3}
8СР	Содовый регенерат	70	–	0.16	0.3×10^{-3}	$\leq 0.1 \times 10^{-3}$	$\leq 0.1 \times 10^{-3}$	$\leq 0.1 \times 10^{-3}$	0.6×10^{-3}
9Э	Экстрагент	628	–	–	–	–	–	–	–
10ЭСU	Экстрагент из сепаратора	72	0.3	$\leq 1 \times 10^{-3}$	0.4×10^{-3}	$\leq 0.1 \times 10^{-3}$	6×10^{-3}	1×10^{-3}	17×10^{-3}
11РВе	Рафинат	2170	3.2	$\leq 0.1 \times 10^{-3}$	23.31	4.04	4.81	2.91	1.11
12ЭU	Экстракт U	700	0.2	12.5	1×10^{-3}	$\leq 0.5 \times 10^{-3}$	$\leq 0.5 \times 10^{-3}$	$\leq 0.5 \times 10^{-3}$	0.6×10^{-3}

– промывку экстракта урана раствором 4 моль/л HNO₃ при O : B = 10 : 1 на 3 экстракционных ступенях блока I;

– контрольное доизвлечение урана из рафината отдельным потоком экстрагента в массообменном сепараторе при O : B = 1 : 30;

– реэкстракцию урана разбавленной кислотой при O : B = 2.5 : 1 на 10 экстракционных ступенях блока II;

– карбонатно-щелочную регенерацию отработанного экстрагента, выполняемую последовательно на 3 экстракционных ступенях при O : B = 10 : 1 (карбонатная обработка) блока III и в массообменном сепараторе при O : B = 40 : 1 (щелочная обработка).

Схема экстракционно-сепарационной установки приведена на рис. 1, расходы и составы потоков – в табл. 2.

В качестве экстракционного оборудования установки использовали лабораторные центробежные экстракторы типа ЭЦР-33 и ЭЦР-33ф. Для дозирования водных и органических растворов применяли перистальтические насосы MasterFlex.

Расчетное время выхода экстракционного блока на стационарный режим (пятикратный обмен рас-

творов в блоке) составляло 1–1.2 ч на этапе экстракции и промывки и около 35 мин – в операции реэкстракции.

Как было указано выше, стенд помимо экстракционных блоков включал сепараторы – массообменные аппараты, устройство и описание работы которых изложены в работах [2, 3]. Сепараторы применяли для тонкой очистки выходных продуктов от следов противоположной фазы (водной фазы от органической и наоборот). Сепараторы не используются в действующей технологии, но они были включены в технологическую схему стенда для проверки их работы. Присутствие этих аппаратов в схеме стенда не влияло на параметры экстракционной переработки растворов.

Аналитический контроль по распределению металлов в фазах выполняли на оптико-эмиссион-

Таблица 3. Распределение примесей в водной фазе по ступеням промывки

Номер ступени	Концентрации ионов металлов, мг/л				
	Be	Pb	Bi	Al	Fe
11	6.2	3.4	158	1.2	30
12	5.3	2.6	28	1.0	6.5
13	4.5	2.3	2.5	0.9	–

Таблица 4. Распределение (выход) урана и бериллия из исходного уран-бериллиевого раствора в конечные водные продукты экстракционного процесса

Продукт	Массовые доли компонентов, %	
	Уран	Бериллий
Рафинат	0.02	99.99
Экстракт	~98.7	1.4×10^{-2}
Содовый регенерат	~0.13	4.2×10^{-5}

ном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Prodigy.

Концентрацию азотной кислоты в водных растворах определяли потенциометрическим титрованием с использованием автоматического титратора T50 Mettler Toledo.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Стеновая проверка прошла без технологических нарушений. Суммарное время работы установки после запуска составило 6.1 ч, в том числе 5 ч в стационарном режиме переработки.

На рис. 2 показано распределение урана по водной фазе ступеней блока I. Очевидно, что практически полное извлечение урана происходит на двух ступенях зоны экстракции.

В табл. 2 представлены аналитические данные о содержании урана и примесных металлов в промежуточных и выходных продуктах стенда. Видно, что извлечение урана из раствора уран-бериллиевого топлива в экстракт в блоке I составило 98.7%. Кратность концентрирования урана в целом по схеме составила 7.3.

В табл. 3 показан концентрационный профиль примесных металлов в водной фазе промывной зоны. Данные свидетельствуют о некоторой соэкстракции висмута и железа, а также высокой эффективности промывки экстракта урана.

В табл. 4 представлены результаты балансовых расчетов распределения урана и бериллия по конечным водным продуктам экстракционной схемы, которые показывают, что 99.99% бериллия, посту-

Таблица 5. Коэффициент очистки урана от примесных элементов при экстракционной переработке раствора необлученного уран-бериллиевого топлива

Элемент	Be	Pb	Bi	Al	Fe
Коэффициент очистки урана	5.8×10^4	2.1×10^4	3.1×10^5	4.2×10^4	9.2×10^3

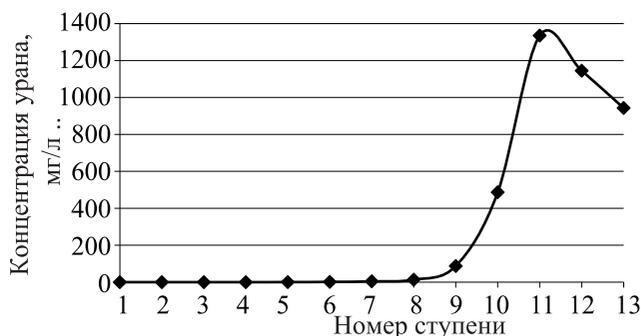


Рис. 2. Распределение урана по водной фазе ступеней блока экстракции и промывки экстракта урана

пающего на экстракционную переработку, будет попадать в рафинат первого экстракционного цикла.

Итоговые значения коэффициентов очистки урана от примесных металлов, достигнутые в экстракционном эксперименте с раствором уран-бериллиевого топлива, приведены в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

(1) Степень извлечения урана раствором 10 об% ТБФ в РЭД-3 из азотнокислого раствора уран-бериллиевого топлива, содержащего ~4.2 г/л U, 23.6 г/л Be и ~3 моль/л HNO₃, на 10 ступенях экстракции в режиме 3-кратного концентрирования (O : B = 1 : 3) составляет 99.99%. При этом концентрация урана в рафинате экстракционного блока (≤ 100 мкг/л) более чем на порядок ниже регламентных норм на его содержание в жидких высокоактивных отходах первого экстракционного цикла от переработки высокообогащенного топлива.

(2) Выход урана при реэкстракции на 10 ступенях при O : B = 2.5 : 1 в конечный реэкстракт составляет 97.9% (к исходному).

(3) Коэффициенты очистки урана от бериллия, свинца и висмута на головном экстракционном цикле переработки могут достигать 5.8×10^4 , 2×10^4 и 3×10^5 соответственно.

(4) Более 99.99% бериллия, поступающего на экстракционную переработку с раствором уран-бериллиевого топлива, будет попадать в рафинат и далее в составе жидких высокоактивных отходов направляться на остекловывание.

(5) Содовые регенераты от операции регенерации оборотного экстрагента при переработке уран-бериллиевого топлива с точки зрения содержания бериллия (менее 1 мг/л) практически не отличаются от аналогичных растворов, образующихся при переработке штатного оксидного топлива, и могут быть утилизированы по стандартным технологиям предприятия.

(6) Для повышения выхода урана в конечный продукт экстракционного цикла (реэктракт) и создания дополнительного запаса стабильности концентрирования целесообразно увеличить число ступеней в зоне реэктракции и/или организовать проведение реэктракции урана при повышенной температуре.

Результаты исследования были использованы при подготовке технологических регламентов на переработку облученного уран-бериллиевого ядерного топлива на ПО «Маяк». Состоявшаяся про-

мышленная переработка этого топлива подтвердила определенные в этой работе показатели.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Арсеенков Л.В., Сафиулина А.М., Волк В.И., Двоеглазов К.Н., Зверев Д.В., Логунов М.В., Ермолин В.С. // Радиохимия. 2022. Т. 64, № 3. С. 270–275.
2. Волк В.И., Веселов С.Н., Жеребцов А.А. Зверев Д.В. // Радиохимия. 2010. Т. 52. № 5. С. 425–427 (Volk V.I., Veselov S.N., Zherebtsov A.A. Zverev D.V. // Radiochemistry. 2010. Vol. 52. P. 502–505. <https://doi.org/10.1134/S1066362210050103>)
3. Волк В.И., Веселов С.Н., Жеребцов А.А. Рубисов Н.В. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 5. С. 428–432 (Volk V.I., Veselov S.N., Zherebtsov A.A. Rubisov N.V. // Radiochemistry. 2010. Vol. 52. P. 506–511. <https://doi.org/10.1134/S1066362210050115>)

РАДИОНУКЛИДЫ ДЛЯ β -ВОЛЬТАИЧЕСКИХ АТОМНЫХ БАТАРЕЙ (МИНИАТЮРНЫХ, ЭНЕРГОЕМКИХ, С МНОГОЛЕТНИМ СРОКОМ СЛУЖБЫ)

© 2022 г. Л. А. Цветков^{а,*}, С. Л. Цветков^а, А. А. Пустовалов^б,
В. Н. Вербецкий^б, Н. Н. Баранов^в, А. А. Мандругин^г

^а ООО «ЭкоБиоЭнергия», 156005 Кострома, ул. Свердлова, д. 88.

^б Институт динамики геосфер РАН, 119334, Москва, Ленинский пр., д. 38, корп. 1

^в Объединенный институт высоких температур РАН, 125412, Москва, ул. Ижорская, д. 13, стр. 2

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

*e-mail: levtsvet@gmail.com

Поступила в редакцию 20.04.2021, после доработки 01.12.2021, принята к публикации 08.12.2021

Миниатюризация изделий микросистемной техники с энергопотреблением на уровне милли- и микроватт требует соответствующего уменьшения характерных размеров индивидуальных источников энергии и увеличения длительности их действия, иначе не удастся обеспечить должную автономность и длительность действия перспективных разработок. Наиболее актуально проблема проявляется в сфере информационных технологий, медицине и космической деятельности. Согласно этой потребности, наблюдается постоянное совершенствование традиционных (химических, пьезоэлектрических и т.д.) источников в рамках существенных объективных ограничений. Значительные новые перспективы открываются, если в качестве источника энергии применить энергию, выделяющуюся при радиоактивном распаде. Удельный (на единицу массы) запас энергии радионуклидов превышает этот параметр наилучших химических источников в сотни тысяч раз. В статье анализируется, какие из известных радионуклидов удовлетворяют соответствующим требованиям и могут быть применены для решения проблемы разработки и серийного выпуска радиационно-безопасных β -вольтаических атомных батарей длительного срока действия.

Ключевые слова: радионуклид, период полураспада, β -излучение, удельная мощность, α -излучение, β -вольтаическая атомная батарея.

DOI: 10.31857/S003383112203011X, EDN: FQODNW

ВВЕДЕНИЕ

Принцип действия β -вольтаической атомной батареи (далее АБ) аналогичен работе фотоэлектрических (солнечных) батарей с той разницей, что в β -вольтаических АБ неосновные носители заряда (электрон–дырка) в полупроводнике с p – n -переходом образуются под действием β -частиц, испускаемых радионуклидом, а не фотонов солнечного излучения [1–3]. АБ представляют собой новый класс надежных, бесперебойных и долговечных источников электропитания. По сравнению с химическими источниками тока АБ обладают на 3–4 порядка большей энергоемкостью, устойчивой работой при

отрицательных температурах, отсутствием саморазряда. Продолжительность автономной непрерывной работы может исчисляться десятилетиями [4–7].

Анализ публикаций показывает, что интерес к разработке и созданию АБ в последние годы значительно вырос, хотя технологическое и производственное становления их выпуска по-прежнему находится в начальной стадии развития [7–15].

Выходные параметры АБ – величина рабочего тока, напряжение, удельные энергетические характеристики, срок службы – в основном определяются характеристиками используемого радионуклида.

В данной работе ставится задача обосновать выбор радионуклидов для создания серийных β -вольтаических АБ с точки зрения соответствия их радиационно-физических характеристик и с учетом реальных возможностей промышленного выпуска таких радионуклидов.

Характерные особенности радионуклидов как первичных источников энергии для β -вольтаических батарей. Выбор радионуклида, используемого в радионуклидном источнике питания в качестве первичного источника энергии, основывается на сравнительном анализе таких характеристик, как тип и энергия распада, период полураспада, мощность дозы, создаваемой радионуклидом при его производстве в промышленном масштабе, стоимость его наработки. Два важных параметра АБ – длительность работы и удельная мощность – обусловлены основным принципом радиоактивного распада: чем короче период полураспада, тем выше удельная мощность, а для использования в АБ радионуклиды должны удовлетворять ряду дополнительных специфических требований [3, 4]. Для достижения стабильных во времени электрических параметров АБ период полураспада используемого радионуклида должен превосходить или, по крайней мере, быть соизмерим с заданным сроком службы АБ. При этом:

- средняя энергия испускаемых радионуклидом заряженных частиц не должна превышать порога радиационных нарушений структуры используемого преобразователя;
- радионуклид должен производиться в промышленном масштабе в достаточных количествах при относительно низкой стоимости;
- используемый радионуклид не должен создавать дозиметрических проблем при эксплуатации АБ (недопустимо присутствие γ -квантов, тормозного и рентгеновского излучений). Источник питания следует изготавливать на основе радионуклидов, имеющих только «чистое» β -излучение.

Основным препятствием для использования в атомных батареях радионуклидов α -излучателей является тот факт, что энергия α -частиц составляет около 5 МэВ, что более чем на порядок превышает порог радиационных нарушений известных полупроводников [16].

Таблица 1. Радионуклиды – β -излучатели [18–20]

Радионуклид	Период полураспада	Максимальная энергия β -частиц и γ -квантов (при наличии), кэВ
Никель-63	100.1 года	66.7
Стронций-90	28.8 года	546; γ 1700 (100%)
Тритий	12.3 года	18.6
Криптон-85	10.7 года	687.1; 173; γ 514 (0.43%)
Сера-35	87 сут	167.1
Фосфор-32	14.2 сут	1710.6
Углерод-14	5730 лет	156.4
Кальций-45	162 сут	256.8
Прометий-147	2.62 года	224.1
Радий-228	5.75 года	45.9

В итоге получается, что для создания малогабаритных атомных батарей с широкой сферой применения, включающей терапевтическую медицину, предпочтение следует отдать β -излучателям, причем желательно низкоэнергетическим, чтобы в качестве преобразователя можно было использовать полупроводники и при этом не возникало проблем с обеспечением радиационной стойкости полупроводникового преобразователя.

Это не исключает, однако, возможность применения α -активных радионуклидов в батареях с непосредственным сбором заряда, фотоэлектрических или основанных на механических колебаниях консоли [4, 17].

Радионуклиды – β -излучатели. Значительное количество техногенных (получаемых искусственным путем) радионуклидов образуется при работе ядерного реактора в виде осколков деления ядерного горючего. Кроме того, большое количество неосколочных радионуклидов может быть получено путем облучения стабильных изотопов (мишеней) в ядерном реакторе.

В табл. 1 перечислены основные β -излучающие радионуклиды, которые в принципе доступны для получения.

Критически анализируя представленную в табл. 1 выборку β -излучателей, можно установить, что для создания долговечной и безопасной АБ пригодны далеко не все из них.

Таблица 2. Основные характеристики β -излучателей для АБ

Характеристика	β -Активный радионуклид			
	никель-63	углерод-14	третий T_2	третид титана TiT_2
Плотность, г/см ³	8.75	1.87	2.68×10^{-4}	4.05
Период полураспада $T_{1/2}$, годы (с)	100.1 (3.16×10^9)	5730 (1.808×10^{11})	12.26 (3.87×10^8)	12.26 (3.87×10^8)
Постоянная распада λ , с ⁻¹	2.19×10^{-10}	3.83×10^{-12}	1.791×10^{-9}	1.791×10^{-9}
Энергия β -частиц, кэВ: максимальная (средняя)	65.9 (17)	156 (50)	18.61 (5.69)	18.61 (5.69)
Концентрация радионуклида, см ⁻³	8.36×10^{22}	8.03×10^{22}	2.69×10^{19}	9.05×10^{22}
Удельная активность, Ки/см ³ (Ки/г)	495 (56.6)	8.31 (4.44)	2.6 _{н.у.} (9720)	4381 (1082)
Энерговыведение, мкВт/Ки	101	296	33.7	33.7
Энерговыведение, мВт/см ³	49.9	2.46	0.088	148
Энерговыведение, мВт/г	5.7	1.32	328	36.5
Запас энергии до полного распада изотопа в 1 г излучателя, Вт·ч	7230	95540	5083	5658

Стронций-90 – чистый β -излучатель и имеет удобный период полураспада, но энергия β -частиц слишком велика. К тому же стронций-90 находится в равновесии с дочерним радионуклидом иттрием-90, и в результате на каждые 10000 актов распада стронция возникает один жесткий γ -квант с энергией 1.7 МэВ, что неприемлемо из-за возникновения дозиметрических проблем.

Криптон-85 тоже имеет слишком жесткое излучение, к тому же по агрегатному состоянию это газ, что создает трудности при создании АБ.

Сера-35, фосфор-32 и кальций-45 имеют короткий период полураспада, а у фосфора-32 неприемлемо жесткое β -излучение. Получение кальция-45 и радия-228 в промышленном масштабе невозможно.

Прометий-147, выделяемый из осколков деления при радиохимической переработке облученного ядерного топлива, загрязнен другими изотопами прометия, в том числе жестким гамма-излучателем прометием-146. Глубокая очистка от него – сложная и дорогостоящая задача изотопного разделения. Это обстоятельство, а также относительно короткий период полураспада заставляют исключить прометий-147 из числа претендентов на роль β -излучателя для долгоживущей АБ, невзирая на то, что

уже есть некоторый опыт практического освоения миниатюрной батареи на его основе [2, 4].

В итоге остаются три потенциальных радионуклида, претендующие на использование в серийной АБ – тритий, углерод-14 и никель-63. В связи с этим рассмотрим и проанализируем радиационно-физические и энергетические характеристики этих β -излучателей, а также реально существующие возможности их промышленной наработки.

Характеристика β -излучателей, пригодных для создания β -вольтаических АБ. В табл. 2 приведены основные характеристики β -излучателей, пригодных для применения в β -вольтаических источниках электрического питания. Кроме названных выше изотопов, в табл. 2 включены данные по тритиду титана TiT_2 , который можно рассматривать в качестве наиболее вероятного носителя трития в β -вольтаических АБ.

Рассматривая целесообразность использования радионуклидного соединения в β -вольтаической батарее, помимо его энергетических характеристик необходимо коснуться радиационных нагрузок, связанных с возможным присутствием в конечном соединении посторонних γ -излучающих примесей. Конечно, хотелось бы использовать в АБ абсолютно «чистые» (мононуклидные) вещества, состоящие

только из целевых радионуклидов и свободные от любых других «ненужных» источников излучений. Однако нередко полностью избавиться от примесей нереально. Эта проблема не актуальна для трития, который не подвержен загрязнению радиоактивными примесями. Нерадиоактивные примеси в виде водорода, дейтерия, гелия отделяются хорошо основными методами.

Углерод-14 производится в ядерном реакторе путем облучения азота (в виде его химических соединений) и не подвержен загрязнению другими изотопами углерода, но может быть разбавлен ими при последующей обработке с соответствующим снижением и без того малой величины удельной мощности. Поэтому к технологии и составу используемых материалов при выделении углерода-14 из облученной мишени предъявляются весьма жесткие требования, усложняющие и удорожающие процесс его производства.

Никель-63 образуется в ядерном реакторе всегда в смеси со стартовым и другими изотопами никеля и загрязняется побочно образующимися γ -излучателями, из которых наиболее активным и «вредным» является кобальт-60 с неудобным периодом полураспада 5.2 года. Возникает необходимость дополнительной радиохимической очистки, удовлетворяющей весьма жестким требованиям к содержанию примесей [21, 22].

Перспективы использования радионуклидов в составе β -вольтаических АБ. Для практического применения конкретного радионуклида в β -вольтаической АБ рассмотрим возможность создания на его основе источника излучения, обладающего определенной технологичностью для интеграции его с полупроводниковым преобразователем, а также существующие возможности получения такого радионуклида в достаточно большом количестве.

Никель-63

Радионуклид никель-63 является чистым β -излучателем, средняя энергия β -частиц 17 кэВ, что значительно ниже порога возникновения радиационных нарушений полупроводников. После радиоактивного распада образуется медь. Никель – это пластичный металл, легко поддающийся механической обработке. β -Излучатели на основе никеля-63 можно изготавливать в виде металлической фольги или микронных слоев, наносимых различными спо-

собами на подложки определенных размеров или непосредственно на поверхность полупроводникового преобразователя [21, 22].

До настоящего времени никель-63 получали путем облучения мишеней из никеля-62 в ядерном реакторе СМ-2 с супервысоким потоком нейтронов [10^{15} н/(см²·с)]. По такой технологической схеме никель-63 можно получать только в небольших количествах (десятки кюри в год) и при невысоком (на уровне 15–18%) содержании его в конечном препарате [23]. Эти факторы не позволяли прогнозировать целесообразность его использования для АБ.

Интерес к никелю-63 как перспективному радионуклиду для АБ значительно возрос после того, как была технически и экономически обоснована новая концепция промышленного производства никеля-63 (десятки кг в год) с обогащением (концентрацией) его в конечном продукте не менее чем до 80% на действующих предприятиях Росатома [24, 25]. В настоящее время никель-63 рассматривается как приоритетный радионуклид для создания на его основе β -вольтаических АБ со сроками службы 30 и более лет.

Тритий

Тритий при нормальных условиях представляет собой двухатомный газ, в связи с чем создание на его основе эффективных источников излучения является достаточно сложной технической задачей. Использование жидкого трития трудноосуществимо. Применять газообразный тритий под высоким давлением сложно технически и опасно при эксплуатации. Рассмотрим некоторые более реальные технологические возможности использования трития в АБ.

Применение гидридов. Гидриды – твердые вещества, поддающиеся разным видам обработки, и их использование, видимо, есть реальный путь создания работоспособной конструкции эффективного источника β -излучателя с тритием.

Литературных данных по тритидам мало, поэтому воспользуемся обширными данными по изучению свойств их аналогов – гидридов [26]. Ввиду малого размера атома и высокой диффузионной способности водород способен хемосорбироваться и внедряться в решетку твердого металла, сплава или интерметаллида с образованием химического соединения – гидрида. Для многих металлов воз-

можная степень насыщения так велика, что концентрация водорода в единице объема гидрида существенно больше, чем в случае жидкого водорода. Наиболее емкими по водороду являются гидриды титана, лития, магния, кальция, скандия, циркония, содержащие от 530 до 1400 см³ водорода в 1 г гидрида.

Интерметаллиды

В качестве перспективных материалов для создания АБ, кроме гидридов металлов, привлекают внимание гидриды интерметаллических соединений. Интерметаллические соединения (ИМС) (интерметаллиды, интерметаллические фазы, металлиды) – химические соединения двух и более металлов между собой. В плотнейших кристаллических упаковках структур ИМС имеются октаэдрические и (или) тетраэдрические междоузлия, в которые могут внедряться атомы меньшего размера (H, N, C) с образованием на этой основе гидридов, нитридов, карбидов.

Среди ИМС, образующих гидриды в сравнительно мягких условиях, особое внимание привлекают те, в состав которых входят металлы, в подобных условиях гидридов не образующие. Таким металлом, в частности, является никель. Интерметаллиды, в которых никель является одним из компонентов, для β -вольтаики представляют особый интерес, поскольку в этом случае возможно при использовании радиоактивного никеля-63, получить суммарный поток β -частиц от трития и никеля-63.

Типичным представителем таких интерметаллических соединений является LaNi_5 , образующий гидрид LaNi_5H_6 при 20°C и давлении 0.25 МПа. Расчет показывает, что в тритиде $\text{LaNi}_{4.5}\text{T}_{6.7}$ с природным никелем удельное энерговыделение составляет 133 мВт/см³, а замена природного никеля на никель-63 с обогащением 80% увеличивает энерговыделение до 160 мВт/см³, или на 16%, причем со временем относительный вклад никеля растет. В начальный момент времени интерметаллид с никелем-63 и тритием выделяет примерно в 3 раза больше энергии, чем такой же объем (или масса) никеля-63.

Для практического применения наиболее предпочтительными представляются гидриды интерметаллических соединений с давлением диссоциации

много меньше 0.1 МПа – $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$ (M = Al, Mn), Ti_2Ni и ZrNi [27–31].

Углерод-14

Природный углерод состоит из двух стабильных изотопов ¹²C (содержание в природной смеси 98.93%) и ¹³C (1.07%) и одного радиоактивного изотопа ¹⁴C, сосредоточенного в атмосфере, верхней части земной коры и океанах. Углерод-14 постоянно образуется в нижних слоях стратосферы в результате воздействия нейтронов космического излучения на ядра азота по реакции $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$.

Углерод-14 является чистым β -излучателем, как было указано ранее, с очень большим периодом полураспада – $T_{1/2} = 5730$ лет, что определило его основное применение в геологии, археологии для радиоактивного датирования, а также в качестве радиоактивной метки в научных исследованиях.

Для практического применения углерод-14 получают путем облучения в ядерном реакторе безуглеродных мишеней, содержащих соединения азота, такие как нитраты кальция (приоритетно), натрия, калия, нитрид алюминия и другие соединения азота. Для исключения изотопного разбавления и без того низкой величины удельной мощности углерода-14 (1.32 мВт/г) радиохимическая очистка облученных мишеней должна проводиться с безуглеродными реактивами, что создает значительные трудности в случае необходимости наработки радионуклида ¹⁴C в больших объемах.

По-видимому, поэтому прогнозируемый объем мирового производства углерода-14 в обозримом будущем находится на уровне ~1000 Ки в год, что явно недостаточно для производства на его основе даже небольшого количества АБ [32]. Кроме того, следует учитывать, что высокая биологическая активность углерода, являющегося обязательным элементом любого органического соединения, требует принятия дополнительных мер для исключения выхода углерода-14 в окружающую среду, т.е. обеспечение сохранности целостности корпуса АБ в экстремальных ситуациях, например при пожаре или в случае возникновения сильных механических воздействий.

Изменения энергетических характеристик β -излучателей во времени. Для определения прогнозируемого срока службы АБ (при отсутствии деградации полупроводникового преобразователя)

Таблица 3. Изменение во времени мощности, выделяемой 1 г β -излучателя (мВт/г)

Время, лет	TiT ₂	⁶³ Ni	¹⁴ C	Время, лет	TiT ₂	⁶³ Ni	¹⁴ C
0	36.5	5.7	1.32	50	2.17	4.03	1.312
5	27.5	5.51	1.32	70	0.70	3.51	1.309
10	20.76	5.32	1.32	100	0.129	2.86	1.304
20	11.8	4.96	1.317	200	0.000457	1.43	1.288
30	6.71	4.63	1.315	500	2.02×10^{-11}	0.18	1.243
40	3.82	4.32	1.314	1000	1.12×10^{-23}	0.00567	1.170

Таблица 4. Расчетный срок службы атомных батарей

Допустимое снижение мощности в конце периода эксплуатации, %	Срок службы батареи, лет			
	прометий-147	тритий ³ H	никель-63	углерод-14
10	0.4	<2	15	870
20	0.85	~ 4	32	1850
30	1.35	6.3	51	2950
40	1.9	9	74	4200

представляет интерес рассчитать и проанализировать временные изменения энергетических характеристик β -излучателя. С течением времени удельная мощность β -излучателя уменьшается по закону радиоактивного распада. В относительных единицах это показано на рис. 1 для трех основных нуклидов (⁶³Ni, T₂, ¹⁴C). Для сравнения приведена кривая для интерметаллида LaNi₅T_{6,7}, улучшающего параметры тритиевой батареи в конце срока действия (в качестве никеля используется никель-63), и прометия-147, уже использовавшегося ранее. Зависимость характеристик β -излучателей, содержащих

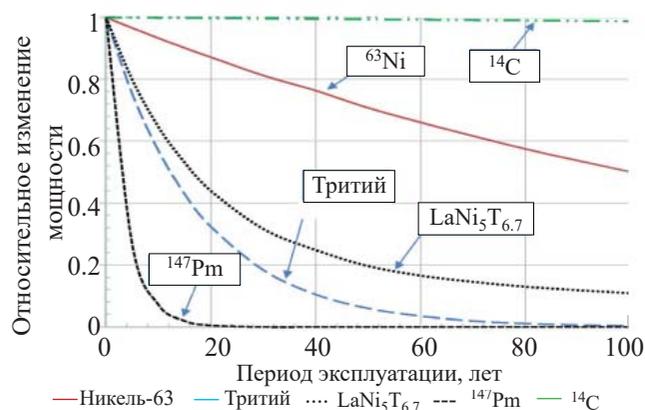
тритид титана, от времени совпадает с характеристиками β -излучателей, содержащих тритий.

В абсолютных единицах (мВт/г) в табл. 3 приведены результаты расчета изменения величины энергии, выделяемой 1 г β -излучателя за период до 1000 лет.

Срок службы атомной батареи можно определить как период, в течение которого мощность снизится до заданного уровня, допустимого в конце эксплуатации. Соответствующий расчет представлен в табл. 4.

Вывод из анализа результатов расчетных исследований состоит в следующем. Тритиевая и никелевая батареи имеют различные, хотя и частично перекрывающиеся, области применения. Если нужна батарея с рабочим периодом на 10–15 лет – надо применять тритий; в диапазоне 20–100 лет безальтернативен никель-63. β -Вольтаическая батарея на углеводе-14 – это экзотика для эксклюзивных применений, когда (и если) потребуется батарея со сроком службы от 300 до 3000 лет.

Что касается никелевой батареи, ее преимущество в интервале 10–100 лет неоспоримо. Скорее всего, срок службы такой батареи будет определяться эксплуатационной деградацией полупроводникового преобразователя, а не распадом излучателя. Справедливости ради следует отметить, что максимальная энергия β -частиц

**Рис. 1.** Относительное падение мощности β -излучателей в течение эксплуатации.

никеля-63 составляет 65 кэВ, что намного ниже порога радиационных повреждений, равного 300 кэВ для кремния или арсенида галлия.

В отличие от химических источников тока изменение мощности во времени для атомных батарей не зависит от внешней нагрузки, температуры или давления в окружающей среде.

Резюмируя вышеизложенное, приходим к выводу, что для создания миниатюрных радионуклидных источников электрической энергии со сроком службы, исчисляемым десятилетиями, для серийного производства с обширным кругом применений реально следует рекомендовать радионуклиды никель-63 и тритий. Радионуклид углерод-14 может найти применение в своей специфической узкой сфере.

ВЫВОДЫ

По обобщенным показателям (удельная мощность, средняя энергия β -частиц, период полураспада, практические возможности промышленной наработки) только два радионуклида – никель-63 с обогащением не менее 80% и тритий (в виде тритида титана TiT_2 и на основе интерметаллических соединений $LaNi_5$, $ZrNi$) целесообразно использовать для создания энергоемких β -вольтаических источников электрической энергии со сроками службы от 10 до 50 лет. Для миниатюрных радионуклидных источников электрической энергии на тритии срок службы может составлять 10–15 лет, а на никеле-63 – 15–50 лет. Совместное использование обоих радионуклидов может продлить срок службы батареи до ~25 лет.

Радионуклид углерод-14 ввиду малой величины удельной мощности (1.32 мВт/г) и принципиальных технических трудностей его наработки в больших объемах с учетом его потенциальной экологической опасности нельзя рекомендовать для массового выпуска энергоемких и экологически безопасных β -вольтаических источников электрической энергии с широким спектром применения.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 19-08-00452.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Корлис У., Харви Д. Источники энергии на радиоактивных изотопах. М.: Мир, 1967. 327 с.
2. Olsen L.G. // Trans. Electron Devices. 1969. Vol. 2. P. 481.
3. Кодюков В.М., Гусев В.В., Почтаков А.А., Пустовалов А.А. Радиационная техника. М.: Атомиздат, 1975. С. 61–67.
4. Лазаренко Ю.В., Пустовалов А.А., Шаповалов В.П. Малогабаритные ядерные источники электрической энергии. М.: Энергоатомиздат, 1992. 176 с.
5. Баранов В.Ю., Паль А.Ф., Пустовалов А.Ф., Старостин А.Ф., Суэтин А.Ф., Филипов М.В., Форттов Ф.В. Радиоизотопные генераторы электрического тока. Изотопы, свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: Физматлит, 2005. 315 с.
6. Пустовалов А.А., Гусев В.В., Заддэ В.В., Петренко Н.С., Тихомиров А.В., Цветков Л.А. // Атом. энергия. 2007. Т. 103, № 6. С. 353–356.
7. Olsen L.C., Cabauy P.A., Elkind B.J. // Phys. Today. 2012. Vol. 65, N 12. P. 35–38.
8. Резнев А.А., Пустовалов А.А., Максимов Е.М., Передерий А.Н., Петренко Н.С. // Нано-и микросистемная техника. 2009. № 3. С. 14–16.
9. Chandrashekar M.V., Thomas C.I., Li H., Spenser M.G., Lal A. // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. Article 033506.
10. Нагорнов Ю.С. Современные аспекты применения β -вольтаического эффекта. Ульяновск: УлГПУ, 2012. 145 с.
11. Xiaoyi Li, Jingbin Lu // J. Phys. D: Appl. Phys. 2020. Vol. 53. P. 321–332.
12. Chunlin Zhou // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021. Vol. 10. Article 027005.
13. Urchuk S.U., Krasnov A.A. // J. Nano Electron. Phys. 2015. Vol. 7, N 4. P. 04005-1–04005-4.
14. Chen Zhao, Lin Lei // Appl. Phys. Lett. 2020. Vol. 117. Article 263901.
15. Alam T.R. // Int. J. Energy Res. 2018. Vol. 42, N 7. P. 2564–2573.
16. Васильев А.М., Ландсман А.П. Полупроводниковые фотопреобразователи. М.: Радио, 1971. 324 с.

17. *Li H., Lal A., Blanchard J.* // *J. Appl. Phys.* 2002. Vol. 92. P. 271–274.
18. *Круглов А.К., Рудик А.П.* Реакторное производство радиоактивных нуклидов. М.: Энергоатомиздат, 1985. 423 с.
19. *Герасимов А.С., Зарицкая Т.С., Рудик А.П.* Справочник по образованию нуклидов в ядерных реакторах. М.: ЭАИ, 1989. 346 с.
20. Таблицы физических величин: Справочник / Под ред. акад. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976. 345 с.
21. *Заддэ В.В., Пустовалов А.А., Пустовалов С.А., Цветков Л.А., Цветков С.Л.* Пат. RU 2452060. 10.12.2011.
22. *Мандругин А.А., Баранов Н.Н.* Пат. RU 2608058. 14.07.2015. Оpubл. 12.01.2017.
23. *Цыканов В.А., Клинов В.А.* // *Атом. энергия.* 2002. Т. 93, № 3. С. 45–48.
24. *Пустовалов А.А., Тихомиров А.В., Цветков Л.А.* Пат. RU 2313149. 26.06.2006.
25. *Пустовалов А.А., Цветков Л.А.* // *Нано- и микросистемная техника.* 2013. № 10. С. 19–24.
26. Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера. М.: Атомиздат, 1973. 342 с.
27. *Ivanova T.V., Sirotnina R.A., Verbetsky V.N.* // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 253, N 1–2. P. 210–211.
28. *Ivanova T.V., Verbetsky V.N.* // Allerton Press Inc. (United States). 1998. N 6. P. 28–31.
29. *Семенов К.Н., Вербецкий В.Н., Золотов В.С.* // *ЖНХ.* 1981. Т. 26, № 10. С. 2603–2605.
30. *Vasut F., Anisoara P., Stefanescu I.* // *Asian J. Chem.* 2010. Vol. 22, N 6. P. 4291–4294.
31. *Nemirovskaya E., Alekseev A.M., Lunin V.V.* // *J. Alloys Compd.* 1991. Vol. 177, N 1. P. 1–15.
32. *Пустовалов А.А., Цветков Л.А.* // *Нано- и микросистемная техника.* 2020. Т. 22, № 1. С. 34–38.

ИСТОЧНИКИ БЕТА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ-63 ДЛЯ БЕТА-ВОЛЬТАИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ: МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ

© 2022 г. Р. А. Кузнецов*, К. С. Бобровская, И. С. Белобров,
М. Ю. Тихончев, С. Г. Новиков, А. В. Жуков

*Научно-исследовательский технологический институт
им С.П.Капицы Ульяновского государственного университета,
432017, Ульяновск, ул. Университетская Набережная, д. 1., корп. 4
e-mail: rostislavkuznetsov@yandex.ru

Поступила в редакцию 29.06.2021, после доработки 06.12.2021, принята к публикации 07.12.2021

Рассмотрены основные методологические аспекты технологии изготовления в лабораторных условиях экспериментальных источников β -излучения на основе радионуклида ^{63}Ni , предназначенных для испытания полупроводниковых структур бета-вольтаических элементов питания, включая стадию контролируемого электрохимического осаждения металлического никеля-63 на медную подложку, и способы определения основных параметров источников – толщины осажденного слоя, активности и выхода β -частиц. Для определения выхода β -частиц с поверхности источника предложен способ, основанный на жидкостно-сцинтилляционном измерении активности. Оценена погрешность определения радиационных параметров. Работоспособность предложенной методологии подтверждена при изготовлении партии источников активностью 0.2–2 ГБк с толщиной слоя никеля от 0.2 до 5 мкм.

Ключевые слова: никель-63, электрохимическое осаждение, бета-вольтаические элементы питания.

DOI: 10.31857/S0033831122030121, **EDN:** FQQDFZ

ВВЕДЕНИЕ

Одно из перспективных направлений применения радионуклида ^{63}Ni – изготовление бета-вольтаических элементов питания (БВЭП), состоящих из источника ионизирующего излучения (ИИИ) и полупроводниковой структуры, содержащей p - n -переходы и преобразующей энергию β -излучения в электрическую посредством β -вольтаического эффекта. Разработке и оптимизации параметров полупроводниковых структур БВЭП посвящено большое количество исследований, результаты которых обобщены в ряде обзоров, например [1–4]. Публикации же, посвященные разработке технологии изготовления ИИИ, предназначенных для использования в составе БВЭП, в доступной нам литературе практически отсутствуют.

Отдельные аспекты технологии изготовления источников β -излучения на основе радионуклида ^{63}Ni , использующей электрохимическое осаждение никеля на подложку, обсуждались в публикациях [5–10]. Вместе с тем, информации, приведенной в этих работах, недостаточно для разработки технологии изготовления ИИИ, а методологические аспекты различных этапов реализации рассматриваемой технологии и ее аналитического сопровождения описаны в литературе фрагментарно.

Методология изготовления источника должна рассматривать как способы формирования активного слоя заданной толщины, так и способы определения параметров источника, а именно толщины активного слоя и выхода β -частиц, поскольку именно эти параметры определяют эффективность БВЭП [11–14]. Цель настоящей работы заключалась в

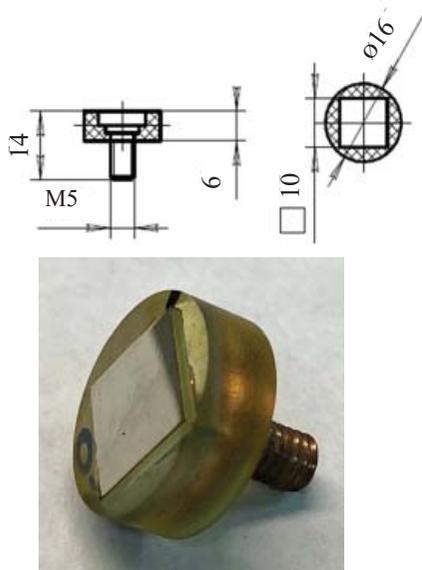


Рис. 1. Конструкция и фотография источника.

разработке методологических аспектов технологии изготовления и определения характеристик ИИИ на основе радионуклида ^{63}Ni , предназначенных для β -вольтаических применений.

В качестве способа формирования активного слоя источника было выбрано электрохимическое осаждение ^{63}Ni на медную подложку. Особенность этого способа в рассматриваемом нами случае заключается в малой концентрации радионуклида в электролите (природа данного ограничения рассмотрена нами ниже). Ввиду малоизученности процессов осаждения никеля из разбавленных растворов нами была исследована кинетика электрохимического осаждения никеля на металлическую подложку, а выявленные кинетические зависимости использованы для прогнозирования режимов осаждения, обеспечивающих заданную толщину активного слоя и выход β -частиц.

Процесс осаждения контролировали, определяя концентрацию никеля в растворе методом спектрофотометрии или активность ^{63}Ni в растворе методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии. И в том, и в другом случае методики анализа были адаптированы к решению задач настоящей работы. Кроме того, нами была предложена оригинальная методика оценки выхода β -частиц для изготавливаемых источников.

Перечисленные методологические аспекты разрабатывались на примере изготовления ИИИ,

конструкция которых определялась конструкцией устройства, предназначенного для испытания полупроводниковых структур БВЭП (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование. Все использованные в работе реактивы имели квалификацию х.ч. и применялись без дополнительной очистки. Воду, применяемую для приготовления растворов, очищали с использованием системы очистки воды Arium mini (Sartorius, Германия).

В работе применяли радиоактивный препарат ^{63}Ni – никеля хлорид производства НИИАР, удельная активность ^{63}Ni составляла 427 ГБк/г (11.55 Ки/г). Препарат имел радионуклидную чистоту $>99.99\%$ и применялся без дополнительной очистки.

Гравиметрические измерения проводили с использованием аналитических весов Shimadzu AP225W (Япония). Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра Mettler Toledo Five Easy Plus (Швейцария). Спектрофотометрический анализ растворов проводили с использованием спектрофотометра ПЭ-5400УФ (Экрос, РФ).

Определение содержания никеля в растворах электролита. При изучении кинетики электрохимического осаждения никеля и при измерении удельной активности ^{63}Ni для определения его содержания в растворе применяли методику спектрофотометрического измерения оптической плотности растворов диметилглиоксимата никеля при длине волны 465 нм, разработанную на основании материалов, представленных в монографии [15]. Детальное описание и характеристики методики приведены в дополнительных материалах к статье.

Измерение активности растворов никеля-63. Измерение активности растворов проводили с использованием жидкостно-сцинтилляционного спектрометра HIDEX 300SL (HIDEX Oy, Финляндия) по методике, рекомендуемой производителем, обработку результатов измерений проводили с помощью программы MicroWin 300 SL. Во всех случаях активность измеряемой пробы подбирали таким образом, чтобы скорость счета не превышала 10^2 – 10^3 с^{-1} (допустимая скорость счета 2×10^4 с^{-1}). Погрешность измерения активности с учетом по-

грешности пробоотбора и пробоподготовки (разбавления проб) не превышала 3–4%.

Электрохимическое осаждение никеля. Электрохимическое осаждение никеля проводили из сульфатно-боратного электролита, для подготовки которого аликвоту раствора $^{63}\text{NiCl}_2$ с заданным количеством радионуклида упаривали под ИК лампой, сухой остаток растворяли в 10 мл водного раствора сульфата натрия ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 21.3$ г/л) и борной кислоты ($[\text{H}_3\text{BO}_3] = 40.3$ г/л) с pH 5.5, установленным с помощью раствора NaOH. Концентрацию никеля в электролите варьировали в диапазоне от 0.06 до 1 мг/мл. Осаждение проводили в гальваностатическом режиме при силе тока 20 мА.

При изготовлении ИИИ для испытания полупроводниковых структур активность ^{63}Ni в растворе в электролитической ячейке составляла 0.26–4.6 ГБк (7–125 мКи), носитель (нерадиоактивный никель) в электролит не вводился. Активность ^{63}Ni в ИИИ варьировалась от 74 МБк до 1.85 ГБк (от 2 до 50 мКи).

При изготовлении калибровочных источников для определения коэффициента самопоглощения активность введенных индикаторных количеств ^{63}Ni составляла $(2.5–50) \times 10^3$ Бк. Концентрацию никеля в электролите в этом случае поддерживали за счет добавления носителя (нерадиоактивного никеля).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

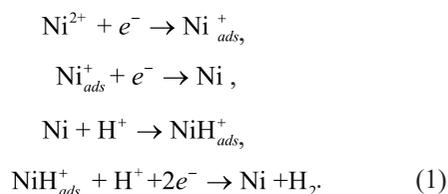
Традиционно источники на основе радионуклида ^{63}Ni представляют собой слой металлического никеля, зафиксированного на поверхности металлической токопроводящей подложки, выполняющей функцию держателя активного слоя [8]. В последние годы появились публикации, описывающие способы нанесения радиоактивного слоя непосредственно на поверхность полупроводникового преобразователя [9, 10] или изготовления радиоактивной фольги с ^{63}Ni [16], однако для исследований характеристик БВЭП более удобно применение источников на подложке-держателе. При изготовлении коммерчески доступных источников на основе ^{63}Ni в качестве подложки используют никелевую фольгу [17]. К сожалению, это исключает возможность последующей регенерации радионуклида без потери его удельной активности, и более радио-

нальным в данном случае является использование в качестве материала подложки металлической меди [5, 6].

Электрохимическое осаждение никеля часто проводят, используя электролит Уоттса, в котором содержание сульфата никеля составляет 200–300, хлорида никеля – 40–60 г/л. Процесс хорошо отработан, и многочисленные рекомендации по его выполнению можно найти в справочной литературе [18–20]. Однако использование электролита с подобными характеристиками при изготовлении ИИИ малой активности (несколько десятков мКи) нецелесообразно. Для «стандартного» электролита Уоттса с концентрацией никеля 300 г/л при удельной активности ^{63}Ni 10–12 Ки/г масса радионуклида в электрохимической ячейке объемом, например, 10 мл составит 3 г, а активность – более 30 Ки. Обращение с такими количествами радиоактивного материала требует как специальной техники работы с радиоактивными веществами, так и существенных финансовых затрат на приобретение радиоактивного материала. При использовании модифицированного электролита Уоттса [6], позволяющего проводить осаждение при концентрации никеля-63 1.5 г/л, активность радионуклида в вышеупомянутой электролитической ячейке составит менее 150 мКи. Это обеспечивает безопасность даже при работе в перчаточном боксе, требует меньше затрат на приобретение радиоактивного материала, и, таким образом, более предпочтительно при изготовлении малых партий источников в лабораторных условиях.

В доступной нам литературе сведения о кинетике электрохимического осаждения никеля при его малых концентрациях в электролите немногочисленны [21, 22]. Вместе с тем, эта информация необходима для разработки режимов контролируемого осаждения слоев заданной толщины.

Кинетика осаждения никеля. Процесс электрохимического осаждения никеля может рассматриваться как последовательность следующих реакций [22]:



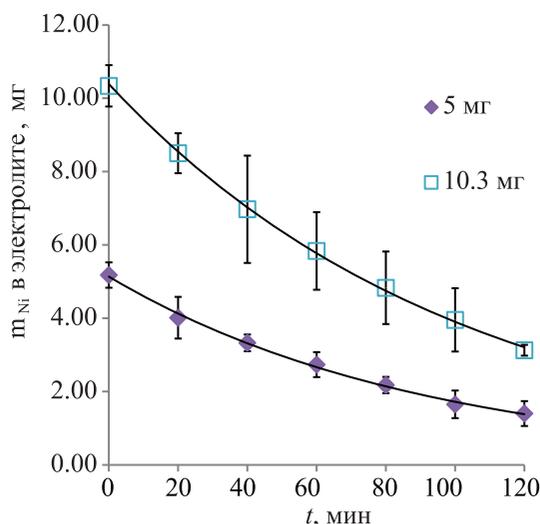
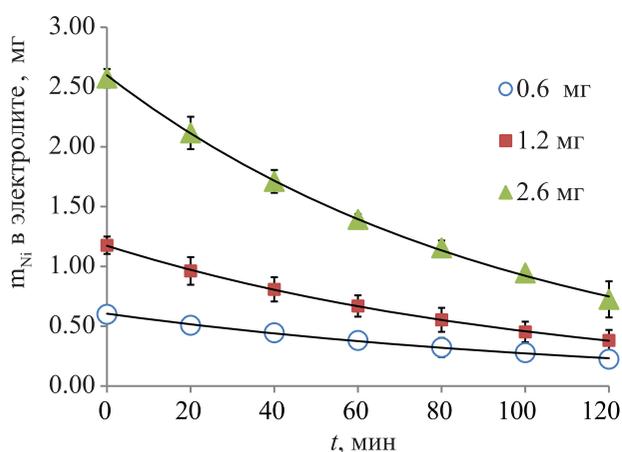


Рис. 2. Скорость осаждения никеля из раствора электролита при различных начальных содержаниях никеля в электрохимической ячейке.

Результаты исследования, представленные в работе [22], показали, что осаждение никеля из сульфатного электролита является диффузионно-контролируемым процессом, определяющим скорость зародышеобразования, и зависит от концентрации никеля в растворе. Для определения длительности процесса электроосаждения и достижения необходимой массы или толщины покрытия часто применяют закон Фарадея, связывающий величину осажденной массы металла и количество электричества, прошедшего через раствор. Однако подобная оценка может оказаться неточной, поскольку процесс протекает на границе раздела фаз электрод–раствор и на его характер влияют структура и свойства этой границы [18]. Это не учитывается законом Фарадея. Кроме того, не следует исключать протекание других конкурирующих электрохимических процессов, в частности, разложения воды, выделения водорода и защелачивания приэлектродного пространства. Наиболее значимые отклонения от известных закономерностей могут наблюдаться при осаждении никеля из разбавленных растворов. Разработка теоретической модели, описывающей рассматриваемую нами систему, и определение ее параметров представляются весьма трудоемким процессом. Поэтому указанные кинетические зависимости нами были исследованы эмпирически.

Во всех экспериментах, результаты которых представлены на рис. 2, уменьшение концентрации

никеля в процессе осаждения описывается зависимостью

$$m_{\text{Ni},t} = ae^{-bt}, \quad (2)$$

где $m_{\text{Ni},t}$ – масса никеля в ячейке в момент времени t , a и b – коэффициенты, при этом $a \approx m_{\text{Ni},0}$ – начальное содержание никеля в электролите, а коэффициент b изменяется от 0.008 до 0.011 с изменением начального содержания никеля. Природа этих изменений может быть связана с вышеупомянутой многоступенчатостью процесса восстановления никеля на поверхности электрода или с изменением концентрации ионов водорода в приэлектродном слое, зависящей от концентрации металла. Изучение природы выявленных закономерностей осаждения никеля не входило в задачи настоящей работы и является предметом самостоятельного исследования.

Полученные кинетические зависимости позволяют рассчитать время, необходимое для осаждения заданного количества никеля с помощью следующего соотношения:

$$t = \frac{\ln(m_{\text{Ni},0}) - \ln(m_{\text{Ni},0} - m_{\text{Ni}})}{b}, \quad (3)$$

где m_{Ni} – масса осажденного никеля, мг.

Эти зависимости использовались нами для планирования режимов осаждения никеля-63 при изготовлении источников для испытания полупроводниковых структур.

Определение коэффициентов самоослабления β -излучения. Активность радионуклида в осажденном слое можно оценить по массе и удельной активности радионуклида. Однако для БВЭП более важно значение параметра выхода (потока) β -частиц с поверхности источника, иногда называемого «поверхностной активностью», A_n . Этот параметр связан с активностью радионуклида соотношением

$$A_n = \eta A, \quad (4)$$

где A – активность радионуклида в источнике, Бк; η – коэффициент самоослабления β -излучения. При прочих равных условиях (плотность материала, средний атомный номер, химическая форма и т.п.) коэффициент самоослабления η является функцией толщины активного слоя.

Прямое измерение потока β -частиц ^{63}Ni ионизационными методами осложнено особенностями спектра и низкой энергией β -излучения [23] и требует применения специальной измерительной аппаратуры и/или специальных методов измерения активности. Кроме того, совокупность эффектов поглощения и самопоглощения β -излучения в окружающей среде и в материале активной части источника приводит к значительным погрешностям измерений.

Известны попытки применения прямого измерения поверхностной активности никеля-63, нанесенного на металлическую подложку, методом жидкостно-сцинтилляционной спектрометрии (ЖСС) [24]. В данном случае измеряется не активность радионуклида, содержащегося в активном слое ИИИ, а поток β -частиц, вылетающих с поверхности источника и попадающих в сцинтиллятор. Отметим, что возможность измерения активности гетерогенных образцов (например, суспензий в жидком сцинтилляторе) в принципе известна, однако количественная интерпретация результатов измерения активности в этом случае крайне сложная [25] и не может быть рекомендована для измерения абсолютного значения активности. Тем не менее, при таком способе измерения регистрируемая активность коррелирует с величиной поверхностной активности и может быть использована для оценки данного показателя. К сожалению, ограниченное временное раз-

решение спектрометрической аппаратуры не позволяет измерять образцы с активностью более 10^4 Бк, т.е. прямое измерение активности источников в интересующем нас диапазоне ($n \times 10^7$ – $n \times 10^8$ Бк) с использованием штатных жидкостно-сцинтилляционных спектрометров невозможно. Однако, если известна масса (активность) ^{63}Ni , формирующего активный слой ИИИ, и значение коэффициента самоослабления для данного слоя, то поверхностная активность ИИИ может быть рассчитана с помощью выражения, приведенного выше.

Зависимость коэффициента самоослабления от толщины слоя никеля может быть измерена экспериментально с помощью серии специально подготовленных калибровочных источников, имеющих активность, адекватную разрешающей временной способности используемого жидкостно-сцинтилляционного спектрометра. Поскольку геометрия и другие характеристики активного слоя (в частности, плотность и морфология осадка) могут влиять на выход β -частиц, геометрия и условия осаждения никеля для калибровочных и «рабочих» источников должны быть идентичными. Подобный подход к оценке коэффициента самоослабления в доступной нам литературе не описан и был проверен в настоящей работе.

Эксперимент по измерению зависимости коэффициента самоослабления от толщины никелевого покрытия включал следующие стадии:

- изготовление серии модельных источников с активностью ^{63}Ni в диапазоне 0.8–18 кБк и толщиной активного слоя 0.2–5 мкм;
- измерение выхода β -частиц (поверхностной активности) источников погружением источников в сцинтилляционный коктейль;
- растворение источников вместе с подложкой и измерение активности ^{63}Ni в источниках методом ЖСС.

Детали эксперимента приведены в дополнительных материалах к статье.

На основании выполненных измерений поверхностной активности образцов и активности ^{63}Ni в растворах, полученных после растворения ИИИ,

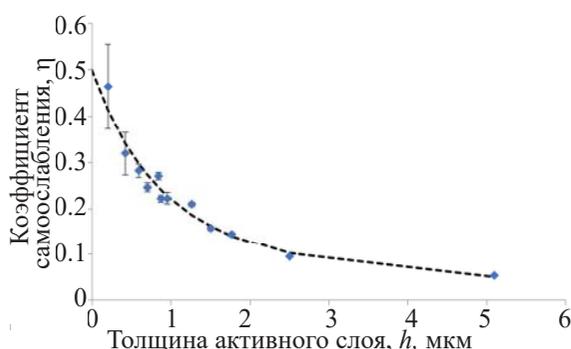


Рис. 3. Зависимость коэффициента самоослабления β-излучения ^{63}Ni от толщины осажденного слоя (излучение в угол 2π).

рассчитали коэффициент самоослабления по формуле:

$$\eta = \frac{A_{\eta}}{A}, \quad (5)$$

где A_{η} — скорость счета образца (регистрируемый выход β-частиц с поверхности источника), имп/мин; A — скорость счета образца после растворения, имп/мин.

Для подбора аналитической зависимости величины η от толщины осажденного слоя никеля h , мкм, сначала было рассмотрено произведение $P(h) = \eta h$. Поскольку абсолютная активность источника прямо пропорциональна толщине осажденного слоя, функция $P(h)$ описывает выход β-частиц с поверхности источника (поверхностную активность) в относительных единицах (а именно, в единицах длины). Из литературы известно (см., например, работу [26]), что эффект самопоглощения в источниках на основе ^{63}Ni хорошо описывается формулой

$$P(h) = W_{\infty}(1 - e^{-\mu h}), \quad (6)$$

где W_{∞} — асимптота выхода β-частиц для источников большой толщины, μ характеризует самопоглощение. Для подбора коэффициентов W_{∞} и μ следует достичь условия

$$\lim_{h \rightarrow 0} \eta(h) = 1/2 \quad (7)$$

Формула (7) показывает, что при бесконечно малых толщинах плоского источника через одну его грань выходит ровно половина произведенных β-частиц. Следовательно, коэффициенты W_{∞} и μ должны удовлетворять уравнению

$$\lim_{h \rightarrow 0} W_{\infty}(1 - e^{-\mu h}) / h = A_{\infty} \mu = 1/2 \quad (8)$$

т.е. $W_{\infty} = 1/(2\mu)$. Таким образом, подбор параметра μ с использованием метода наименьших квадратов для функции (6) с учетом уравнения (8) показал, что $\mu = 1.94 \text{ мкм}^{-1}$, при этом параметр $W_{\infty} = 0.26 \text{ мкм}$. Таким образом, зависимость коэффициента самоослабления η от толщины осажденного слоя никеля описывается аппроксимирующей функцией

$$\eta = 0.26(1 - e^{-1.94h}) / h, \quad (9)$$

что подтверждается экспериментальными данными, представленными на рис. 3. Полученная зависимость использовалась нами далее при оценке выхода β-излучения из источников, предназначенных для испытания полупроводниковых структур.

Изготовление источников для испытания полупроводниковых структур. На основании приведенных выше кинетических зависимостей выбирали концентрацию никеля в электролите и продолжительность процесса осаждения, обеспечивающие заданную толщину осажденного слоя. Концентрацию никеля в растворе контролировали до и после осаждения по изменению активности раствора. Массу m , мг, и толщину осажденного слоя никеля h , мкм, рассчитывали по формулам

$$m = \frac{\Delta A}{A_{\text{уд}}}, \quad (10)$$

$$h = \frac{\Delta A}{A_{\text{уд}}} \cdot \frac{10}{\rho S}, \quad (11)$$

где $\Delta A = A_1 - A_2$ — разность активностей раствора до и после осаждения никеля, ρ — плотность никеля (8.9 г/см^3), S — поверхность источника (1 см^2).

Активность ^{63}Ni в источнике рассчитывали по изменению активности радионуклида в растворе. Выход β-излучения проводили по данным измерения толщины слоя и активности ^{63}Ni по соотношению (4).

Характеристики изготовленных источников представлены в табл. 1. Оценку погрешностей определения параметров источников проводили стандартным образом с учетом закона накопления погрешностей. Подробный анализ погрешностей определения параметров источников приведен в дополнительных материалах.

Результаты определения массы осажденного слоя удовлетворительно, с точностью 10–15%, совпали с прогнозируемыми значениями, рассчитан-

Таблица 1. Характеристики изготовленных источников

№	[Ni] _{эл} , мг/10 мл	Время осаждения, мин	Масса Ni расчетная, мг	Масса Ni измеренная, мг	Толщина слоя Ni, мкм	Активность ⁶³ Ni в источнике, Бк, ·10 ⁻⁸	Выход β-излучения, с ⁻¹ , ·10 ⁻⁷
1	0.6	45	0.18	0.22 ± 0.01	0.24 ± 0.02	0.89 ± 0.05	3.55 ± 0.22
2	1.2	56	0.45	0.51 ± 0.03	0.57 ± 0.04	2.08 ± 0.12	6.30 ± 0.36
3	2.5	37	0.67	0.67 ± 0.04	0.76 ± 0.05	2.75 ± 0.17	7.20 ± 0.45
4	2.5	52	0.89	1.12 ± 0.14	1.26 ± 0.16	4.57 ± 0.21	8.67 ± 0.37
5	2.5	90	1.34	1.60 ± 0.06	1.80 ± 0.07	6.55 ± 0.17	9.10 ± 0.24
6	5	47	1.78	2.08 ± 0.15	2.33 ± 0.17	8.48 ± 0.56	9.29 ± 0.61
7	5	66	2.22	2.21 ± 0.12	2.49 ± 0.13	9.04 ± 0.42	9.29 ± 0.43
8	5	82	2.67	3.00 ± 0.09	3.38 ± 0.10	12.3 ± 0.2	9.38 ± 0.15
9	5	134	3.56	3.61 ± 0.17	4.06 ± 0.19	14.7 ± 0.6	9.34 ± 0.38
10	10	68	4.45	4.69 ± 0.19	5.27 ± 0.22	19.1 ± 0.6	9.35 ± 0.29

ными на основании предварительно измеренных кинетических зависимостей, что подтверждает возможность контролируемой реализации процесса при малых концентрациях радионуклида в растворе электролита. Отклонения экспериментальных данных от расчетных, вероятно, обусловлены погрешностями пробоотбора и вариабельностью условий осаждения никеля (температура, концентрация компонентов электролита, качество подготовки поверхности подложки и др.). В то же время примененные нами методы контроля позволяют оценить радиационные параметры ИИИ с погрешностью, не превышающей 10%, что можно считать удовлетворительным для практического использования ИИИ при испытаниях полупроводниковых структур БВЭП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения настоящей работы показана возможность контролируемого электрохимического осаждения тонких слоев радионуклида из электролитов с низким содержанием радионуклида. Предложена зависимость массы (толщины) осажденного слоя от времени электролиза при различных начальных концентрациях ⁶³Ni в электролите. Условия электролиза (начальная концентрация ⁶³Ni, продолжительность осаждения) для нанесения слоя заданной толщины при конкретных значениях плотности тока могут быть выбраны с использованием найденных кинетических зависимостей. Предложен новый способ оценки коэффициента самопоглощения бета-излучения ⁶³Ni и

расчета выхода β-частиц с поверхности источника (поверхностной активности), основанный на измерении поверхностной активности источников методом жидкостно-сцинтилляционного счета. Погрешность определения основных параметров источников не превышает при этом 10%.

Методология, описанная в настоящей работе, применима для изготовления источников с иной геометрией и/или с иными подложками, может применяться при варьировании состава электролита и условий осаждения радионуклида, в частности плотности тока, температуры, продолжительности осаждения и др.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по <https://doi.org/10.31857/S0033831122030121> для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Revankar S.T., Adams T.E. // J. Energy Power Sources. 2014. Vol. 1, N 6. P. 321.
2. Prelas M.A., Weaver C.L., Watermann M.L., Lukosi E.D., Schott R.J., Wisniewski D.A. // Prog. Nucl. Energ. 2014. Vol. 75. P. 117.
3. Krasnov A., Legotin S.A. // Instrum. Exp. Tech. 2020. Vol. 63, N 4. P. 437.

4. Быков А.С., Малинкович М.Д., Кубасов И.В., Кислюк А.М., Киселев Д.М., Ксенич С.В., Жуков Р.Н., Темиров А.А., Чичков М.В., Полисан А.А., Пархоменко Ю.Н. // Изв. вузов. Материалы электрон. техники. 2016. Т. 19, № 4. С. 221.
5. Petek M., Wike J.S., Phillips B.F., Sampson C.A. Plating nickel on copper coupons: ORNL/TM-10989. Oak Ridge, USA: Oak Ridge National Laboratory, December 1989.
6. Kumar M., Udhayakumar J., Gandhi Sh.S., Satpati A.K., Dash, A., Venkatesh M. // Appl. Radiat. Isot. 2009. Vol. 67, N 6. P. 1042.
7. Steeb J.L. Nickel-63 microirradiators and applications: PhD Dissertation. Georgia Inst. of Technology, August 2010. 146 p.
8. Сытин В.П., Теплов Ф.П., Череватенко Г.А. Радиоактивные источники ионизирующих излучений. М.: Энергоатомиздат, 1984. 128 с.
9. Харитонов И.Д., Меркушкин А.О., Веретенникова Г.В., Магомедбеков Э.П., Калмыков С.Н. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 1. С. 24.
10. Krasnov A.A., Starkov V.V., Legotin S.A., Rabinovich O.I., Didenko S.I., Murashev V.N., Cheverikin V.V., Yakimova E.B., Fedulova N.A., Rogozev B.I., Laryushkin A.S. // Appl. Radiat. Isot. 2017. Vol. 121. P. 71.
11. Yun-peng Liu, Xiao-bin Tang, Zhi-heng Xu, Liang Hong, Hao Wang, Min Liu, Da Chen // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 304, N 2. P. 517.
12. Aydin S., Kam E. I // Int. J. Energy Res. 2019. P. 1.
13. Guoping Zuo, Jianliang Zhou, Guotu K.E. // Appl. Radiat. Isot. 2013. Vol. 82. P. 119.
14. Belghachi A., Bozkurt K., Moughli H., Özdemir O., Amiri B., Talhi A. // Acta Phys. Polon. A. 2020. Vol. 137, N 3. P. 324.
15. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. Сер.: Аналитическая химия элементов / Под ред. А.И. Бусева. М.: Наука, 1966. 204 с.
16. Давыдов А.А., Марковин С.А., Попкова А.В., Федоров Е.Н. // Цветные металлы. 2016. № 7. С. 71.
17. <https://ritverc.com/ru/produkcija/promyshlennye-istochniki/istochniki-beta-izlucheniya/63ni>
18. Gamburg Yu.D., Zangari G. Theory and Practice of Metal Electrodeposition. New York: Springer, 2011. 378 p.
19. Бельский М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий: Справ. М.: Металлургия, 1985. 288 с.
20. Садаков Г.А. Гальванопластика. М.: Машиностроение, 1987. 288 с.
21. Torabi M., Dolati A. // J. Appl. Electrochem. 2010. Vol. 40. P. 1941.
22. Chassaing E., Jousellin M., Wiart R. // J. Electroanal. Chem. 1983. Vol. 157. P. 75.
23. Лукьянов В.Б., Бердоносоев С.С., Богатырев И.О., Заборенко К.Б., Иофа Б.З. Радиоактивные индикаторы в химии. Проведение эксперимента и обработка результатов. М.: Высш. шк., 1977. 280 с.
24. Zhang Li-feng, Ma Jun-ping, Zhang Lei, Zhang Hai-xu, Yan Su-juan, Yao Li-nong, Luo Zhi-fu // J. Isot. 2015. Vol. 28, N 1. P. 25.
25. Broda R., Cassette P., Kossert K. // Metrologia. 2007. Vol. 44. P. 36.
26. Sims, G.H.E., Juhnke, D.G. // Int. J. Appl. Radiat. Isot. 1967. Vol. 18. P. 727.

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ УРАНА(VI) СОРБЕНТОМ, СОДЕРЖАЩИМ ФРАГМЕНТЫ *n*-АМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

© 2022 г. Ф. Н. Бахманова

*Бакинский государственный университет, пр. Академика Захида Халилова 33,
Баку, AZ1148 Азербайджан
e-mail: fidan_chem@rambler.ru*

Поступила в редакцию 12.03.2021, после доработки 09.09.2021, принята к публикации 16.09.2021

Изучены сорбционные и комплексообразующие свойства модифицированного сорбента на основе сополимера малеинового ангидрида с метакриловой кислотой по отношению к урану(VI) и определены основные параметры сорбции металла. Основное внимание было уделено изучению влияния на сорбцию урана pH среды, продолжительности контакта (1–250 мин), ионной силы (0–1.4) и концентрации металла в растворе. Максимальная степень извлечения урана(VI) сорбентом достигается из растворов с pH 4. Сорбционное равновесие достигается после 3 ч. При увеличении ионной силы раствора выше 0.6 сорбция металла значительно уменьшалась. С увеличением концентрации урана(VI) в растворе величина его сорбции увеличивается и при концентрации 8×10^{-3} М достигает максимума: статическая емкость 539 мг/г. Определены условия десорбции урана(VI) разными минеральными кислотами (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) после концентрирования на предлагаемом сорбенте. Уран(VI) количественно десорбируется 2 М HCl. Степень извлечения урана(VI) в оптимальных условиях превышает 95%.

Ключевые слова: сорбция, уран (VI), концентрирование, десорбция, определение.

DOI: 10.31857/S0033831122030133, **EDN:** FQVRSF

ВВЕДЕНИЕ

Радиоактивные элементы, в том числе уран, являются весьма нежелательной примесью во многих объектах окружающей среды. В связи с токсичностью установление его присутствия и количества является актуальной задачей. Анализ природных и промышленных объектов с целью извлечения и определения урана(VI) проводят с использованием различных физико-химических методов: спектрофотометрических [1–5], хроматографических [6–9], сорбционных [10–20]. Однако возможности вышеуказанных методов не всегда позволяют определять микроколичества токсичных элементов в объектах различного состава. У некоторых методов чувствительность мала, некоторые требуют дорогое оборудование. Большинство сорбентов, используемых для концентрирования, имеют определенные недостатки. В

некоторых методах сорбция происходит при высокой температуре [19, 20], а при комнатной температуре поглощение металла не происходит. Некоторые из них обладают низкой сорбционной емкостью по отношению к урану(VI) [10–20]. Некоторые методы применимы только для растворов со слишком малой ионной силой [16]. В связи с этим важна разработка новых, простых методик извлечения и определения радиоактивных металлов на уровне значительно ниже предельно допустимой концентрации. В последнее время широко применяют сорбционные методы [21–28].

В настоящей работе предложена новая методика сорбционно-спектрофотометрического определения микроколичеств урана(VI). Предлагаемая методика основана на предварительном концентрировании урана(VI) из объекта с применением полимер-

Таблица 1. Зависимость сорбционной емкости (СЕ) от кислотности среды

РН	1	2	3	4	5	6	7
СЕ, мг/г	35	40	60	103	55	42	42

ного хелатного сорбента, содержащего фрагменты *n*-аминобензойной кислоты (ПАБК).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аппаратура. Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на иономере РНС-25. Оптическую плотность измеряли на фотоколориметре КФК 2 ($l = 1$ см).

Растворы, реагенты, сорбент. Использованы реактивы квалификации х.ч. Раствор урана(VI) (10^{-2} М) готовили растворением в дистиллированной воде точной навески соли $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ по методике [29]. Рабочие растворы получали разбавлением исходного. Необходимые значения рН поддерживали растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Для поддержания постоянной ионной силы использовали раствор KCl.

Определение урана после его предварительного концентрирования проводили спектрофотометрическим методом. В качестве спектрофотометрического реагента использовали 2,2',3,4-тетрагидрокси-3'-сульфо-5'-хлоразобензол (ТСХАБ), который получали азосочетанием диазотированного амина с пирогаллолом в слабокислой среде по методике [30].

В качестве твердой фазы использовали сорбент, содержащий фрагменты *n*-аминобензойной кислоты. Он синтезирован по методике [31]. Для применения в анализе гранулы сорбента растирали в агатовой ступке и просеивали через сито (0.14 мм).

Методика эксперимента. Сорбцию изучали в статических условиях: в градуированную пробирку с притертой пробкой вводили раствор урана(VI), добавляли аммиачно-ацетатный буферный раствор для создания необходимой кислотности до объема 20 мл. Вносили 0.05 г сорбента, пробирку закрывали пробкой на 3 ч, время от времени раствор перемешивали путем встряхивания, затем раствор декантировали. Раствор был прозрачным. В элюате концентрацию урана(VI) определяли фотометрическим методом с использованием ТСХАБ. Концен-

Таблица 2. Зависимость сорбционной емкости от ионной силы

<i>I</i>	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4
СЕ, мг/г	103	103	103	90	74	51	22

трация урана(VI) определена из градуировочного графика.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании основное внимание было уделено изучению влияния на сорбцию урана(VI) рН среды, продолжительности контакта, ионной силы, концентрации металла в растворе.

Влияние кислотности среды на сорбцию. Установлено, что максимальная степень извлечения урана(VI) сорбентом достигается из растворов с рН 4. Результаты анализа представлены в табл. 1.

При малых значениях рН (1–3) жидкой фазы низкая степень извлечения может быть связана с протонизацией функциональных групп, находящихся в фазе сорбента и малой степенью набухаемости полимера.

При таких значениях рН ионы U(VI) находятся в виде UO_2^{2+} [32]. При увеличении рН жидкой фазы (рН 4) степень набухаемость таких полимерных сорбентов увеличивается. Максимальная степень извлечения урана сорбентами достигается из растворов с рН 4.

Было исследовано зависимость сорбции от продолжительности контакта. Результаты исследования показали, что сорбционное равновесие достигается после 3 ч контакта сорбента с металлом. Во всех дальнейших экспериментах продолжительность контакта для установления сорбционного равновесия составляла 3 ч (рис. 1).

Влияние ионной силы раствора. Уран (VI) сорбировали из растворов с ионной силой (*I*) 0.1–1.4. Результаты исследования (табл. 2) показали, что значительное уменьшение сорбции металла наблюдалось из растворов с ионной силой более 0.6. Все дальнейшие исследования проводили в растворах с ионной силой, равной 0.6. В растворах ионную силу создавали с использованием KCl.

Влияние концентрации урана(VI) на сорбцию. С увеличением равновесной концентрации урана(VI) в растворе его сорбция увеличивается и при

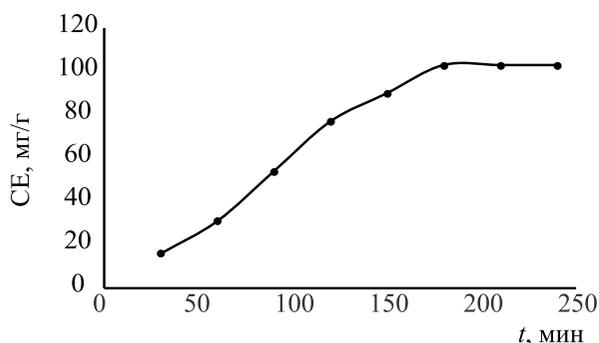


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости от продолжительности контакта сорбента с раствором.

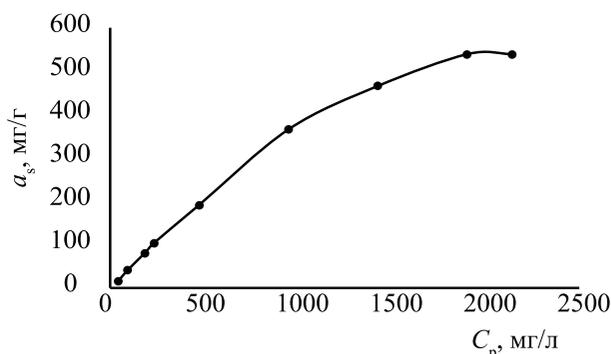


Рис. 2. Изотерма сорбции урана(VI) синтезированным сорбентом. $m_{\text{сорб}} = 50$ мг, $V = 20$ мл, pH 4.

концентрации 1904 мг/л становится максимальной: статическая емкость 539 мг/г (рис. 2).

Исследована возможность и определены условия десорбции урана(VI) разными минеральными кислотами (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) после концентрирования на сорбенте. Показано, что уран(VI) количественно десорбируется 2 М HCl (табл. 3).

Возможно многократное использование регенерированного сорбента для концентрирования. Для регенерации сорбента использовали 2 М HCl . Результаты представлены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что первые 3 цикла после регенерации сорбционная емкость сорбента

совсем не изменяется, в последующих циклах наблюдается небольшое уменьшение сорбционной емкости. Результаты анализа показали возможность использования сорбента в 7–8 циклах сорбции/десорбции.

После определения оптимальных условий концентрирования разработанный метод успешно применен для определения микроколичеств урана(VI) из воды реки Акстафа Газахского района (Азербайджан) с предварительным концентрированием (табл. 5).

Выполнение анализа. 3000 мл отфильтрованной анализируемой пробы доводили до нужного значения pH добавлением HNO_3 и оставляли на 3 ч в круглодонной колбе со 100 мг сорбента. Сорбированные ионы металла элюировали 30 мл 2 М HCl . В элюате концентрацию урана(VI) определяли фотометрическим методом.

Таблица 3. Влияние природы и концентрации кислоты на степень десорбции урана(VI) ($n = 5$)

Кислота	Концентрация, моль/л	Степень десорбции, %
HCl	0.5	79
	1.0	87
	2.0	95
HClO ₄	0.5	77
	1.0	88
	2.0	92
HNO ₃	0.5	82
	1.0	86
	2.0	90
H ₂ SO ₄	0.5	76
	1.0	84
	2.0	89

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показало возможность использования матрицы сополимера мале-

Таблица 4. Сорбционная емкость сорбента после регенерации.

Цикл использования сорбента	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й	7-й	8-й
CE, мг/г	539	539	539	539	535	532	530	530

Таблица 5. Результаты определения урана (VI) в р. Акстафа Газахского района (Азербайджан) ($n = 5$, $P = 0.95$)

Найдено фотометрическим методом, U(VI), мкг/л	Найдено U(VI), мкг/л (ICP-OES thermo ICAP 7400 DUO)
0.29 ± 0.030	0.30 ± 0.033

инового ангидрида с метакриловой кислотой, модифицированной *n*-аминобензойной кислотой, для сорбционно-фотометрического определения урана(VI). Сорбент, примененный для определения микроколичеств урана(VI), обладает более высокими сорбционными свойствами (сорбционная емкость, продолжительность контакта, концентрирование, влияние ионной силы) по сравнению с известными в литературе [10–21]. Предлагаемый сорбент можно использовать повторно 7–8 циклов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Lutfullah, Khan F., Rahman N., Azmib S.N.H.* // Indian J. Chem. Technol. 2009. Vol. 16. P. 437–441.
2. *Khayatian G., Hassanpoor S., Amir R. J., Azar, Sajjad Mohebbi.* Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Uranium (VI) using Modified Magnetic Iron Oxide Nanoparticles in Environmental and Biological Samples // J. Braz. Chem. Soc., 2013. Vol. 24, N 11. p. 1808–1817.
3. *Elhefnawy O.A.* // Radiochim. Acta. 2017. Vol. 105, N 12. P. 993–1004.
4. *Ozdemir S., Oduncu M.K., Kilinc E., Soylak M.* // J Environ Radioact. 2017. Vol. 171. P. 217–225.
5. *Thakur R., Tarafder P.K., Jha R.R.* // Radiochim. Acta. 2019. Vol. 107, N 4. P. 327–337.
6. *Jaison P.G., Telmore V.M., Kumar P., Aggarwal S.K.* // J. Chromatogr. Sci. 2011. Vol. 49, N 9. P. 657–664. <https://doi.org/10.1093/chrsci/49.9.657>
7. *Saad E.M., Mansour R.A., El-Asmy A., El-Shahawi M.S.* // Talanta. 2008. Vol. 76, N 5. P. 1041–1046.
8. *Ahmed S.H.* // Nucl. Sci. Sci. J. 2018. Vol. 7. P. 165–176.
9. *Mirza M.A., Khuhawar M.Y., Arain R., Aziz M.Ch.* // Arab. J. Chem. 2018. Vol. 11, N 3. P. 305–312.
10. *Xiao J., Jing Y., Wang X., Yao Y., Jia Y.* // Chem. Select. 2018. Vol. 3, N 43. P. 12346–12356.
11. *Kuznetsov V.V., Zemyatova S.V., Kornev K.A.* // J. Anal. Chem. 2014. Vol. 69, N 2. P. 105–110.
12. *Hassan J., Hosseini S.M., Mozaffari S., Jahanparast B., Karbasi M.H.* // J. Braz. Chem. Soc. 2014. Vol. 25, N 6. P. 1086–1090.
13. *Jie C., Zaijun L., Ming L.* // Int. J. Environ. Anal. Chem. 2008. Vol. 88, N 8. P. 583–590.
14. *Anagnostopoulos V., Symeopoulos B., Bourikas K., Bekatorou A.* // Int. J. Environ. Sci. Technol. 2016. Vol. 13, N 1. P. 285.
15. *Shao D., Wang X., Li J., Huang Y., Ren X., Hou G., Wang X.* // Environ. Sci.: Water Res. Technol. 2015. Vol. 1, N 2. P. 169.
16. *Xiao J., Jing Y., Yao Y., Xie S., Wang X., Shi C., Jia Y.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 310, N 3. P. 1001.
17. *Yuan D., Chen L., Xiong X., Yuan L., Liao S., Wang Y.* // Chem. Eng. J. 2016. Vol. 285. P. 358.
18. *Yuan D., Chen L., Xiong X., Zhang Q., Liao S., Yuan L., Wang Y.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 309, N 3. P. 1227.
19. *Zhou K., Liu Y., Yang Z., Liu H., Xie T.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2016. Vol. 63. P. 453.
20. *Hallaji H., Keshtkar A.R., Moosavian M.A.* // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2015. Vol. 46. P. 109.
21. *Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Алирзаева Э.Н., Шамилов Н.Т., Чырагов Ф.М.* // Радиохимия. 2018. Т. 60, N 2. С. 175.
22. *Басаргин Н.Н., Магеррамов А.М., Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Алиева Т.И., Чырагов Ф.М.* // ЖАХ. 2013. Т. 68, № 2. С. 136.
23. *Aliyev E.H., Bahmanova F.N., Hamidov S.Z., Chyragov F.M.* // Proc. Univ. Appl. Chem. Biotechnol. 2020. Vol. 10, N 1. P. 107.
24. *Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Chyragov F.M.* // Proc. Univ. Appl. Chem. Biotechnol. 2019. Vol. 9, N 2. P. 194.
25. *Maharratov A.M., Hajiyeva S.R., Bahmanova F.N., Gamidov S.Z., Chyragov F.M.* // J. Anal. Chem. 2011. Vol. 66, N 5. P. 465.
26. *Бахманова Ф.Н., Гаджиева С.Р., Чырагов Ф.М.* // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 5. С. 420.
27. *Bahmanova F.N.* // J. Anal. Chem. 2020. Vol. 75, N 9. P. 1116.
28. *Bahmanova F.N., Hajiyeva S.R., Alirzaeva E.N., Shamilov N.T., Chyragov F.M.* // J. Chem. Soc. Pak. 2020. Vol. 42, N 3. P. 413–417.
29. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для микро-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с.
30. *Гамбаров Д.Г.* Новый класс фотометрических реагентов – азосоединения на основе пирогаллола: Дис. ... д.х.н. М., 1984. 295 с.
31. *Mamedova S.Sh., Alieva R.A., Khanlarov T.G., Gambarov D.G.* // Chem. Chem. Technol. 2004. N 7. P. 92.
32. *Назаренко В.А., Антонович В.П., Навская Е.М.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 192 с.