

СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 6, 2021

Полуэмпирический расчет выхода продуктов окислительно-восстановительной реакции азотной кислоты с металлами и их оксидами <i>Л. В. Арсеенков, А. М. Сафиулина, А. В. Белов</i>	503
Сорбция радионуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{233}U на различных природных сорбентах <i>В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, П. Е. Белоусов, В. В. Крупская</i>	510
Совместное удаление N_2O и CH_3I из воздушного потока при его пропускании через Ag-содержащие неорганические композиты <i>С. А. Кулюхин, М. П. Горбачева</i>	517
Сорбция NdF_3 и ThF_4 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. Акатовнов</i>	525
Сорбция карбонатных форм урана(VI) в динамическом режиме с использованием волокнистых ионитов ФИБАН <i>О. В. Перлова, Е. И. Текменжи, Н. А. Перлова, А. П. Поликарпов</i>	533
Сорбция ^{60}Co композитным сорбентом Термоксид 35 в присутствии гуминовых кислот <i>Е. В. Поляков, Е. И. Денисов, И. В. Волков</i>	545
Сорбционный способ очистки препаратов ^{90}Y и разделения пары ^{90}Sr – ^{90}Y <i>В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, Г. В. Костикова</i>	553
Выделение $^{117\text{m}}\text{Sn}$ из облученного протонами интерметаллида титан–сурьма <i>Е. В. Лапина, С. В. Ермолаев, Б. Л. Жуйков</i>	559
Изучение методом РФЭС керамик на основе муратаита, содержащих лантаниды <i>К. И. Маслаков, Ю. А. Тетерин, О. И. Стефановская, С. Н. Калмыков, А. Ю. Тетерин, К. Е. Иванов, С. С. Данилов, С. В. Юдинцев, Б. Ф. Мясоедов</i>	572
Иммобилизация технеция в натрийалюможелезофосфатное стекло: степень окисления технеция и железа, гидротермальная устойчивость стекла <i>С. С. Данилов, А. В. Фролова, А. Ю. Тетерин, К. И. Маслаков, Ю. А. Тетерин, С. А. Куликова, С. Е. Винокуров</i>	582
Выход и истечение радиоактивных благородных газов при подземных ядерных взрывах различного назначения <i>Ю. В. Дубасов</i>	591

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЫХОДА ПРОДУКТОВ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ РЕАКЦИИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ С МЕТАЛЛАМИ И ИХ ОКСИДАМИ

© 2021 г. Л. В. Арсеенков*, А. М. Сафиулина**, А. В. Белов

*Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. А. А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, д. 5
e-mail: *leon.arseenkov@yandex.ru, **alfiya.safulina@mail.ru*

Поступила в редакцию 08.09.2020, после доработки 17.11.2020, принята к публикации 24.11.2020

Разработана методика полуэмпирического расчета выхода продуктов окислительно-восстановительной реакции азотной кислоты с ураном и его оксидами различного состава, а также железом. Предложенная методика позволяет получить технологические данные при растворении ОЯТ, а также при дополнительной волоксации облученного топлива при недостатке анализов. Продемонстрирован метод использования уравнений материального баланса для контроля достоверности экспериментальных и технологических результатов, а также надежности аналитического контроля.

Ключевые слова: уран, оксид урана, азотная кислота, продукты восстановления, переработка ОЯТ, замкнутый ядерный топливный цикл.

DOI: 10.31857/S0033831121060010

ВВЕДЕНИЕ

При гидрометаллургической переработке облученного ядерного топлива (ОЯТ) традиционно используется азотная кислота. В процессе растворения образуются не только нитраты металлов, но и газообразные продукты разложения азотной кислоты, которые необходимо утилизировать. Для разработки технологического процесса необходимо измерять в прямом эксперименте состав продуктов разложения азотной кислоты в различных процессах для поиска систем утилизации газов [1–4]. В связи со сложностью слежения газовых выбросов в технологической цепочке, связанной с затрудненностью доступа в радиационную зону, необходимо использовать не только прямые методы контроля газов, но и расчетные. Поэтому нами предложен полуэмпирический метод расчета выхода продуктов окислительно-восстановительной реакции азотной кислоты с оксидами урана различного состава, а также с металлическим ураном.

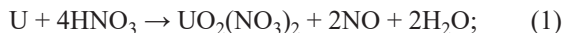
Взаимодействие азотной кислоты с металлами давно привлекало внимание исследователей тем, что в отличие от большинства других минеральных кислот процесс сопровождается выделением не только водорода, но и целого спектра преимущественно газообразных продуктов восстановления (ПВ) азотной кислоты. Еще из ранних исследований известно [6–9], что азотная кислота при взаимодействии с металлами восстанавливается с образованием широкого спектра веществ: NO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 , NH_2OH и N_2H_4 . Следовательно, образуются соединения азота в степенях окисления от -3 до $+4$ с водородом и кислородом [6–9]. Образование того или иного продукта восстановления HNO_3 принято связывать лишь с активностью металла и концентрацией кислоты. Кроме того, количественный состав продуктов восстановления HNO_3 в реакциях с металлами изучен лишь в единичных случаях.

Для примера в работе [10] в качестве ПВ при растворении в азотной кислоте металлического железа приводятся все выше упомянутые продукты, за

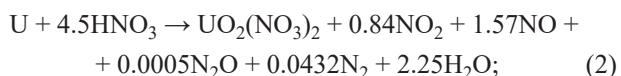
исключением азотистой кислоты, гидразина и гидроксилamina. При этом отмечается, что при их одновременном выделении относительное содержание в ряду NO_2 , NO , N_2O , N_2 , NH_3 смещается влево при увеличении концентрации азотной кислоты, что характерно и при переходе от железа к менее электрохимически активным металлам, например к меди [8].

С развитием ядерной энергетики и связанной с ней технологии регенерации ОЯТ широкое развитие получило использование процессов химического растворения металлов, их сплавов и оксидов в водных растворах азотной кислоты. Для проектирования и реального осуществления таких процессов и связанных с ними операций газоочистки, а также подготовки жидких отходов к захоронению стало необходимым иметь точные данные о стехиометрии процессов растворения ОЯТ и их основных и побочных продуктах [11–19].

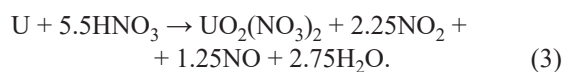
В работе [11, 12] показано, что в зависимости от концентрации азотной кислоты растворение урана может проходить по следующим суммарным реакциям:



при 11 моль/л [11]:



при 13 моль/л [12]:



По другим экспериментальным данным, в число продуктов реакции в небольших количествах входят, кроме того, водород и нитрат аммония.

Как видно из уравнений (1)–(3), для урана справедливы приведенные в работе [10] закономерности, касающиеся изменения относительного выхода ПВ азотной кислоты. В то же время в приведенной литературе нигде не упоминаются гидразин, гидроксилamin и азотистая кислота в качестве ПВ. Следует отметить, что азотистая кислота присутствует и играет важную роль при растворении оксидов урана, являясь катализатором [20]. В конечном азотнокислом растворе после завершения реакции при температуре кипения азотистая кислота присутствует в количестве порядка 0.01 моль/л. Высо-

кая температура в конце процесса нужна для удаления растворенных газов из жидкой фазы и вытеснения газообразных продуктов из аппарата растворения с дефлегматором парами воды. Эксперименты с небольшим количеством реагентов проводятся в атмосфере инертного газа для исключения взаимодействия оксида азота с кислородом и завышения содержания азота в продуктах реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как в исследовательской, так и в производственной практике не всегда возможно получить всю информацию о количестве и относительном содержании ПВ, расходе кислоты и объеме выделяющихся газообразных ПВ. В этой связи полезно иметь подходящее математическое выражение или систему выражений, связывающих данные параметры и позволяющих провести их независимый расчет, уточнить известные или проверить сомнительные данные. Такие выражения можно получить на основе материального баланса в рассматриваемой системе химических превращений.

Процесс растворения металла в азотной кислоте достаточно сложен и состоит из большого числа параллельных и последовательных реакций. Эти реакции связаны с окислением металла, как правило, до его высшей степени окисления и восстановления атомов азота кислоты до различных степеней окисления. При этом происходят реакции ПВ с исходными реагентами и друг с другом. Математическое описание процесса упрощается за счет того, что для технологии важно знать в первую очередь только расход вводимых в систему аппаратов растворения (САР = рабочий аппарат + дефлегматор) реагентов (металл + кислота) и состав выходящих из него вновь образовавшихся продуктов (растворенная соль металла, вода, продукты восстановления). Другими словами, САР представляется как «черный ящик», в который ввели 1 моль металла M , m молей азотной кислоты, а на выходе получили нитрат металла $M(\text{NO}_3)_z$, где z – степень окисления иона металла M^{z+} или его оксоиона MO_x^{z+} , и сумму ПВ $[\Sigma(\text{ПВ})]$.

Описать обобщенный материальный баланс можно двумя способами: или как сумму n параллельных реакций, в каждой из которых образуется

Таблица 1. Значения числа электронов, полученных при восстановлении азота и водорода в САР

ПВ	NO ₂	NO	N ₂ O	N ₂	NH ₄ NO ₃	H ₂
Δe _y	1	3	8	10	8 ^a	2 ^a

^a В случае NH₄NO₃ необходимо учесть дополнительный расход кислоты на образование его аниона, а в случае H₂ – вдвое сократить, так как на образование нитрата и окисление расходуется два компонента одной и той же молекулы HNO₃.

только один (*i*-й) ПВ, или как результат одной суммарной реакции с параллельным выходом *n* продуктов. В обоих случаях расход азотной кислоты (*m* молей на моль металла) определяется как сумма ее долей, необходимых для образования нитрата M(NO₃)_z (*m_z* = *z*) и для окисления металла (*m_g*).

По первой схеме *m_в* можно представить как

$$m_{\text{в}} = \sum_{i=1}^n m_i r_i, \quad (4)$$

где *m_i* – расход кислоты на образование *i*-го ПВ, а *r_i* – доля металла, прореагировавшего по *i*-й реакции.

В свою очередь

$$m_i = \frac{z}{\Delta e_i y_i}, \quad (5)$$

где Δe_{*i*} – число электронов, полученных восстанавливаемым атомом (азотом или водородом) *i*-го ПВ, а *y_i* – число таких атомов.

Просуммировав перечисленные составляющие расхода азотной кислоты в САР, получим

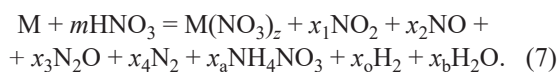
$$m = m_{\text{в}} + m_i = z + \sum_{i=1}^n \frac{z r_i}{\Delta e_i y_i} = z \left[1 + \frac{r_i}{\Delta e_i y_i} \right]. \quad (6)$$

Параметры Δe_{*i*} *y_i* для известных и технологически значимых ПВ приведены в табл. 1.

Величину *r_i* можно определить только как молярную долю *i*-го ПВ в сумме молей всех ПВ на 1 моль металла.

Уравнение (7) позволяет рассчитать расход кислоты по результатам анализа ПВ (газообразных и в растворе) или проверить достоверность анализа при известном расходе кислоты.

По второй схеме стехиометрия процесса представляется суммарным уравнением реакции



Значение *x_i* представим следующим образом:

$$x_i = r_i m_i = \frac{r_i z}{\Delta e_i y_i}. \quad (8)$$

Преобразуя уравнение (8), получим

$$r_i = \frac{x_i \Delta e_i y_i}{z}. \quad (9)$$

На основе уравнения (7) можно составить уравнения материального баланса:

по азоту:

$$m = z + x_1 + x_2 + 2x_3 + 2x_4 + 2x_a, \quad (10)$$

по кислороду:

$$3m = 3z + 2x_1 + x_2 + 2x_3 + 3x_a + x_b, \quad (11)$$

по водороду:

$$m = 4x_a + 2x_o + 2x_b, \quad (12)$$

а также по измеряемому объему газообразных ПВ (*V* молей на моль металла):

$$V = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_o. \quad (13)$$

Уравнение сохранения заряда не использовалось, так как оно автоматически входит в состав уравнений (10) и (12).

На базе системы уравнений (10)–(13) можно получить более простые системы для отдельных конкретных случаев. Например, для случая (14) с выделением при растворении только двух ПВ – NO₂ и NO – справедливо выражение



Вместо уравнений (10)–(13) получим три уравнения материального баланса с четырьмя неизвестными (*V*, *m*, *x₁*, *x₂*):

по азоту:

$$m = z + x_1 + x_2, \quad (10a)$$

по кислороду:

$$2.5m = 3z + 2x_1 + x_2, \quad (11a)$$

по сумме газов:

$$V = x_1 + x_2. \quad (13a)$$

Зная количество одного из газообразных ПВ, можно оценить все остальные:

$$m = z + V = 1.333z + 0.667x_1 = 2(x - x_2), \quad (15)$$

$$V = m - z = 0.333z + 0.667x_1 = z - 2x_2, \quad (16)$$

$$x_1 = 1.5V - 0.5z = 1.5m - 2z = z - 3x_2, \quad (17)$$

$$x_2 = 0.5z - 0.5V = z - 0.5m = 0.333z - 0.333x_1. \quad (18)$$

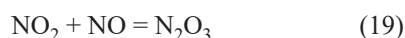
Для более сложного процесса, проходящего с выделением четырех газообразных продуктов NO_2 , NO , N_2O , N_2 , получим систему из трех уравнений с шестью неизвестными (при заданном z):

$$m = z + x_1 + x_2 + 2x_3 + 2x_4, \quad (10b)$$

$$2.5m = 3z + 2x_1 + x_2 + 2x_3, \quad (11b)$$

$$V = x_1 + x_2 + x_3 + x_4. \quad (13b)$$

Для полного решения системы нужно знать или выход трех газов, или выход одного из них, а также m и V . Без использования газоанализатора можно определить m по анализу исходного и конечного растворов, V интегрированием зависимости скорости выделения газов от времени и x_1 по поглощению NO_2 в щелочной ловушке. При этом следует иметь в виду, что сдвинутое при комнатной и более высокой температуре влево равновесие



при взаимодействии газовой смеси со щелочным раствором резко смещается вправо, приводя к поглощению NO раствором. Чтобы уточнить количества обнаруженных в ловушке газов необходимо проанализировать раствор как на изменение концентрации щелочи, так и на содержание в нем нитрит-иона.

Выходы остальных трех газов рассчитываются по уравнениям

$$x_2 = z - m + 2V - x_1, \quad (20)$$

$$x_3 = 3.5m - 4z - 2V - x_1, \quad (21)$$

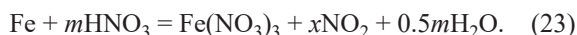
$$x_4 = 3z - 2.5m + V + x_1. \quad (22)$$

Возможности описанных подходов можно продемонстрировать на примере доступных экспериментальных данных. В работе [10] в графической форме представлены зависимости состава газов, выделяющихся при растворении железа в водных растворах с концентрациями азотной кислоты от 1.6 до 15.2 моль/л.

Нами были описаны четыре случая, в которых в состав ПВ входило от одного до пяти газообразных продуктов.

На основании только этих данных можно рассчитать количество каждого из газов, их сумму, а также стехиометрический расход кислоты в реакции окислительно-восстановительного растворения.

Простейший случай с одним ПВ описывается уравнением



Приведем материальные балансы по азоту:

$$m = 3 + x; \quad (10c)$$

по кислороду:

$$3m = 9 + 2x + 0.5m. \quad (11c)$$

Решение простой системы показывает, что в данном случае $m = 6$ и $x = 3$ молей на моль железа.

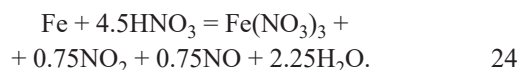
В варианте с равными выходами двух газов материальные балансы по азоту и кислороду описываются как (11d) и (12d) соответственно:

$$m = 3 + 2x. \quad (10d)$$

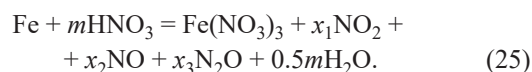
$$2.5m = 9 + 3x. \quad (11d)$$

Решение системы дает значения $m = 4.5$, $x = 0.75$ и $V = 1.5$.

Таким образом, в 11.2 моль/л азотной кислоте растворение железа идет по уравнению (24)



Растворение железа в растворе 8.8 моль/л HNO_3 в общем виде описывается как



По данным о составе газов (табл. 2) известны соотношения между количествами оксидов азота, и поэтому все их коэффициенты можно выразить через один из них. Обозначим $x_1 = x$, тогда $x_2 = 6.5x$ и

Таблица 2. Состав газообразных продуктов восстановления в САР в зависимости от концентрации азотной кислоты

Концентрация HNO ₃ , моль/л	Состав газообразных ПВ, об%				
	NO ₂	NO	N ₂ O	N ₂	NH ₃
1.6	5	20	5	10	50
8.8	10	65	25	–	–
11.2	50	50	–	–	–
15.2	100	–	–	–	–

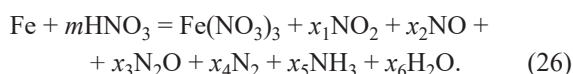
$x_3 = 2.5x$. Тогда балансы по азоту и кислороду будут выглядеть как (10e) и (11e) соответственно:

$$m = 3 + x + 6.5x + 5x = 3 + 12.5x, \quad (10e)$$

$$2.5m = 9 + 2x + 6.5x + 2.5x = 9 + 11x. \quad (11e)$$

Совместное решение этих двух уравнений позволило получить значения $m = 3.925$ и $x_1 = x = 0.074$, а затем и $x_2 = 6.5x = 0.481$ и $x_3 = 2.5x = 0.185$. И, наконец, $V = x_1 + x_2 + x_3 = 0.74$ моля на моль железа.

Наиболее сложная задача связана с растворением железа в наиболее слабом растворе 1.6 моль/л HNO₃, когда кроме оксидов азота в число продуктов реакции входят ещё молекулярный азот и аммиак:



Следуя тому же принципу и данным о составе газов (табл. 2), получим выражения $x_1 = x$, $x_2 = 4x$, $x_3 = x$, $x_4 = 2x$, $x_5 = 10x$.

С появлением второго (кроме воды) продукта, содержащего водород, возникла необходимость в материальном балансе по водороду (12f):

$$m = 3x_5 + 2x_6 = 30 + 2x_6. \quad (12f)$$

Из уравнения (12f) следует, что $x_6 = 0.5m - 15x$.

Далее используем описанные выше балансы по азоту (10f) и кислороду (11f):

$$m = 3 + x + 4x + 2x + 4x + 10x = 3 + 21x, \quad (10f)$$

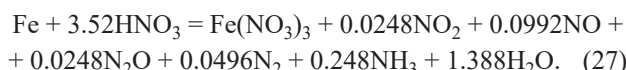
$$3m = 9 + 2x + 4x + x + 0.5m - 15x \Rightarrow \Rightarrow 2.5m = 9 - 8x \Rightarrow m = 3.6 + 3.2x. \quad (11f)$$

При решении уравнений (10f) и (11f) получаем $m = 3.52$ и $x = x_1 = 0.0248$, и далее $x_2 = 0.0992$, $x_3 = 0.0248$, $x_4 = 0.0496$, $x_5 = 0.248$, $x_6 = 1.388$ и $V = 0.4464$ на 1 моль железа.

Контроль баланса по водороду $\sum \text{H} = m = 3.52$,

$$m = 3x_5 + 2x_6 = 0.744 + 2.776 = 3.52, \quad (12f)$$

свидетельствует о правильности расчета. В итоге растворение железа в 1.6 моль/л азотной кислоте описывается реакцией



Для радиохимической технологии отдельный интерес представляют реакции с соединениями урана. В их случае в базовые уравнения материального баланса следует внести поправки, связанные с образованием уранил-иона, когда для иона UO_2^{2+} $z = 2$, а вместо уравнений (10)–(13) получим:

по азоту:

$$m = 2 + x_1 + x_2 + 2x_3 + 2x_4, \quad (10g)$$

по кислороду:

$$2.5m = 8 + 2x_1 + x_2 + x_3; \quad (11g)$$

а также по общему объему газообразных ПВ (V молей на моль металла):

$$V = x_1 + x_2 + x_3 + x_4. \quad (13g)$$

Решим эту систему уравнений для экспериментальных данных, соответствующих уравнению (3), в предположении, что нам известно только значение $m = 5.5$, а x_3 и $x_4 = 0$. Тогда

$$3.5 = x_1 + x_2, \quad (10g^*)$$

$$5.75 = 2x_1 + x_2. \quad (11g^*)$$

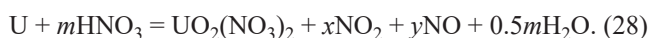
В результате получаем $x_1 = 2.25$ и $x_2 = 1.25$, а $V = 3.5$ в полном согласии с экспериментальными данными [18, 19].

По многочисленным экспериментальным данным известно, что при растворении металлического урана, а также его оксидов в растворах азотной кислоты основными продуктами восстановления азота(V) являются газообразные диоксид и монооксид азота NO₂ и NO [17–19]. Из-за существенного различия в их степенях окисления значительно раз-

личаются и расходы азотной кислоты при преимущественном образовании каждого из них.

С использованием уравнений материального баланса в окислительно-восстановительных реакциях растворения уранового ядерного топлива можно оценить как минимальные, так и предельные значения расхода азотной кислоты, а также по изменению концентрации кислоты определить объем и состав газообразных продуктов.

Для металлического урана справедливо общее уравнение реакции



Материальные балансы по азоту и кислороду смутряются как

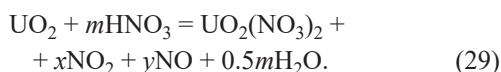
$$m = 2 + x + y, \quad (10h)$$

$$2.5m = 8 + 2x + y. \quad (11h)$$

Выражая x через y (или наоборот) в одном уравнении и подставляя его в другое, получим их зависимости от m : $x = 1.5m - 6$ и $y = 4 - 0.5m$.

Минимальный расход кислоты наблюдается при выделении только NO и $x = 0$ и составляет $m = 4$ моля на моль урана, а максимальный – $m = 8$ при $y = 0$, когда выделяется только диоксид азота, что возможно только при избытке высококонцентрированной кислоты.

Растворение диоксида урана проходит по аналогичному уравнению:



Материальный баланс по азоту здесь аналогичен уравнению (10h), а уравнение материального баланса для кислорода несколько отличается (11i):

$$m = 2 + x + y, \quad (10i)$$

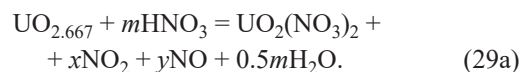
$$2.5m = 6 + 2x + y. \quad (11i)$$

Тем же методом получим $x = 1.5m - 4$ и $y = 2 - 0.5m$; при $y = 0$ $x = 2$, $m = 4$, а при $x = 0$ $y = 0.667$ и $m = 2.667$.

Таким образом, растворение диоксида урана проходит с расходом кислоты в пределах от 2.667 до 4 молей на моль диоксида.

Если в технологии переработки ОЯТ используется операция его волоксидации, т.е. окисления UO_2 до U_3O_8 , то именно этот оксид поступит на растворение. Для удобства расчета расхода азотной кисло-

ты, а также сравнимости полученных результатов с вышеописанными случаями представим этот оксид в форме соединения с одним атомом урана. Тогда уравнение реакции предстанет как



Уравнение материального баланса по азоту и кислороду:

$$m = 2 + x + y, \quad (10j)$$

$$3m + 2.667 = 8 + 2x + y + 0.5m \Rightarrow 2.5m = 5.333 + 2x + y. \quad (11j)$$

Решая задачу, получим $x = 1.5m - 3.333$ и $y = 1.333 - 0.5m$. Соответственно при $x = 0$ $m = 2.222$, а $y = 0.222$, тогда как при $y = 0$ $m = 0.667$, а $x = 0.667$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная методика позволяет получить некоторые технологические данные о процессах растворения металлов и их оксидов в азотной кислоте при недостатке анализов. Показаны границы значений расходов азотной кислоты, которые не могут нарушаться при растворении приведенных соединений урана. На показанных примерах продемонстрирован метод использования уравнений материального баланса для контроля достоверности экспериментальных и технологических результатов, а также надежности аналитического контроля.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев П.Н., Гагаринский А.Ю., Кухаркин Н.Е., Семченков Ю.М., Сидоренко В.А., Субботин С.А., Цибульский В.Ф., Шимкевич А.Л., Штрэмбах Я.И. // Атом. энергия. 2017. Т. 122, № 3. С. 123–126. <https://doi.org/10.1007/s10512-017-0249-5>
2. Лебедев В.М. Ядерный топливный цикл: Технологии, безопасность, экономика. М.: Энергоатомиздат. 2005. 316 с.

3. Варжека Й., Вацлавин Э., Йонаш М. // Исследования в области переработки облученного топлива: Сб. докл. IV симп. СЭВ. Карловы Вары (Чехословакия), 28 марта–1 апреля 1977 г. Т. 1. С. 62.
4. Бондин В.В., Бычков С.И., Ревенко Ю.А., Ефремов И.Г., Мурзин А.А., Шадрин А.Ю., Бабаин В.А., Романовский В.Н., Кудрявцев Е.Г. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 3. С. 218–220.
<https://doi.org/10.1134/S1066362208030065>
5. Кащеев В.А., Шадрин А.Ю., Рыкованов Г.Н., Дырда Н.Д., Макеева И.Р., Хмельницкий Д.В., Алексеев П.Н. // Атом. энергия. 2019. Т. 127, № 2. С. 82–87.
<https://doi.org/10.1007/s10512-019-00591-5>
6. Joss E.J. // J. Phys. Chem. 1925. Vol. 30, N 9. P. 1222–1275.
<https://doi.org/10.1021/j150267a013>
7. Бейли К. Торможение химических реакций. М.; Л.: Госхимиздат, 1940. 462 с.
8. Коршунов А.В., Ковалева С.В., Гладышев В.П. // Изв. Томского политехн. ун-та. 2004. Т. 307, № 3. С. 86–89.
9. Hedges E.S. // J. Chem. Soc. 1930. P. 561–569.
<https://doi.org/10.1039/jr9300000561>
10. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия. 1973. 3-е изд. Т. 1. 656 с.
11. Бенедикт М., Пигфорд Т. Химическая технология ядерных материалов / Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1960. 528 с.
12. Химическая технология облученного ядерного горючего / Под ред. В.Б. Шевченко. М.: Атомиздат, 1971. 448 с.
13. Переработка ядерного горючего / Под ред. С. Столлера и Р. Ричардса / Сокр. пер. с англ. / Под ред. А.П. Зефинова. М.: Атомиздат, 1964. 647 с.
14. Адамов Е.О., Джалавян А.В., Лопаткин А.В., Молоканов Н.А., Муравьев Е.В., Орлов В.В., Калякин С.Г., Рачков В.И., Троянов В.М., Аврорин Е.Н., Иванов В.Б., Алексахин Р.М. // Атом. энергия. 2012. Т. 112, вып. 6. С. 319–330.
<https://doi.org/10.1007/s10512-012-9574-x>
15. Abel E. // Z. Anorg. Allg. Chem. 1952. Vol. 271, N 1–2. P. 76–80.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19522710111>
16. Агеенков А.Т., Ненароков Э.А. Подготовка облученного ядерного топлива к химической переработке. М.: Энергоатомиздат, 1982. 128 с.
17. Lacher J.R., Salzman J.D., Park J.D. // Ind. Eng. Chem. 1961. Vol. 53, N 4. P. 282–284.
<https://doi.org/10.1021/ie50616a023>
18. Shabbir M., Robins R.G. // J. Appl. Chem. 1968. Vol. 18, N 5. P. 129–134.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5010180501>
19. Shabbir M., Robins R.G. // J. Appl. Chem. 1969. Vol. 19, N 2. P. 52–56.
<https://doi.org/10.1002/jctb.5010190205>
20. Augustine E., Desigan N., Pandey N.K., Joshi J.B. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 324. P. 211–218.
<https://doi.org/10.1007/s10967-020-07072-1>

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ^{137}Cs , ^{90}Sr И ^{233}U НА РАЗЛИЧНЫХ ПРИРОДНЫХ СОРБЕНТАХ

© 2021 г. В. В. Милютин^{а, *}, Н. А. Некрасова^{а, **},
П. Е. Белоусов^{б, ***}, В. В. Крупская^{б, в, ****}

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

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

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

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

Поступила в редакцию 20.02.2020, после доработки 14.04.2020, принята к публикации 21.04.2020

Изучены сорбционные характеристики ряда природных материалов – диатомита, трепела и бентонитоподобной породы – по отношению к радионуклидам ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{233}U . Показано, что эффективность сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr прямо пропорциональна содержанию глинистой составляющей (минералов иллита и смектита) в образце и емкости катионного обмена (ЕКО), что свидетельствует об ионообменном механизме сорбции данных радионуклидов. Сорбционные характеристики исследованных образцов по отношению к ^{137}Cs и ^{90}Sr уменьшаются в ряду бентонитоподобная порода > диатомит > трепел. Коэффициенты распределения (K_d) ^{137}Cs образцов бентонитовой породы и диатомита в диапазоне концентраций NaNO_3 0.1–1.0 моль/дм³ составляют более 10³ см³/г, что свидетельствует о высоких сорбционно-селективных характеристиках данных пород по отношению к ^{137}Cs . Значения K_d ^{90}Sr на всех исследованных сорбентах при сорбции из водопроводной воды на 1–2 порядка ниже по сравнению с сорбцией ^{137}Cs , что связано с конкурентной сорбцией ионов кальция. Основным механизмом сорбции ^{233}U является физическая адсорбция на поверхности минералов, которая пропорциональна величине удельной поверхности минералов. Значения K_d ^{233}U для всех исследованных сорбентов относительно невелики и находятся в пределах 48–160 см³/г. Показано, что природные сорбенты – бентонитоподобные глины и диатомиты – могут быть использованы в качестве эффективных геохимических барьеров для предотвращения миграции радионуклидов цезия и стронция из хранилищ радиоактивных отходов.

Ключевые слова: опал-кристаллитовые породы, глина, диатомит, трепел, природные сорбенты, сорбция, радионуклиды, цезий, стронций, уран

DOI: 10.31857/S0033831121060022

ВВЕДЕНИЕ

В результате деятельности предприятий ядерного топливного цикла и выполнения программ оборонного значения образовалось значительное количество радиационно-опасных объектов: приповерхностные хранилища твердых радиоактивных отходов, водоемы-хранилища жидких радиоактивных отходов (ЖРО), конструктивно сложные объекты, например, промышленные уран-графитовые

реакторы (ПУГРы), технологические здания, лаборатории и т.п. Проблема многих объектов ядерного наследия – близость гидрографических сетей, что влечет необходимость создания надежных гидроизоляционных барьеров для предотвращения миграции радиоактивных веществ в окружающую среду. Одним из основных требований к надежности барьера является эффективная сорбция радионуклидов гидроизоляционными материалами. В настоящее время в качестве барьерных материалов при

подземном захоронении радиоактивных отходов наиболее часто используют бентонитовые глины, обладающие высокими сорбционными характеристиками по отношению к радионуклидам цезия [1–3].

Для успешного применения сорбентов любого типа требуется понимание не только их сорбционных свойств, но и детальное изучение их состава, структурных особенностей и механизмов сорбции. Данная работа посвящена изучению сорбции ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{233}U на осадочных кремнистых (диатомит, трепел) и глинистых породах. Основным отличием между диатомитом и трепелом является соотношение аморфного опала и кристобалита, а также степень их литификации. Диатомит представляет собой слаболитифицированные отложения панцирей диатомовых водорослей, состоящих из аморфного (биогенного) опала. За счет высокой пористости панцирей диатомей эта порода обладает высокой удельной поверхностью [4]. К трепелам принято относить кремнистые породы с более высоким содержанием кристобалита, образовавшегося за счет переотложения первичного биогенного опала.

Применение природного диатомита и трепела в качестве фильтров для очистки радиоактивно загрязненных вод рассматривалось рядом авторов при их очистке от радионуклидов Cs, Sr и некоторых других металлов [5–9]. Природные и модифицированные формы диатомита также изучали на предмет удаления органических соединений, ионов урана и радионуклидов из жидких отходов [5, 10–12].

Однако проблема исследования сорбционных свойств опал-кристобалитовых пород заключается в том, что для большинства осадочных месторождений характерно высокое содержание примеси глинистых минералов, как правило, иллита и смектита. Зачастую при изучении сорбции не уделяется должного внимания влиянию глинистых примесей в составе пород, что приводит к неверной интерпретации результатов исследований, а именно механизмов сорбции и реальных величин сорбции на опал-кристобалитовой минеральной фазе. Даже небольшая примесь глинистых минералов может значительно повлиять на результаты исследований за счет их высокой сорбционной способности. Таким образом, для лучшего понимания механизмов сорбции в данной работе была изучена сорбция радио-

нуклидов ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{233}U как на опал-кристобалитовых, так и на глинистых породах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы исследования.

Материалом для исследования служили образцы природного диатомита, трепела и бентонитоподобной породы: Д-исх – диатомит Инзенского месторождения (Ульяновская обл.); Д-обог – диатомит Инзенского месторождения отмытый от глинистой фракции <2 мкм; Тр – природный трепел (American Tripoli Ltd., США); Бент – бентонитоподобная порода Нелидовского месторождения (Белгородская обл.).

С целью выявления корреляции между сорбцией радионуклидов и минеральным составом в экспериментах использовался отмытый от глинистой фракции < 2 мкм образец диатомита (Д-обог). Обогащение проводили в водном столбе по формуле Стокса с соотношением твердой и жидкой фазы как 1 к 100. Суспензия отстаивалась 24 ч для достижения равновесия, после чего через заданное время, определяемое с помощью закона Стокса, с фиксированной глубины отбирали нужную гранулометрическую фракцию [13].

Минеральный состав определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ULTIMA-IV (Rigaku, Япония). Рабочий режим – 40 кВ, 40 мА, медное излучение, никелевый фильтр, диапазон измерений 2θ 3° – 65° , полупроводниковый детектор нового поколения DTex/Ultra. Анализ результатов проводили согласно рекомендациям, описанным в работах [14, 15]. Количественный минеральный анализ осуществляли методом Ритвельда в программном пакете PROFEX GUI для BGMN.

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

Таблица 1. Минеральный состав изученных образцов

Название минерала	Содержание минерала, мас%, в образцах			
	Д-исх	Д-обог	Тр	Бент
Смектит	19.4	13.2	–	34.9
Иллит	6.7	8.9	–	12.8
Каолинит	–	–	–	5.3
Клиноптилолит	–	–	–	8.6
Кварц	10.1	26.5	9.3	22.1
Опал-кристобалит	62.0	46.4	88.5	–
Микроклин	1.4	3.6	0.3	4.3
Альбит	0.4	1.4	–	2.8
Ярозит	–	–	0.4	–
Анализ	–	–	0.6	–
Кальцит	–	–	–	9.2
Галит	–	–	0.9	–
Сумма	100	100	100	100

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

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

$$K_d = \frac{A_0 - A_p}{A_p} \times \frac{V_p}{m_c},$$

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

Удельную активность ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{233}U в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием универсального спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технолоджиз», Москва) с использованием гамма-, бета- и альфа-спектрометрического тракта соответственно. Пробы, содержащие ^{90}Sr , перед измерением выдерживали в течение не менее 14 сут для установления радиоактивного равновесия пары ^{90}Sr – ^{90}Y . Перед началом экспериментов в воду вносили индикаторные количества ($\sim 10^5$ Бк/дм³) радионуклидов и выдерживали в течение 5 сут для установления гидролитического равновесия между радиоактивными и неактивными компонентами раствора.

Емкость катионного обмена (ЕКО) определяли по сорбции метиленового голубого (МГ) в соответствии с ГОСТ 21283–93 «Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики». Методика предполагает титрование суспензии раствором МГ до его избытка в растворе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики сорбентов. Как видно из табл. 1, образец диатомита Инзенского месторождения на 62% состоит из опал-кристобалитовой фазы. Глинистые минералы представлены смектитом и иллитом, содержание которых составляет 19.4 и 7.6 мас% соответственно. Оставшиеся 11.9% приходятся на примеси (кварц и полевые шпаты), не влияющие на сорбционные характеристики образца.

Отмывка образца диатомита от фракции <2 мкм (Д-обог) не привела к полному удалению глинистых минералов. Содержание смектита и опал-кристобалитовой фазы уменьшилось до 13.2 и 46.4% соответственно, в то время как содержание иллита и кварца увеличилось до 8.9 и 26.5% соответственно. Содержание остальных минералов изменилось незначительно. Образец природного трепела (США) имеет довольно однородный состав, что является редкостью для осадочных месторождений; он состоит из опала и кристобалита на 88.5%. Основной примесью является кварц и в незначительных количествах галит, анатаз, ярозит и микроклин. Глинистая порода Белгородской обл.

Таблица 2. Химический состав образцов сорбентов

Название образца	ППП ^a , %	Содержание, %								
		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Д-исх	9.12	0.27	0.87	6.03	79.18	1.34	0.4	0.38	0.006	2.15
Тр	2.2	0.27	<0.01	1.00	95.4	0.05	0.09	0.83	<0.01	0.08
Бент	22.1	2.129	1.26	16.5	41.6	0.95	11.7	0.77	0.125	2.75

^aППП – потери при прокаливании.

Таблица 3. Физико-химические свойства образцов сорбентов

Название образца	Удельная поверхность, м ² /г	ЕКО, мг-экв/100 г
Д-исх	24 ± 2	15.0 ± 0.8
Д-обог	16 ± 1	6.7 ± 0.3
Тр	43 ± 3	<2
Бент	25 ± 2	22.5 ± 0.9

относится к бентонитоподобным глинам и содержит 34.9% смектита, 12.8% иллита и 5.8% каолинита. Помимо глинистых минералов, обладающих высокой емкостью катионного обмена (ЕКО), образец глины содержит 8.6% минералов группы цеолитов (клиноптилолит). Остальные примеси представлены кварцем, полевыми шпатами и кальцитом. Химический состав является характерным для всех исследуемых пород и представлен в табл. 2.

Значения емкости катионного обмена (ЕКО) представлены в табл. 3.

Максимальная емкость соответствует глинистой породе и составляет 22.5 мг-экв/100 г. Образец диатомита имеет значительно меньшую емкость – 15 мг-экв/100 г. Наименьшие величины ЕКО соответствует образцу трепела и составляют менее 2 мг-экв/100 г. Очевидно, что ЕКО образцов связано исключительно с содержанием глинистых минералов, в особенности смектита, что подтверждается результатами рентгенодифракционных исследований (табл. 1). Поскольку поверхность частиц опала, кристобалита и диатомей в кремнистых породах не имеют отрицательного заряда, связанного с изоморфными замещениями в структуре минералов, сорбция красителя МГ на поверхности минералов отсутствует.

Максимальная величина удельной поверхности (табл. 3) соответствует образцу трепела и состав-

ляет 43 м²/г. Образцы диатомита и глинистой породы имеют близкую удельную поверхность – 24 и 25 м²/г соответственно. Поскольку для минералов опал-кристобалитовой группы характерно широкое развитие микропористости, а глинистые минералы состоят из слоистых агрегатов микронной и субмикронной размерности, именно они и вносят основной вклад в величину удельной поверхности [4, 5, 14].

Сорбция ¹³⁷Cs. Сорбционные характеристики образцов по отношению к ¹³⁷Cs изучали путем определения зависимости коэффициента распределения (K_d) от концентрации нитрата натрия в растворе в диапазоне концентраций 0.1–1.0 моль/дм³, рН 6.0. Полученные результаты приведены на рис. 1.

Представленные результаты показывают, что эффективность сорбции ¹³⁷Cs коррелирует с содержанием глинистой составляющей в образцах (табл. 1). Наибольшие значения K_d ¹³⁷Cs наблюдаются для бентонитовой глины, содержащей 47.7% смектита и иллита, а также 8.6% природно-

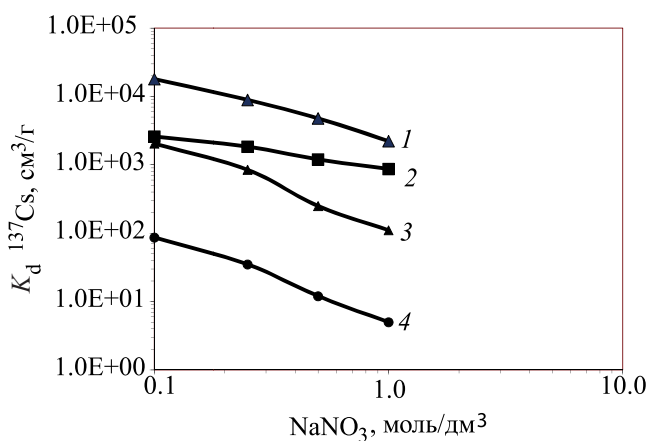


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ¹³⁷Cs от концентрации NaNO₃ в растворе на различных образцах сорбентов: 1 – Бент, 2 – Д-исх, 3 – Д-обог, 4 – Тр.

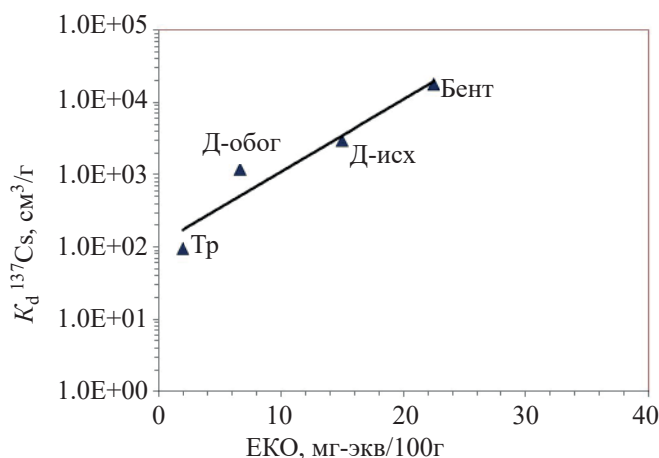


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{137}Cs в 0.1 моль/дм³ NaNO_3 от емкости катионного обмена (ЕКО) для образцов Бент, Д-обог, Д-исх и Тр.

го цеолита (клиноптилолита), обладающего высокими сорбционно-селективными характеристиками по отношению к цезию. По мере снижения содержания глинистых минералов закономерно снижаются и сорбционные показатели образцов по отношению к ^{137}Cs в следующем ряду: Бент > Д-исх > Д-обог > Тр.

Для всех изученных образцов значения K_d ^{137}Cs закономерно снижаются при увеличении концентрации NaNO_3 в растворе, при этом полученные зависимости в билогарифмических координатах $\lg C - \lg K_d$ представляют собой прямые линии, что свидетельствует об ионообменном характере сорбции цезия. Об этом же свидетельствует высокая корреляция между значениями K_d ^{137}Cs (в 0.1 моль/дм³ NaNO_3) и ЕКО (рис. 2).

Абсолютные значения K_d ^{137}Cs образцов бентонитоподобной глины и диатомита в диапазоне концентраций NaNO_3 0.1–1.0 моль/дм³ составляют более 10^3 см³/г, что свидетельствует о высокой селективности сорбции смектитов и иллитов, входящих в состав изученных пород, по отношению к ^{137}Cs .

Сорбция ^{90}Sr . При сорбции ^{90}Sr в качестве жидкой фазы использовали водопроводную воду г. Москвы состава, мг/дм³: Na^+ 6–8, K^+ 4–5, Mg^{2+} 15–17, Ca^{2+} 52–56; Cl^- 6–8, SO_4^{2-} 36–38, HCO_3^- 200–205; общее солесодержание 310–330, общая жесткость 3.6–3.8 мг-экв/дм³, pH 7.5–7.8. Полученные результаты приведены ниже.

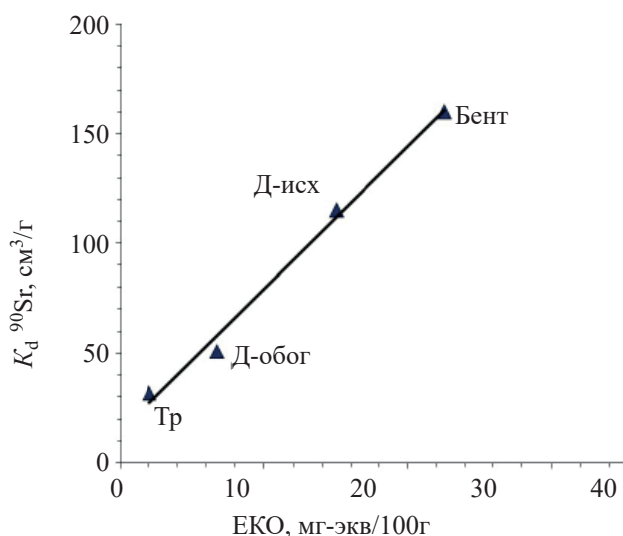


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{90}Sr в водопроводной воде от емкости катионного обмена (ЕКО) для образцов Бент, Д-обог, Д-исх и Тр.

Значения коэффициента распределения (K_d) ^{90}Sr на различных образцах сорбентов при сорбции из водопроводной воды

Сорбент	Бент	Д-исх	Д-обог	Тр
K_d ^{90}Sr , см ³ /г	161 ± 3	114 ± 3	51 ± 2	32 ± 2

Приведенные результаты показывают, что, как и в случае сорбции ^{137}Cs , эффективность поглощения ^{90}Sr в целом коррелирует с содержанием глинистой составляющей и соответственно с величиной ЕКО (рис. 3).

Абсолютные значения K_d для ^{90}Sr на всех исследованных сорбентах на 1–2 порядка ниже по сравнению с сорбцией ^{137}Cs . Это связано с относительно низкой селективностью сорбции стронция в присутствии конкурирующего иона кальция, присутствующего в водопроводной воде [16].

Сорбция цезия и стронция на минералах группы смектита в основном проходит в межслоевом промежутке и на поверхности кристаллитов за счет замещения гидратированных катионов Na, Ca, Mg [17]. Поведение цезия и стронция на иллите хорошо объясняется сорбционной моделью Comans [18], основанной на предположении о существовании сорбционных центров на поверхности иллита, связанных с высоким тетраэдрическим зарядом, а также о существовании так называемых FES позиций (frayed edge sites), образованных за счет крае-

вых дефектов глинистых частиц, что способствует селективному замещению калия одновалентными катионами. Подобная модель была подтверждена в последующих работах [19, 20]. Сорбция на цеолите заключается в замещении негидратированных катионов металлов во внутрикристаллических каналах.

Низкие показатели сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr на трепеле связаны с отсутствием заряда на поверхности опал-кristобалита. В этом случае незначительная сорбция может проходить только за счет физической адсорбции на поверхности минералов.

Сорбция ^{233}U . При сорбции ^{233}U в качестве жидкой фазы использовали водопроводную воду г. Москвы приведенного выше состава. Полученные значения K_d ^{233}U приведены ниже.

Значения коэффициента распределения (K_d) ^{233}U на различных образцах сорбентов при сорбции из водопроводной воды

Сорбент	Бент	Д-исх	Д-обог	Тр
K_d ^{233}U , см ³ /г	63 ± 2	57 ± 3	48 ± 2	160 ± 3

Приведенные результаты показывают, что значения K_d для ^{233}U в отличие от сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr не зависят от содержания глинистой составляющей и величины ЕКО в образцах, что свидетельствует о различном механизме сорбции урана и цезия (стронция). Данное различие, возможно, связано с нахождением урана в водопроводной воде в виде отрицательно заряженных карбонатных комплексов, которые практически не сорбируются на катионообменных группах глинистых минералов. Можно предположить, что основным механизмом сорбции урана на изученных образцах является физическая адсорбция на поверхности минералов. Подтверждением этого служит приведенная на рис. 4 зависимость K_d ^{233}U от удельной поверхности ($S_{уд}$) образцов Бент, Д-обог, Д-исх и Тр, которая оказывается линейной. Однако абсолютные значения K_d ^{233}U для всех исследованных сорбентов невелики, что связано с относительно небольшими значениями их удельной поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами изучены сорбционные характеристики ряда природных материалов: диатомита (Д-исх), трепела (Тр) и бентонитоподобной породы (Бент)

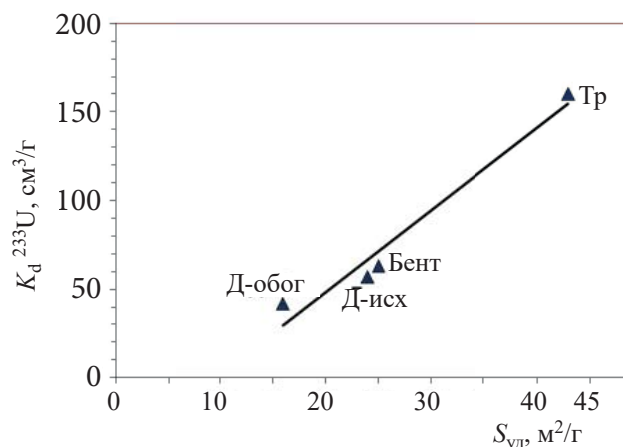


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения (K_d) ^{233}U в водопроводной воде от удельной поверхности ($S_{уд}$) для образцов Бент, Д-обог, Д-исх и Тр.

по отношению к радионуклидам ^{137}Cs , ^{90}Sr и ^{233}U . Показано, что эффективность сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr прямо пропорциональна содержанию в образцах глинистой составляющей (минералов группы смектита и иллита) и как следствие – величине емкости катионного обмена (ЕКО), что свидетельствует об ионообменном механизме сорбции данных радионуклидов. Сорбционные характеристики исследованных образцов по отношению к ^{137}Cs и ^{90}Sr уменьшаются в следующем ряду Бент > Д-исх > Тр. Значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs образцов бентонитоподобной глины и диатомита в диапазоне концентраций NaNO_3 0.1–1.0 моль/дм³ составляют более 10^3 см³/г, что свидетельствует о высоких сорбционно-селективных характеристиках данных минералов по отношению к ^{137}Cs . Значения K_d ^{90}Sr на всех исследованных сорбентах при сорбции из водопроводной воды на 1–2 порядка ниже по сравнению с сорбцией ^{137}Cs , что связано, вероятно, с относительно низкой селективностью сорбции стронция в присутствии ионов кальция, входящих в состав водопроводной воды. Основным механизмом сорбции радионуклида ^{233}U , в отличие от сорбции ^{137}Cs и ^{90}Sr , является физическая адсорбция на поверхности минералов. Абсолютные значения K_d ^{233}U (48–160 см³/г) для всех исследованных сорбентов невелики, что связано с относительно небольшими значениями удельной поверхности образцов. В целом природные сорбенты – бентонитоподобные глины и диатомит – могут быть использованы в качестве эффективных геохимических барьеров для предотвращения миграции радионуклидов цезия из

хранилищ радиоактивных отходов. Использование данных природных материалов для фиксации радионуклидов стронция и урана значительно менее эффективно.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Закусину С.В. за проведенные исследования минерального состава и Тюпиной Е.А. за проведенные измерения удельной поверхности.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Аналитические работы по исследованию состава и свойств природных сорбентов проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-77-00015). Сорбционные эксперименты проведены при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № 0067-2019-008).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Selin P., Leupin O.X.* // *Clays Clay Miner.* 2014. Vol. 61, N 6. P. 477–498.
2. *Крупская В.В., Бирюков Д.В., Белоусов П.Е., Лехов В.А., Романчук А. Ю., Калмыков С. Н.* // Радиоактивные отходы. 2018. № 2. С. 30–43.
3. *Захарова Е.В., Андрющенко Н.Д., Родыгина Н.И., Ермолаев В.М.* // Матер. V Рос. школы по глинистым минералам *Argilla Studium*. 2017. С. 50–54.
4. *Кононенко О.А., Гелис В.М., Милютин В.В.* // Атом. энергия. 2010. Т. 109, № 4. С. 222–227.
5. *Osmanlioglu A.E.* // *Appl. Radiat. Isot.* 2007. Vol. 65. P. 17–20.
6. *Nenadović S., Kljajević L., Marković S., Omerašević M., Jovanović U., Andrić V., Vukanac I.* // *Sci. Sinter.* 2015. Vol. 47. P. 299–309.
7. *Johan E., Yoshida K., Munthali M. W., Matsue Na., Itagaki Y., Aono H.* // *J. Ceram. Soc. Jpn.* 2015. Vol. 123, N 12. P. 1065–1072.
8. *Huang C., Lin T., Chiao L., Chen H.* // *J. Hazard. Mater.* 2012. Vol. 233–234. P. 140–147.
9. *Belousov P., Semenkov A., Egorova T., Romanchuk A., Zakusin S., Dorzhieva O., Tyupina E., Izosimova Y., Tolpeshta I., Chernov M., Krupskaya V.* // *Minerals.* 2019. Vol. 9. P. 1–17.
10. *Shenga G., Yanga P., Tanga Y., Hua Q., Lia H., Rend X., Hua B., Wang X., Huang Y.* // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2016. Vol. 193. P. 189–197.
11. *Ayta S., Akyil S., Aslani M.A.A., Aytekin U.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1999. Vol. 240, N 3. P. 973–976.
12. *Sprynsky M., Kowalkowski T., Hlanganani T.E.M., Buszewski B.* // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2015. Vol. 465. P. 159–167.
13. *Бугров Я.С., Никольский С.М.* Дифференциальные уравнения. Кратные интегралы. Ряды. Функции комплексного переменного: Учеб. для вузов. М.: Дрофа, 2004. Т. 3. 512 с.
14. *Дриц В.А., Коссовская А.Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные минералы. М.: Наука, 1990. 214 с.
15. *Moore D.M., Reynolds R.C., Jr.* *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals.* Oxford Univ. Press. 1997. 2nd ed. P. 378.
16. *Милютин В.В., Гелис В.М.* // *ЖПХ.* 1994. Т. 67, № 11. С. 1776–1779.
17. *Semenkova A.S., Evsiunina M.V., Verma P.K., Mohapatra P.K., Petrov V.G., Seregina I.F., Bolshov M.A., Comans N.J., Haller R., De Preter M.P.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1991. Vol. 55. P. 433–440.
18. *Bradbury M.H., Baeyens B.A.* // *J. Contam. Hydrol.* 2000. Vol. 42. P. 141–163.

СОВМЕСТНОЕ УДАЛЕНИЕ N_2O И CH_3I ИЗ ВОЗДУШНОГО ПОТОКА ПРИ ЕГО ПРОПУСКАНИИ ЧЕРЕЗ Ag-СОДЕРЖАЩИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ

© 2021 г. С. А. Кулюхин*, М. П. Горбачева

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

**e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru*

Поступила в редакцию 28.08.2020, после доработки 21.12.2020, принята к публикации 28.12.2020

Исследованы процессы совместного удаления N_2O и CH_3I из воздушного потока при его прохождении через Ag-содержащие неорганические композиты с температурой от ~ 520 до ~ 630 К. Показано, что присутствие CH_3I в газовой фазе влияет на степень удаления N_2O из воздушного потока при его пропуске через Ag-содержащие композиты. С другой стороны, присутствие N_2O в газовой фазе увеличивает эффективность поглощения CH_3I на данных композитах более чем на 20–30% по сравнению с расчетной величиной. Установлено, что чем больше содержание $AgNO_3$ в составе композита, тем ниже степень удаления N_2O .

Ключевые слова: иодистый метил, гемииоксид азота, композиты, серебро, степень удаления

DOI: 10.31857/S0033831121060034

В настоящее время для обычных оксидных топлив реакторов на тепловых нейтронах существует целый ряд возможных стратегий организации ядерного топливного цикла (ЯТЦ). Многие из них включают переработку на основе Пурекс-процесса или другой технологии. Стратегия ЯТЦ для реакторов на быстрых нейтронах имеет смысл лишь в том случае, если предполагается рецикл топлива. Использование нитридных топлив в ядерных реакторах имеет ряд преимуществ по сравнению с обычно используемыми оксидными топливами. Однако при промышленном использовании нитридного топлива нельзя пренебречь наработкой более 14 кг ^{14}C в центральной зоне реактора при выгорании 20% тяжелых атомов (т.а.). В качестве альтернативы использованию азота естественного изотопного состава можно использовать топливо, обогащенное по ^{15}N , что позволяет снять проблемы с ^{14}C [1]. Однако высокие цены на ^{15}N потребуют высокоэффективного рецикла этого изотопа при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ).

При использовании нитридного плотного топлива должны быть разработаны специальные методы его предварительной обработки, переводящие его в формы, сочетающиеся с обычной схемой переработки облученного топлива.

Для смешанного уран-плутониевого нитридного топлива могут быть рассмотрены две схемы переработки в зависимости от того, будет или нет использоваться топливо, обогащенное по ^{15}N , и будет ли он улавливаться [2].

При использовании нитридного топлива, обогащенного по ^{15}N , необходимо его предварительное окисление. Выделяющийся в процессе волоксации ^{15}N должен быть отделен от отходящих газов и рециклирован в топливо. Чтобы этот процесс был достаточно эффективным, отходящие газы, сопровождающие процесс волоксации, должны быть отделены от газов аппарата-растворителя, в которых преобладают $^{14}NO_x$. Если это условие не будет выполнено, то изотопный обмен между $^{15}N_2$ и $^{14}NO_x$ приведет к трудностям при рециклировании ^{15}N [2].

Для нитридного топлива с небогащенным по ^{15}N азотом в качестве начальной ступени переработки предлагается его непосредственное растворение в азотной кислоте без предварительной волоксидации [2]. В процессе растворения летучие продукты деления, включая соединения радиоактивного иода, попадут в газовую атмосферу. Кроме того, при растворении нитридов образуются различные оксиды азота (N_2O , NO и NO_2) [3, 4]. В результате перед сбросом в окружающую среду потребуются очистка газовой фазы как от летучих радиоактивных соединений, так и от оксидов азота. Наиболее труднолокализуемыми газообразными соединениями являются N_2O среди оксидов азота и CH_3I среди летучих соединений радиоактивного иода [5]. В связи с этим проблема локализации N_2O и CH_3I актуальна и важна.

Использование различных жидких ловушек позволяет практически количественно очистить газовый поток от NO и NO_2 [6, 7]. В то же время N_2O («парниковый газ»), который является несолообразующим оксидом и практически не взаимодействует ни со щелочами, ни с кислотами, представляет главную проблему при локализации оксидов азота [8]. При очистке газовых потоков от N_2O в радиохимических производствах преимущественно обладают методы, основанные либо на высокотемпературном каталитическом разложении N_2O , либо на его сорбции с использованием различных сорбционных материалов [9–12]. В работе [13] описан композит $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{RuO}_2\text{-}400$, который позволяет осуществить практически полное разложение N_2O в воздушном потоке при температуре 738–753 К и времени контакта 7–15 с.

Для локализации CH_3I на АЭС и радиохимических производствах применяют неорганические сорбенты, содержащие в своем составе соединения серебра в количестве 8–12 мас% [14–19].

Несмотря на широкий диапазон исследований по сорбции CH_3I из газовой среды, в настоящее время в литературе отсутствуют данные о влиянии N_2O на сорбцию CH_3I , содержащегося в воздушном потоке. Также отсутствует информация о каталитическом разложении N_2O в присутствии летучих соединений радиоактивного иода, среди которых наибольшую трудность для локализации представляют органические соединения, в том числе CH_3I .

В связи с этим цель работы состояла в изучении возможности совместного удаления N_2O и CH_3I из воздушного потока при его пропускании через Ag-содержащие композиты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения композитов в качестве матриц использовали гранулированный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с размерами гранул 3.0–8.0 мм (ТУ 2163-004-81279372-11) и гранулированный силикагель марки КСКГ (ГОСТ 3956-76) с размером гранул 13 мм.

Безводный AgNO_3 , а также кислоты, щелочи, аммиак и гидразин-гидрат, используемые в работе, были марки х.ч.

Неорганические сорбенты на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 , содержащие различные соединения серебра, синтезировали по методикам, представленным в работе [20]. Все Ag-содержащие композиты содержали 7 мас% Ag. В композитах, содержащих Ag и Ni, содержание Ag составляло 2 мас%.

Сорбенты Matrix-7AgAz содержат Ag в виде AgNO_3 , сорбент $\text{SiO}_2\text{-}7\text{Ag-Amk}$ – в виде Ag_2O , сорбенты Matrix-7AgГГ и Matrix-3.5AgГГ–3.5AgAz – в виде смеси AgNO_3 и Ag^0 . В аббревиатуре Az обозначает присутствие Ag в сорбенте в форме нитрата, Amk – сорбент, полученный из аммиачных растворов Ag, и ГГ – сорбент, полученный в результате обработки прекурсора гидразин-гидратом. Сорбенты Matrix-2Ag8Ni– NH_3 содержат Ni в виде NiO и Ag в виде AgNO_3 и Ag^0 . Во всех случаях в качестве Matrix подразумеваются $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 . Содержание различных химических форм Ag в синтезированных сорбентах приведено в табл. 1 [20].

Процессы совместного удаления CH_3I и N_2O из воздушного потока с использованием синтезированных композитов исследовали на лабораторной установке, схема которой приведена на рис. 1.

Установка состоит из: ротаметра 1, гидрозатвора с глицерином 2, реакционной камеры с N_2O 3, реакционной камеры с CH_3I 4, реактора с исследуемым композитом, помещенным в шахтную печь 5, барботера с раствором 1.2 моль/л NaOH 6, колонки с SiO_2 7, накопительной емкости для сбора газообразных продуктов реакций с участием N_2O и CH_3I 8.

Эксперимент проводили следующим образом. В предварительно вакуумированную реакционную

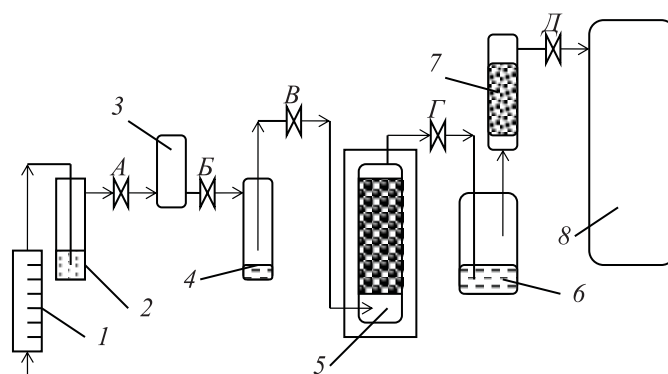


Рис. 1. Схема лабораторной установки для изучения локализации N₂O и CH₃I в воздушном потоке. 1 – ротаметр; 2 – гидрозатвор с глицерином; 3 – реакционная камера с N₂O; 4 – реакционная камера с CH₃I; 5 – реактор с исследуемым композитом, помещенным в шахтную печь; 6 – барботер с раствором 1.2 моль/л NaOH; 7 – колонка с SiO₂; 8 – накопительная емкость для сбора газообразных продуктов реакций с участием N₂O и CH₃I.

камеру 3 объемом 125 см³ вводили определенное количество N₂O. Камеру с закрытыми кранами А и В устанавливали в систему, при этом ввод с краном А подсоединяли к гидрозатвору с глицерином 2, а ввод с краном В – к реакционной камере для CH₃I 4. Реакционная камера 4 имела обогревательную оболочку, подсоединенную к термостату. В реакционную камеру 4 объемом 125 см³ вводили определенное количество жидкого CH₃I, и закрывали кран В на ее вводе. Камеру 4 устанавливали в систему между реакционной камерой 3 и реактором 5. В реактор 5 помещали 10 г исследуемого композитного материала и устанавливали реактор в шахтную печь. Реактор с исследуемым композитным материалом 5 подсоединяли к барботеру с раствором 1.2 моль/л NaOH 6, который далее был подсоединен к колонке с SiO₂ с комнатной температурой (293–298 К) 7. Силикагель предварительно прокаливали на воздухе при 453 К в течение 5 ч. Далее колонку с SiO₂ подсоединяли к накопительной емкости 8 объемом 1400 см³ для сбора газообразных продуктов с участием N₂O и CH₃I. Накопительную емкость предварительно вакуумировали с помощью форвакуумного насоса.

После монтажа всей лабораторной установки включали нагрев шахтной печи и устанавливали требуемую температуру композита. Одновременно включали термостат, соединенный с обогревательной оболочкой реакционной камеры 4, и после достижения в термостате температуры 343 К открывали кран В между реакционными камерами 3 и 4.

В результате происходило смешивание N₂O и газообразного CH₃I.

После нагрева композита до нужной температуры на установке открывали краны А, В, Г, Д и начинали отбор N₂O и CH₃I из реакционных камер в накопительную емкость 8. Процесс прекращался, когда давление в системе и накопительной емкости становилось равным атмосферному. После этого закрывали краны А и Д, отсоединяли накопительную емкость. Проводили отбор газовой фазы из накопительной емкости в кюветы для измерения ИК спектров. Газовые кюветы для ИК спектроскопии с окнами из КВг имели объем 125 см³ и толщину поглощающего слоя 100 мм. Помимо отбора проб из накопительной емкости, также после полного остывания камеры 4 и реактора 5 до комнатной температуры, проводили отбор проб газовой фазы в кюветы для ИК спектроскопии из газового пространства системы (реакционная камера с N₂O 3, реакционная камера с CH₃I 4, реактор с исследуемым композитом 5, газовые пространства барботера с раствором 1.2 моль/л NaOH 6 и колонки с SiO₂ 7, соединительные шланги). Перед измерением ИК спектров проб газовой фазы из накопительной емкости и системы проводили измерение фоновых ИК спектров используемых кювет.

ИК спектры измеряли на спектрометре Specord M 80. Перед измерением ИК спектров давление в газовых кюветах доводили до атмосферного с помощью газообразного азота. Количественную оценку содержания N₂O и CH₃I проводили по градуировочным кривым для полос $\nu = 2240$ и 2980 см⁻¹

Таблица 1. Данные о содержании химических форм Ag в синтезированных композитах [20]

Сорбент	Содержание Ag в химической форме, мас%		
	AgNO ₃	Ag ₂ O	Ag ⁰
Al ₂ O ₃ -7AgAz	7.0 ± 0.4	–	–
Al ₂ O ₃ -7AgГГ	2.1 ± 0.2	–	4.9 ± 0.5
Al ₂ O ₃ -3.5AgГГ-3.5AgAz	4.0 ± 0.3	–	3.0 ± 0.3
Al ₂ O ₃ -2Ag8Ni-NH ₃	1.0 ± 0.1	–	1.0 ± 0.1
SiO ₂ -7AgAz	7.0 ± 0.3	–	–
SiO ₂ -7Ag-Амк	–	3.0 ± 0.2	4.0 ± 0.4
SiO ₂ -7AgГГ	1.7 ± 0.1	–	5.3 ± 0.4
SiO ₂ -3.5AgГГ-3.5AgAz	4.2 ± 0.2	–	2.8 ± 0.3
SiO ₂ -2Ag8Ni-NH ₃	1.0 ± 0.1	–	1.0 ± 0.1

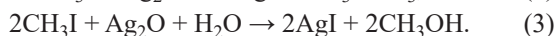
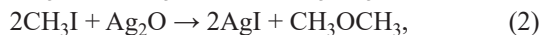
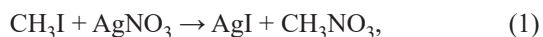
для N₂O и CH₃I соответственно [21, 22]. Точность измерения ±10%. Использовать полосы $\nu = 1300$ и 1264 см^{-1} для количественной оценки соответственно N₂O и CH₃I не представлялось возможным из-за перекрывания полос поглощения N₂O и CH₃I в данной области ИК спектра (рис. 2).

Скорость воздушного потока (*V*) в системе составляла 0.2–0.3 л/мин, время контакта газовой фазы с композитным материалом внутри реактора (*t*) находилось в диапазоне от ~2.5 до ~8.6 с. Температура материала внутри реактора изменялась от ~523 до ~630 К. Точность измерения температуры ±3°C.

Исходное количество N₂O находилось в интервале от ~1.25 до ~2.95 ммоль. Исходное количество CH₃I во всех экспериментах составляло ~11.1 ммоль.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Локализация CH₃I на Ag-содержащих сорбентах может протекать в соответствии со следующими реакциями:



Прямого взаимодействия CH₃I с Ag⁰ в составе композитов не происходит. Однако нанометровые частицы Ag⁰ могут выступать катализаторами разложения CH₃I с возможной генерацией промежуточных радикальных частиц (CH₃·, I·).

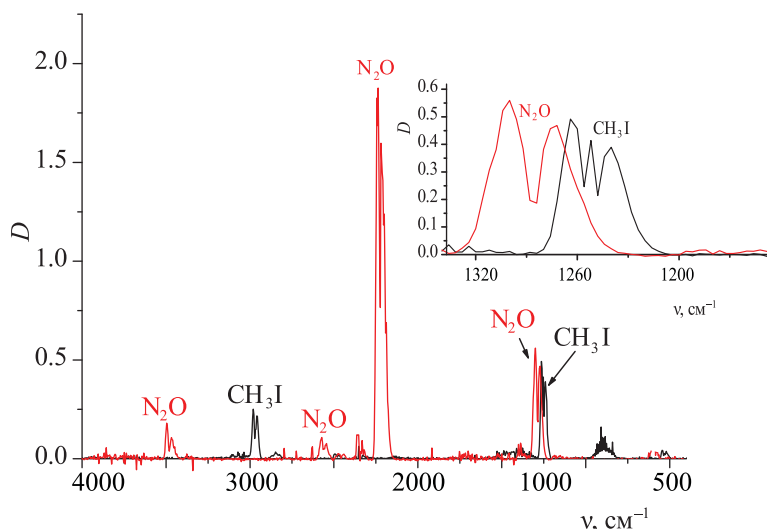
Радикалы I· могут вступать в реакции либо между собой с образованием I₂, либо с соединениями

Ag с образованием AgI. Действительно, в ряде экспериментов при локализации CH₃I в отсутствие N₂O на SiO₂-7AgГГ, SiO₂-3.5AgГГ-3.5AgAz, SiO₂-2Ag8Ni-NH₃, Al₂O₃-7AgГГ, Al₂O₃-3.5AgГГ-3.5AgAz и Al₂O₃-2Ag8Ni-NH₃ в газовой фазе присутствовали пары I₂ [20], что подтверждалось фиолетовым окрашиванием газовой фазы в накопительной емкости.

Следует отметить, что в качестве катализатора могут выступать также и другие компоненты исследованных композитов. Действительно, пары I₂ также наблюдались при взаимодействии CH₃I с γ -Al₂O₃, не содержащим соединения Ag и нагретым до 423 К, в то время как аналогичного эффекта с SiO₂ не наблюдалось [20].

Использование неорганических композитов, содержащих 5–12 мас% Ag, позволяет практически полностью (>99.999%) удалить CH₃I из воздушного потока при условии, что суммарное содержание AgNO₃ и Ag₂O в композитах, участвующих в реакциях (1)–(3), превышает количество CH₃I, подаваемое на композит [14–18]. Для более четкого выявления влияния N₂O на поглощение CH₃I, а также влияния CH₃I на каталитическое разложение N₂O в экспериментах по изучению совместного удаления CH₃I и N₂O в процессе пропускания воздушного потока через слой различных неорганических композитов использовали количества композитов, рассчитанные на 55–60%-ное поглощение CH₃I.

Для расчета концентрации CH₃I в газовой фазе после ее прохождения через Ag-содержащие сорбенты использовали полосу валентных колебаний метильной группы (2980 см^{-1}), которая также может


 Рис. 2. ИК спектры смеси газообразных N₂O и CH₃I.

относиться к продуктам реакций (1)–(3), а именно CH₃NO₃, CH₃OCH₃ и CH₃OH.

Известно, что растворимость CH₃NO₃ и CH₃OCH₃ в 100 г воды составляет 3.6 г при 293 К [23] и 3700 мл при 291 К [24] соответственно. CH₃OH также очень хорошо растворяется в воде. Поэтому, учитывая высокую растворимость данных соединений в воде, можно предположить, что данные соединения будут полностью поглощаются в растворе 1.2 моль/л NaOH.

Кроме того, в процессе барботирования раствора 1.2 моль/л NaOH газовым потоком, содержащим CH₃NO₃, возможно протекание гидролиза с образованием хорошо растворимых соединений:



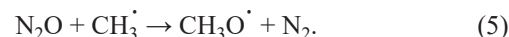
С учетом полученных результатов можно сделать вывод о том, что полоса валентных колебаний метильной группы (2980 см⁻¹) в ИК спектре газовой фазы из накопительной емкости относится только к CH₃I, и это позволяет использовать данную полосу в расчетах концентрации CH₃I в газовой фазе.

В табл. 2 приведены данные по совместному удалению CH₃I и N₂O в процессе пропускания воздушного потока через слой различных композитов на основе γ-Al₂O₃ и SiO₂, содержащих различные соединения серебра и нагретых до температуры ~523 и ~630 К.

В отличие от теоретических ожиданий степень удаления CH₃I для всех Ag-содержащих компози-

тов оказалась в диапазоне 81–87%. Поскольку газообразный CH₃I практически не поглощается в растворе NaOH и не сорбируется на SiO₂, можно заключить, что увеличение степени удаления CH₃I более чем на 20–30% по сравнению с расчетной величиной связано с влиянием N₂O, присутствующим в газовом потоке.

Из работы [26] известно, что N₂O может вступить в реакцию с радикалом CH₃·



Образующийся радикал CH₃O· может далее вступать в реакцию с CH₃I с образованием диметилового эфира CH₃OCH₃ и радикальной частицы I·



В результате реакций (5) и (6) в системе образуется либо AgI, либо I₂. Образующийся молекулярный иод поглощается при барботировании газового потока через раствор 1.2 моль/л NaOH, поэтому во всех экспериментах по совместному удалению CH₃I и N₂O из воздушного потока образования паров I₂ не наблюдалось.

Одновременное протекание процессов (1)–(3), (5) и (6) приводит к заметному увеличению степени удаления CH₃I в системе, состоящей из Ag-содержащих композитов и барботера с раствором NaOH.

Следует отметить, что увеличение температуры Ag-содержащего композита практически не сказыв-

Таблица 2. Данные по удалению N_2O и CH_3I из воздушного потока при его пропускании через Ag-содержащие композиты ($V_{\text{газа}} = 0.2-0.3$ л/мин, содержание влаги в воздухе 3–4 об%, $S_{\text{реактора}} = 2.85$ см²)^a

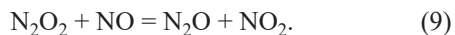
Номер опыта	Композит	$T_{\text{комп}}, K$	$h, \text{см}$	$t, \text{с}$	$m(CH_3I), \text{ммоль}$		$m(N_2O), \text{ммоль}$		$\alpha, \%$	
					исходное	конечное	исходное	конечное	CH_3I	N_2O
1	$Al_2O_3-7AgAz$	527	6.5	8.6	~11.0	~1.4	~2.6	~2.4	85–90	5–10
2	$Al_2O_3-3.5AgГГ-3.5AgAz$	523	6.5	5.7	~11.0	~2.1	~2.7	~2.6	80–85	4–5
3	$Al_2O_3-7AgГГ$	527	6.3	6.9	~11.0	~1.5	~2.9	~2.4	85–90	15–20
4	$Al_2O_3-2Ag8Ni-NH_3$	525	6.0	6.2	~11.0	~1.9	~2.6	~2.3	80–85	10–15
5	$Al_2O_3-2Ag8Ni-NH_3$	630	6.0	6.3	~11.0	~1.9	~3.0	~2.7	80–85	15–20
6	$SiO_2-7AgAz$	525	6.4	5.5	~11.0	~1.8	~2.5	~2.0	80–85	20–25
7	$SiO_2-3.5AgГГ-3.5AgAz$	525	5.5	5.7	~11.0	~1.5	~2.7	~1.9	85–90	30–35
8	$SiO_2-7AgГГ$	523	6.0	5.9	~11.0	~1.7	~2.6	~1.9	85–90	25–30
9	$SiO_2-7AgAmк$	521	5.7	5.7	~11.0	~2.0	~2.5	~1.6	80–85	35–40
10	$SiO_2-2Ag8Ni-NH_3$	527	5.3	5.0	~11.0	~1.6	~2.4	~2.1	85–90	10–15

^a h – высота слоя композита в реакторе, t – время контакта газовой фазы с композитом в реакторе, α – степень удаления CH_3I и N_2O .

вается на степени удаления CH_3I . Так, для композита $Al_2O_3-2Ag8Ni-NH_3$ увеличение его температуры с ~523 до ~630 К практически не сказывается на степени удаления CH_3I (увеличение степени удаления ~4.5%) (опыты 4 и 5 в табл. 2). Независимость степени удаления CH_3I как от типа композита, так и от температуры подтверждает вывод о ключевой роли реакций (5) и (6) в процессе локализации CH_3I .

Протекание реакций (5) и (6) должно приводить не только к заметному удалению CH_3I , но и к заметному разложению N_2O . Однако степень удаления N_2O относительно невысока и не превышает ~19 и ~36% для композитов на основе $\gamma-Al_2O_3$ и SiO_2 соответственно (табл. 2). Можно предположить, что в системе одновременно протекают процессы, связанные как с разложением N_2O , так и с его образованием.

Согласно работе [4], образование N_2O при термическом разложении нитратов d -элементов может быть представлено следующими реакциями:



Аналогичные реакции могут протекать при разложении $AgNO_3$ в составе композита. Именно из-за протекания реакций образования N_2O при термическом разложении $AgNO_3$ в составе композита нами

не обнаружено заметного снижения количества N_2O в воздушном потоке.

Действительно, анализ данных табл. 1 и 2 позволяет сделать вывод о том, что чем больше содержание $AgNO_3$ в составе композита, тем ниже степень удаления N_2O . Однако степень удаления N_2O в присутствии CH_3I выше, чем в его отсутствие (табл. 3).

При оценке степени удаления N_2O необходимо принять во внимание тот факт, что в процессе барботирования ~11.0% N_2O поглощается в растворе 1.2 моль/л NaOH из воздушного потока с температурой ~298 К [27]. В этих же условиях не происходит поглощения газообразного CH_3I в растворе 1.2 моль/л NaOH, а также поглощения N_2O и CH_3I на колонке с SiO_2 . Однако в настоящее время отсутствуют данные о поглощении N_2O в растворе 1.2 моль/л NaOH из воздушного потока с температурой ~520 К и более.

Анализ данных табл. 3 показывает, что практически все Ag-содержащие композиты имеют низкую каталитическую активность в процессах разложения N_2O . Кроме того, можно также заключить, что практически не происходит поглощения N_2O в растворе 1.2 моль/л NaOH из воздушного потока с температурой ~520 К и более, т.е. практически отсутствует взаимодействие горячего потока воздуха, содержащего N_2O , с водным раствором NaOH. В результате степень удаления N_2O из воздушного

Таблица 3. Данные по удалению N₂O из воздушного потока при его пропускании через Ag-содержащие композиты ($V_{\text{газа}} = 0.2-0.3$ л/мин, содержание влаги в воздухе = 3–4 об%, $S_{\text{реактора}} = 3.44$ см²)^a

Номер опыта	Композит	$T_{\text{комп}}, \text{K}$	$h, \text{см}$	$t, \text{с}$	$m(\text{N}_2\text{O})_{\text{исх}}, \text{ммоль}$	$\alpha(\text{N}_2\text{O}), \%$
1	Al ₂ O ₃ –7AgAz	525	5.4	4.0	1.3	1–2
2	Al ₂ O ₃ –3.5AgГГ–3.5AgAz	529	6.3	4.2	1.3	5–10
3*	Al ₂ O ₃ –3.5AgГГ–3.5AgAz	524	5.5	5.2	1.4	< 0.001
4	Al ₂ O ₃ –7AgГГ	533	6.4	3.1	1.3	5–10
5*	Al ₂ O ₃ –7AgГГ	525	5.5	3.7	1.4	< 1
6	Al ₂ O ₃ –2Ag8Ni–NH ₃	527	6.0	5.2	1.3	1–2
7*	Al ₂ O ₃ –2Ag8Ni–NH ₃	527	4.8	3.4	1.3	< 0.001
8	SiO ₂ –7AgAz	536	4.6	2.3	1.3	2–3
9	SiO ₂ –3.5AgГГ–3.5AgAz	537	4.5	4.3	1.3	3–4
10	SiO ₂ –7AgГГ	530	4.5	4.0	1.3	< 1
11	SiO ₂ –7AgАмк	537	4.6	4.1	1.3	1–2
12	SiO ₂ –2Ag8Ni–NH ₃	526	4.7	5.5	1.3	4–5

^a h – высота слоя композита в реакторе, t – время контакта газовой фазы с композитом в реакторе, α – степень удаления N₂O. Звездочкой отмечены опыты без барботера с 1.2 моль/л NaOH.

потока при его пропускании через Ag-содержащие композиты с $T \sim 520$ К и более не превышает ~10%.

В заключение следует отметить, что присутствие CH₃I в газовой фазе влияет на степень удаления N₂O из воздушного потока при его пропускании через Ag-содержащие композиты, так же как и присутствие N₂O в газовой фазе увеличивает эффективность поглощения CH₃I на данных композитах. Из этого можно заключить, что в системе газоочистки блоки по удалению N₂O должны быть установлены после блоков с Ag-содержащими композитами, предназначенных для удаления CH₃I.

Кроме того, использование в системе газоочистки барботеров с растворами щелочи позволит провести очистку газовых потоков от продуктов взаимодействия CH₃I с Ag-содержащими сорбентами, а именно от CH₃NO₃, CH₃OCH₃ и CH₃OH.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ государственной регистрации АААА-А18-118021990023-6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Росатом задумался о повышении экологической безопасности топлива для «АЭС будущего» // Электронный ресурс: <https://1prime.ru/energy/20200205/830893475.html>. Дата посещения: 20.10.2020.
2. Переработка нитридного топлива на основе PUREX-процесса // Электронный ресурс: <https://poznayka.org/s5958t2.html>. Дата посещения: 20.10.2020.
3. Kulyukhin S.A., Shadrin A.Yu., Voskresenskaya Yu.A., Bessonov A.A., Ustinov O.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 304, N 1. P. 425.
4. Устинов О.А., Кулюхин С.А., Шадрин А.Ю., Воскресенская Ю.А., Бессонов А.А. // Атом. энергия. 2014. Т. 117, № 6. С. 329.
5. Iodine Pathways and Off-Gas Stream Characteristics for Aqueous Reprocessing Plants – A Literature Survey and Assessment: Report INL/EXT-13-30119. 2013. 39 p.
6. Устинов О.А., Шадрин А.Ю., Баташов М.В., Литвиннюк Л.В., Никулин С.Л. // Атом. энергия. 2018. Т. 124, № 2. С. 86.
7. Устинов О.А., Якунин С.А. // Атом. энергия. 2016. Т. 120, № 2. С. 112.
8. Рябков Д.В., Зильберман Б.Я., Мишина Н.Е., Андреева Е.В., Водкайло А.Г., Шадрин А.Ю., Костромин К.В. Патент РФ № 2596816. Заяв. 30.06.2015. Опубл. 10.09.2016 // Б.И. 106. № 25.
9. Konsolakis M. // ACS Catal. 2015. Vol. 5, N 11. P. 6397.

10. *Cornelissen G., Rutherford D.W., Arp H.P.H., Dörsch P., Kelly Ch.N., Rostad C.E.* // *Environ. Sci. Technol.* 2013. Vol. 47, N 14. P. 7704.
11. *Kaczmarczyk J., Zasada F., Janas J., Indyka P., Piskorz W., Kotarba A., Sojka Z.* // *ACS Catal.* 2016. Vol. 6, N 2. P. 1235.
12. *Ivanova Yu.A., Sutormina E.F., Isupova I.A., Vovk E.I.* // *Kinet. Catal.* 2017. Vol. 58, N. 6. P. 793.
13. *Кулюхин С.А., Румер И.А., Горбачева М.П., Бессонов А.А.* // *Радиохимия.* 2020. Т. 62, № 2. С. 130.
14. *Кулюхин С.А.* // *Успехи химии.* 2012. Т. 81, № 10. С. 960.
15. *State of the Art Report on Iodine Chemistry: Report NEA/CSNI.* 2007. N R1. 60 p.
16. *Insights into the Control of the Release of Iodine, Cesium, Strontium and Others Fission Products in the Containment by Severe Accident Management: Report NEA/CSNI.* 2000. N R9. P. 43–75.
17. *Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А., Румер И.А., Занина Е.В.* // *Радиохимия.* 2014. Т. 5, № 4. С. 353.
18. *Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А., Румер И.А., Занина Е.В.* // *Радиохимия.* 2015. Т. 57, № 3. С. 227.
19. *Истомин И.А., Степанов С.В., Пашковский Р.В.* // *Вопр. радиац. безопасности.* 2019. № 4. С. 39.
20. *Кулюхин С.А., Горбачева М.П., Румер И.А.* // *Радиохимия.* 2021. Т. 63. № 1. С. 59
21. База данных ИК спектров IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH // Электронный ресурс: <http://www.ansyco.de>. Дата посещения: 20.10.2020 г.
22. База данных NIST Standard Reference Database Number 69 // Электронный ресурс: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Дата посещения: 20.10.2020.
23. Свойства вещества: метилнитрат // Электронный ресурс: <http://chemister.ru/Database/properties.php?dbid=1&id=6112>. Дата посещения: 20.10.2020.
24. Диметиловый эфир // Электронный ресурс: https://ru.wikipedia.org/wiki/Диметиловый_эфир. Дата посещения: 20.10.2020.
25. *Wingen L.M., Sumner A.L., Syomin D., Ramazan K.A., Finlayson-Pitts B.J.* // *Mater. 5th Conf. on Atmospheric Chemistry: Gases, Aerosols, and Clouds, 2003.* Электронный ресурс: https://ams.confex.com/ams/annual2003/techprogram/paper_51985.htm. Дата посещения: 20.10.2020.
26. *Deng F., Yang F., Zhang P., Pan Y., Zhang Y., Huang Z.* // *Energy Fuels.* 2016. Vol. 30, N 2. P. 1415.
27. *Gorbacheva M.P., Krasavina E.P., Mizina L.V., Rumer I.A., Krapukhin V.B., Kulemin V.V., Lavrikov V.A., Kulyukhin S.A.* // *Theor. Found. Chem. Eng.* 2019. Vol. 53, N 4. P. 638.

СОРБЦИЯ NdF_3 И ThF_4 ИЗ РАСПЛАВА LiF-NaF-KF

© 2021 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 30.04.2021, после доработки 23.06.2021, принята к публикации 30.06.2021

Исследована сорбция фторидов неодима и тория активированным углем АГ-3 из расплава фторидов щелочных металлов LiF-NaF-KF . Изотерма сорбции фторида неодима при температуре 650°C имеет выраженный выпуклый характер и хорошо описывается уравнением Ленгмюра. Сорбция фторида тория в тех же условиях протекает существенно слабее, чем фторида неодима, что определяется размерами фторидных комплексов неодима и тория. Измерена кинетическая зависимость сорбции фторида неодима при температуре 650°C , которая хорошо описывается уравнением первого порядка для обратимой реакции, а также температурная зависимость в диапазоне $550-750^\circ\text{C}$, имеющая максимальное значение сорбции в диапазоне $600-650^\circ\text{C}$.

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

DOI: 10.31857/S0033831121060046

ВВЕДЕНИЕ

Для стабильного развития атомной энергетики перспективны направления на расширение топливной базы и сокращение объемов долгоживущих радионуклидов от переработки ОЯТ, подлежащих геологическому захоронению. Неводные технологии, в основе которых лежат процессы, протекающие в расплавах солей (эвтектики), имеют перспективы для развития указанных направлений.

Расширение топливной базы в перспективе связано с новым подходом к ториевому топливному циклу с наработкой урана-233, одним из достоинств которого является незначительное образование долгоживущих трансплутониевых элементов, присутствие которых в отходах требует геологического захоронения.

Новые концепции по наработке урана-233 связаны с использованием гибридного термоядерного реактора синтез-деление [1, 2]. Суть данного подхода в том, что ториевый бланкет кратковременно облучается высокопоточными нейтронами с энер-

гией 17 МэВ, после чего требуется извлечение протактиния-233 и последующее накопление урана-233. За счет короткого времени облучения доля побочных реакций, приводящих к образованию урана-232, резко снижается, что в принципе позволяет получать уран-233 с минимальным содержанием урана-232. При таком подходе требуется быстрое извлечение протактиния-233. Для подобной цели наилучшим бланкетом являются расплавы фторидов некоторых металлов, например, эвтектика LiF-ThF_4 .

В последние годы во всем мире возрос интерес к использованию расплавов солей применительно к ториевому топливному циклу. Примером служит солидный сборник [3], посвященный этой теме.

Другое направление использования расплавов солей связано с разработкой жидкосолевых реакторов для сжигания долгоживущих америция, кюрия и нептуния. Наиболее проработанные подходы для этой цели основаны на использовании эвтектик LiF-NaF-KF [4, 5] и LiF-BeF_2 [6–8] с температурами плавления около 450°C .

Переработка топливной соли жидкосолевого реактора – сложный процесс, состоящий из целого ряда операций (например, подробно приведенных в работе [7]): обработки фтором с отгонкой шестивалентных актинидов, восстановительной экстракции ТПЭ в жидкий металл, анодного окисления металлических актинидов и катодного восстановления жидкого металла (например, тория или висмута), анодного окисления лантанидов, осаждения оксидов и других.

Сорбционные процессы применительно к расплавам фторидов различных металлов систематически практически не изучались, имеется небольшое количество работ с использованием цеолитов. Для переработки расплавов солей с целью очистки после извлечения делящихся нуклидов рассматривался процесс ионного обмена на цеолите NaA для хлоридных систем [8, 9] и фторидной эвтектики $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ [10] в динамических условиях путем пропускания расплава солей через ионообменную колонку с цеолитом. Данные работы показывают возможность использования малоизученных методов сорбции для очистки расплавов солей. На практике применяется большое количество различных типов сорбентов, поэтому целесообразно исследовать возможность сорбции применительно к фторидным эвтектикам широко используемых активированных углей, обладающих в том числе и селективностью по отношению к катионам тяжелых металлов при сорбции из жидких сред [11].

Эвтектика $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ рассматривается как одна из возможных составляющих топливной соли для жидкосолевых реакторов [4, 5]; также она может быть удобной моделью для эвтектики $\text{LiF}-\text{ThF}_4$ как жидкосолевого blankets термоядерного реактора синтез-деление [1, 2]. В последнем случае эвтектика $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ удобна тем, что можно исследовать сорбцию фторида тория и его влияние на другие элементы.

Целью данной работы является изучение сорбции NdF_3 и ThF_4 из расплава эвтектики $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ с помощью активированного угля в статических условиях. Подобные исследования проводятся впервые и представляют как научный, так и практический интерес применительно к задачам очистки расплавов солей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований процессов в расплавах фторидов металлов требуется использовать особо чистые компоненты, поскольку небольшие примеси могут значительно исказить результаты экспериментов. Так, для эвтектики фторидов щелочных металлов важно отсутствие воды, так как в противном случае из фторидов РЗЭ и актинидов, хорошо растворимых в эвтектике $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$, образуются малорастворимые соответствующие 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 методике получения используемых в работе фторидов.

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 осадка, его промывали, отделяли и сушили на фильтре Шотта и затем 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, затем при 400°C еще 2 ч. Полученный ThO_2 обрабатывали NH_4HF_2 при восьмикратном избытке, нагревали до 500°C в течение 2 ч [12].

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся на дифрактометре D2 Phaser фирмы Bruker (Германия) с использованием CuK_α -излучения. Напряжение рентгеновской трубки составляло 30 кВ, сила тока – 1 мА, съемку проводили в диапазоне углов $2\theta = 7^\circ-70^\circ$ 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 представлены на рис. 1, а фторида тория – на рис. 2. Они указывают на соответствие полученных фторидов данным картотек.

Используемый в работе АГ-3 имел следующие параметры: объем микропор $V_{\text{ми}} = 0.35 \text{ см}^3/\text{г}$,

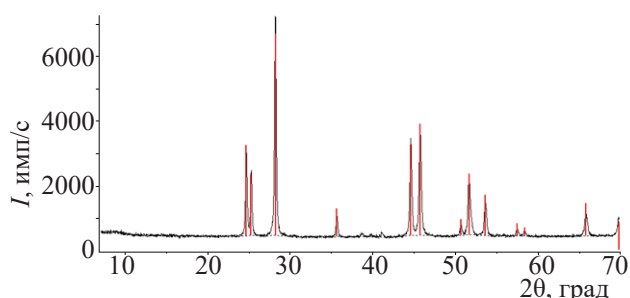


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов NdF_3 . Штрих-линии относятся к библиотечным данным.

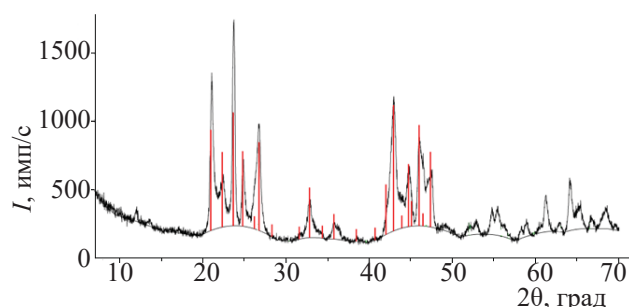


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов ThF_4 . Штрих-линии относятся к библиотечным данным.

объем мезопор $V_{\text{ме}} = 0.15 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность $S = 750 \text{ м}^2/\text{г}$, удельная поверхность мезопор $S_{\text{ме}} = 20 \text{ м}^2/\text{г}$. Уголь АГ-3 перед опытом сушили при температуре 200°C в течение 2 ч.

Схема установки для исследования сорбции фторидов неодима и тория активированным углем АГ-3 в статических условиях из расплава эвтектики LiF-NaF-KF при температурах $550\text{--}750^\circ\text{C}$ представлена на рис. 3.

Фториды лития, калия и натрия (ч.д.а.) использовали в мольном соотношении $\text{LiF (46.5)-NaF (11.5)-KF (42.0)}$ и перед опытами сушили в течение 3 ч под вакуумом при температуре 400°C . Качество полученной соли проверяли по точке плавления на дериватографе, она составила 456°C , что практически соответствует литературным данным [3]. К высушенной соли добавлялся фторид неодима или

фторид тория и повторно сушили в течение 2 ч под вакуумом. Опыты проводили в среде аргона при температурах $550\text{--}750^\circ\text{C}$ при 200-кратном избытке эвтектики, содержащей фториды неодима и тория, по отношению к исследуемым образцам сорбента. Непосредственно сорбцию проводили в тигле (колбе) из пирографита, который помещали в реактор из стали (марки 3сп), хорошо проводящей тепло. Высушенный активированный уголь помещали в специальную корзину из металлической меди с отверстиями и опускали в расплав солей. Корзину с активированными углями периодически подвергали вертикально-поступательному движению для перемешивания соли с углем. После извлечения корзины проводили анализ на содержание Nd(III) или Th(IV) в угле и в солевой эвтектике. Присутствия заметных количеств эвтектики в порах угля

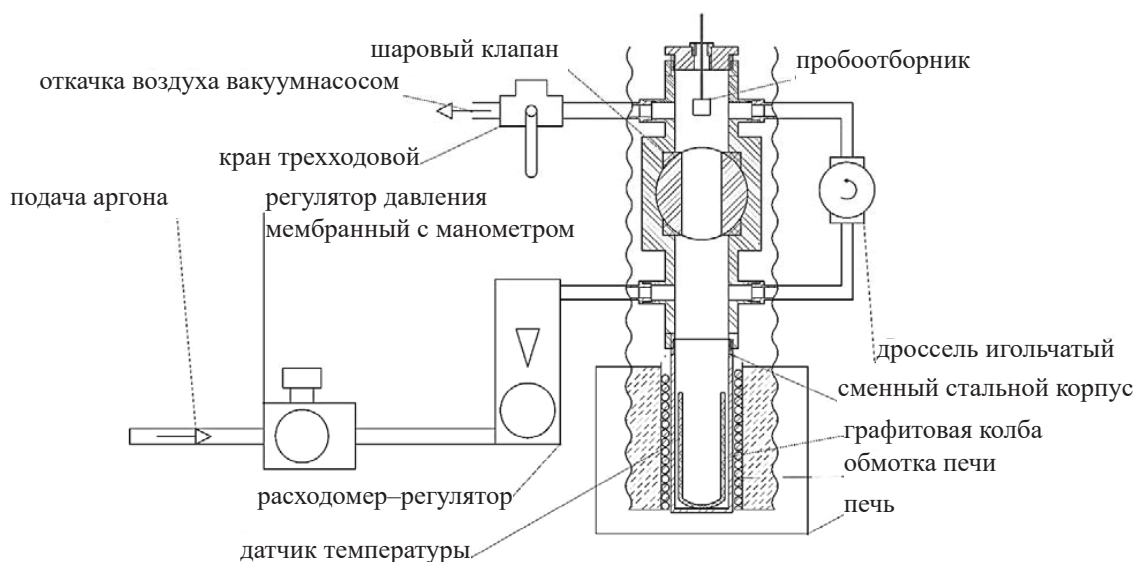


Рис. 3. Схема установки для изучения сорбции из расплавов солей.

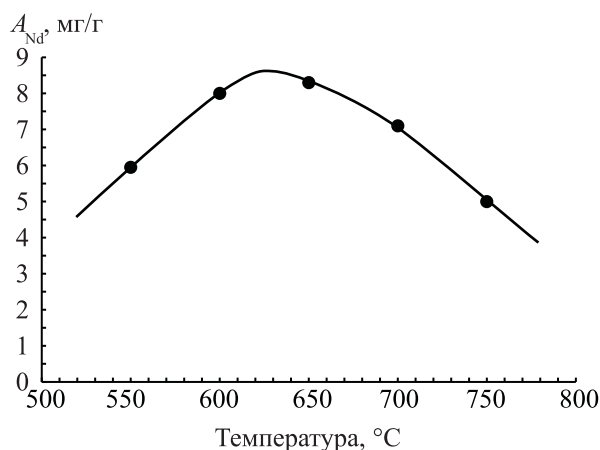


Рис. 4. Температурная зависимость сорбционной емкости активированного угля АГ-3 по Nd(III) (A_{Nd} , мг/г) из расплава фторидов LiF–NaF–KF. Неодим вводили как NdF_3 . Равновесная концентрация Nd(III) в расплаве фторидов солей составляла 10.5 ± 0.23 мг/г. Время сорбции 1.5 ч.

не выявлено, так как масса исходной навески АГ-3 до анализа и после его проведения практически не менялась в пределах точности определения (менее 1%); соответственно при расчете количества сорбируемого элемента вклад эвтектики не учитывали. Величину сорбции определяли по отношению концентрации элемента в угле к массе активированного угля. Из-за значительного избытка фторидов неодима или тория их концентрация в эвтектике практически не менялась.

Пробы с углем и эвтектики обрабатывали серной кислотой для удаления HF и после упаривания разбавляли водой и анализировали с использованием арсеназо III в среде соляной кислоты на спектрофотометре ПЭ-5300ВИ на длине волны 650 нм по методике [13]. Полноту извлечения исследуемых элементов периодически контролировали путем дополнительной обработки исследуемой навески. Не было обнаружено влияния зольных оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO и других) исходного угля АГ-3 на измерения (фоновые значения) по используемой методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Активированные угли обладают сорбционными свойствами, основанными как на физических взаимодействиях в порах, так и на химических реакциях (хемосорбции) с кислыми или основными оксида-

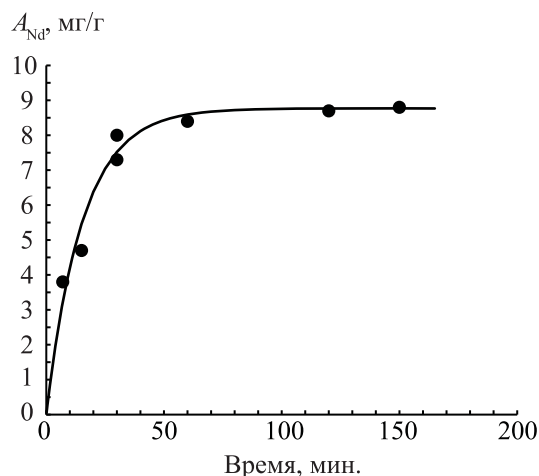


Рис. 5. Кинетика сорбции Nd(III), вводимого в виде NdF_3 , углем АГ-3 из расплава фторидов при температуре $650^\circ C$. Точки – эксперимент, сплошная линия – аппроксимация экспериментальных точек с использованием кинетического уравнения (2). Равновесная концентрация Nd(III) в расплаве фторидов солей 10.5 ± 0.23 мг/г.

ми, расположенными на внутренней поверхности. В качестве сорбента для исследования сорбции фторидов неодима и тория из расплава эвтектики LiF–NaF–KF использовали активированный уголь марки АГ-3, характеризующийся наличием микропор и супермикропор [14], которые позволяют сорбировать соединения различного размера.

Вначале была установлена зависимость величины сорбции от температуры при постоянной концентрации Nd(III) для определения оптимального режима сорбции. На рис. 4 представлена температурная зависимость сорбционной емкости угля АГ-3 в расплаве фторидов щелочных металлов по Nd(III), который вводили в эвтектику в виде NdF_3 . Из рис. 4 следует, что максимальная величина сорбционной емкости находится в диапазоне температур $600\text{--}650^\circ C$.

Затем исследовали кинетику сорбции Nd(III) при его постоянной концентрации в эвтектике, равной 10.5 ± 0.23 мг/г, активированным углем при температуре $650^\circ C$. Результаты приведены на рис. 5. Из рис. 5 следует, что за 30 мин достигается более 90% суммарной емкости при сорбции Nd(III) активированным углем, хотя для выхода на полное насыщение требуется около 2 ч.

На рис. 6 представлены изотермы сорбции Nd(III) и Th(IV), вводимых в виде фторидов, при температуре $650^\circ C$ и времени сорбции 120 мин.

Изотерма сорбции Nd(III) носит ярко выраженный выпуклый характер, указывающий на эффективность извлечения при концентрациях его в расплаве менее 5 мг/г. Th(IV) сорбируется углем АГ-3 существенно меньше, его сорбционная емкость составляет около 0.15–0.20 мг/г при концентрации фторида тория в эвтектике более 10 мг/г, что в 40–50 раз ниже величины сорбции фторида неодима.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Активированные угли имеют сложное строение поверхности, на которой формируются двойные электрические слои, благодаря которым активированные угли обладают в том числе ионообменными свойствами; также активированные угли содержат значительное количество кислородсодержащих групп: карбоксильных, лактоновых, фенольных, кетонных и других [15, 16].

Данные изотермы сорбции Nd(III) , представленной на рис. 6, хорошо аппроксимируются по уравнению Ленгмюра:

$$A_{\text{nd}} = \frac{A_0 K C}{(1 + K C)}, \quad (1)$$

где C – текущая концентрация Nd(III) в эвтектике, A_0 – предельное содержание в сорбенте, K – константа. На рис. 6 представлен расчет (линия) по уравнению (1) для $A_0 = 9.5$ мг/г и $K = 0.95$.

Примеры описания сорбции катионов тяжелых металлов на активном угле из водных растворов широко представлены в научно-технической литературе, например в работах [17, 18]. Также известно, что активированные угли обладают отрицательным зарядом на поверхности и благодаря этому сорбируют многие катионы металлов за счет катионного обмена, замещая положительный катион, например, протон [15]. Сходная картина наблюдается при сорбции цеолитом из расплава LiF-CaF_2 , при этом эффективность процесса возрастает с ростом заряда катиона в ряду щелочные элементы, щелочноземельные и редкоземельные элементы [10]. При этом, как отмечается, может быть реализован механизм электростатической адсорбции существующих в конденсированных фазах комплексов как разновидность хемосорбции, характеризующейся не очень высокими значениями энергии адсорбции.

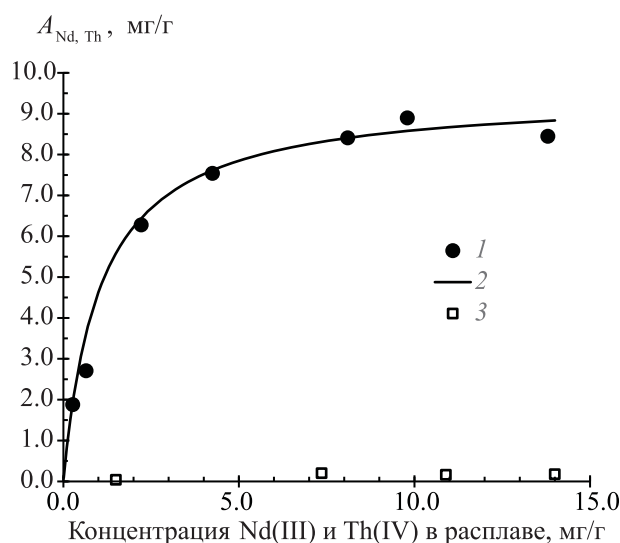


Рис. 6. Изотермы сорбции Nd(III) и Th(IV) , вводимых в виде NdF_3 и ThF_4 , углем АГ-3 из расплава фторидов при температуре 650°C: 1 – Nd(III) , 2 (сплошная линия) – аппроксимация экспериментальных точек с использованием кинетического уравнения (1), 3 – Th(IV) .

На это же указывает характер температурной зависимости сорбционной емкости Nd(III) на рис. 4. На первом участке (рис. 4) наблюдается рост величины сорбции Nd(III) с увеличением температуры до 600°C и образованием сорбционного слоя на поверхности угля. При дальнейшем увеличении температуры от 650 до 750°C величина адсорбции Nd(III) снижается, по-видимому, из-за уменьшения прочности связи сорбируемого компонента с поверхностью за счет увеличения кинетической энергии сорбируемого компонента и значительно увеличения растворимости фторида неодима в эвтектике LiF-NaF-KF . Так, растворимость NdF_3 составляет 13.3 мол% при 650°C, а при 750°C – уже 36.2 мол% [19]. Снижение величины сорбции с ростом температуры более 650°C может быть связано с другими причинами, например, с фторированием оксифторидов, образуемых при взаимодействии с кислородом в составе угля.

Кинетическая зависимость адсорбции Nd(III) активированным углем АГ-3, представленная на рис. 5, может быть интерпретирована следующим образом. Исходя из того, что процесс сорбции носит равновесный характер, реакция обратима. Для обратимой реакции первого порядка справедливо уравнение [18]:

$$C = \frac{C_0}{K_+ + K_-} (K_+ + K_- e^{-(K_+ + K_-)t}), \quad (2)$$

где K_+ и K_- – константы прямой и обратной реакции соответственно, t – время, C и C_0 – текущая и начальная концентрации элемента в растворе соответственно. Поскольку соотношение расплава, содержащего Nd(III), и активного угля велико и концентрация Nd(III) в эвтектике в ходе сорбции, проводимой в статическом режиме, практически не меняется, то уравнение (2) можно применить для описания изменения концентрации неодима в сорбенте. Тогда можно предположить, что количество активных центров в сорбенте (по-видимому, атомов кислорода) уменьшается по мере взаимодействия и последующего образования оксифторидов или оксидов Nd(III), однако при этом происходит и обратный процесс образования фторидов неодима из оксифторидов (или оксидов) за счет наличия большого избытка фторид-ионов в эвтектике. При достижении равновесного значения Nd(III) в сорбенте около 9 мг/г и времени сорбции 50 мин и более скорости обеих реакций уравниваются друг друга. В этом случае C_0 будет соответствовать предельному содержанию неодима в сорбенте или аналогичной величине A_0 в уравнении Ленгмюра (1), а C – текущей концентрации Nd(III) в сорбенте; тогда сорбционная емкость (т.е. концентрация в АГ-3) Nd(III) в каждый момент времени будет $A_{Nd} = C_0 - C$. На рис. 5 представлен расчет (в виде линии) по уравнению (2) с учетом приведенных уточнений для $C_0 = 9.5$ мг/г, $K_+ = 0.060$ и $K_- = 0.0050$.

Аппроксимация экспериментальных результатов сорбции Nd(III) по уравнению Ленгмюра (1) не может указывать на механизм процесса, однако при исследовании сорбции это уравнение оказывается полезным в качестве первичной оценки. Ввиду сложности процессов, протекающих непосредственно в расплавах фторидов металлов, и потенциального влияния активных углей, имеющих различные функциональные группы, в данной работе, в которой впервые представлены подобные исследования, трудно определить механизм или механизмы протекающих сорбционных процессов. Исследования по определению механизма сорбции из расплавов солей являются интересной задачей на перспективу. Однако на основании полученных ре-

зультатов уже можно сделать некоторые предположения о возможных процессах, протекающих при сорбции Nd(III) и Th(IV) в исследуемой эвтектике.

Активированный уголь (АУ) включает значительное количество кислородсодержащих групп [15, 16], которые в принципе могут участвовать в образовании соединений типа АУ–O–NdF₂ либо образовывать несвязанные с углем оксифториды NdOF. Подобные реакции образования различных малорастворимых оксифторидов или оксидов с NdF₃ могут проходить в расплаве эвтектики LiF–NaF–KF, в которой удастся отделить Nd(III) из расплава при добавлении оксида натрия [20] или оксида лития [21, 22]. Природа образуемых при этом соединений – оксидов или оксифторидов – остается дискуссионной, поскольку образование оксидов в таких условиях некоторыми авторами подвергается сомнению [22].

Наиболее вероятно, что сорбция происходит за счет взаимодействия Nd(III) с активными группами, содержащими кислород, на поверхности активных углей [17], что приводит к образованию слаборастворимого в эвтектике оксифторида неодима (NdOF) и дальнейшему поглощению его супермикропорами угля АГ-3 как наиболее крупными микропорами. Кристаллы оксифторида неодима в зависимости от условий имеют следующие параметры решетки: кубической $a = 5.64$ Å, тетрагональной $a = 5.67$ Å, $c = 5.68$ Å или ромбоэдрической $a = 6.96$ Å, $\alpha = 33.04^\circ$ [23]. Максимальные размеры по диагонали (критический диаметр молекулы) для кубической и тетрагональной решетки составляют около 10 Å, что сопоставимо с размерами микропор, максимальный размер которых (супермикропор) составляет по классификации М.М. Дубинина, принятой в нашей стране, 15–16 Å, а по классификации IUPAC – <20 Å.

Обратимость реакции образования оксифторидов или оксидов неодима может быть связана с реакцией образования фторида неодима из оксифторида при большом избытке фторид-иона, находящегося в расплаве эвтектики.

Слабая величина поглощения углем АГ-3 Th(IV) может быть связана с размерами его комплексов. Фторид неодима в расплаве LiF–NaF–KF образует анионные комплексы NdF₆³⁻ [24]. Наличие аналогичных комплексов LaF₆³⁻ и CeF₆³⁻ в расплавах

фторидов щелочных металлов подтверждается изменением химических сдвигов [25] и уменьшением самодиффузии фторид-иона в присутствии лантанидов [26]. Фторид тория в расплавах фторидов щелочных металлов при большем ионном радиусе Th^{4+} (1.05 Å) по сравнению с Nd^{3+} (0.97 Å) [27, 28] образует более сложные фторидные комплексы с преобладанием $[\text{ThF}_8]^{4-}$ [31] по сравнению с комплексами неодима $[\text{NdF}_6]^{3-}$ [24]. При этом расстояние между атомами Th и F составляет 2.2 Å [29]. Такой анионный комплекс, имеющий большой отрицательный заряд, должен быть окружен «облаком» положительно заряженных катионов щелочных металлов эвтектики. По-видимому, из-за больших размеров комплексы Th(IV) не могут проникнуть в микропоры, в которых, как правило, и происходит основной процесс сорбции.

Фторидные комплексы тория из-за размеров не могут проникнуть в микропоры и сорбируются в мезопорах за счет взаимодействия с их активными группами, количество которых в них существенно меньше, чем в микропорах, за счет меньшей поверхности мезопор (для АГ-3 – примерно в 40 раз), на которой находятся активные группы. Этим можно объяснить значительную разницу (рис. 6) в величинах сорбционной емкости для фторидов неодима и тория.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и изготовлена установка для проведения сорбции элементов из расплавов солей в статических условиях при разных температурах. Исследована сорбция Nd(III) и Th(IV), вводимых в виде NdF_3 и ThF_4 , активированным углем АГ-3 из расплава фторидов щелочных металлов LiF-NaF-KF . Кинетическая зависимость сорбционной емкости Nd(III) при температуре 650°C хорошо описывается уравнением первого порядка для обратимой реакции, равновесие достигается примерно за 1.5 ч. Наибольшая сорбционная емкость по Nd(III) составляет примерно 8.5 мг/г сорбента в диапазоне температур 600–650°C. Изотерма сорбции Nd(III) имеет выпуклый характер и хорошо описывается уравнением Ленгмюра. Извлечение фторида тория в тех же условиях существенно меньше – около 0.2 мг/г. Сделано предположение, что сорб-

ция Nd(III) происходит на активной поверхности микропор активированного угля АГ-3. Более низкая величина сорбции Th(IV), по видимому, связана с большим размером анионных комплексов тория по сравнению с комплексами неодима, что не позволяет им проникать в микропоры, и сорбция тория происходит на поверхности мезопор.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Велихов Е.П., Ковальчук М.В., Ильгисонис В.И., Игнатъев В.В., Цибульский В.Ф., Андрианова Е.А. // Энергетическая политика. 2017. № 3. С. 12.
2. Velikhov E.P., Kovalchuk M.V., Azitov E.A., Ignatiev V.V., Subbotin S.A., Tsibulskiy V.F. // At. Energy. 2013. Vol. 114, N 3. P. 193.
<https://doi.org/10.1007/s10512-013-9695-x>
3. Molten Salt Reactors and Thorium Energy / Ed. T. J. Dolan. Elsevier, 2017. 815 p.
4. 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>
5. 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>
6. 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>
7. Delpech 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>

8. *Pereira C., Babcock B.D.* // 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
9. *Кузин М.А., Макаров А.О.* // Экология и промышленность России. 2014. № 12. С. 8.
10. *Cassayre 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
11. *Самонин В.В., Никонова В.Ю., Подвязников М.Л.* // ЖФХ. 2008. Т.82. № 8. С. 1542.
12. Руководство по неорганическому синтезу / Под ред. Г. Брауэра. М.: Мир, 1985. С. 1225.
13. *Савин С.Б.* Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 348 с.
14. 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.
15. *Тарковская И.А.* Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981. 200 с.
16. *Fuente E., Menéndez J.A., Suarez D., Montes-Moran M.A.* // Langmuir. 2003. Vol. 19. P. 3505. <https://doi.org/10.1021/la026778a>
17. *Серпионова Е.Н.* Промышленная адсорбция газов и паров. М.: Высш. шк., 1969. 416 с.
18. *Дьяченко А.Н., Шагалов В.В.* Химическая кинетика гетерогенных процессов. Изд-во Томского политехн. ун-та, 2014. 96 с.
19. *Lizin A.A., Tomilin S.V., Gnevashov O.E., Gazizov R.K., Osipenko A.G., Kormilitsyn M.V., Baranov A.A., Zaharova L.V., Naumov V.S., Ponomarev L.I.* // At. Energy. 2013. Vol. 115, N 1. P. 11. <https://doi.org/10.1007/s10512-013-9740-9>
20. *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>
21. *Мирославов А.Е., Степанова Е.С., Федоров Ю.С., Легин Е.К., Хохлов М.Л., Кольцов В.В., Тюпина М.Ю.* Патент RU 2637256C1. 2016 // Б.И. 2017 № 34.
22. *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>
23. *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)
24. *Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Лузин А.А.* // Расплавы. 2015. № 4. С. 3.
25. *Rollet A.-L., Bessada C., Rakhmatoulline A., Auger Y., Melin P., Gailhanou M., Thiaudière D.* // C. R. Chim. 2004. Vol. 7. P. 1135. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.02.021>
26. *Rollet A.-L., Sarou-Kanian V., Bessada C.* // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. P. 10972. <https://doi.org/10.1021/ic9010086>
27. *Marsac R., Réal F., Banik N., Pédrot M., Pourret O., Vallet V.* // Dalton Trans. 2017. Vol. 46. P. 13553–13561.
28. *Matsumiya M., Matsumoto S., Matsura H.* // Electrochemistry. 2005. Vol. 73, N 8. P. 570–572.
29. *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>

СОРБЦИЯ КАРБОНАТНЫХ ФОРМ УРАНА(VI) В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОЛОКНИСТЫХ ИОНИТОВ ФИБАН

© 2021 г. О. В. Перлова ^{а, *}, Е. И. Текменжи^а, Н. А. Перлова^а, А. П. Поликарпов^б

^а Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
65082, Украина, Одесса, ул. Дворянская, д. 2

^б Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
220072, Беларусь, Минск, ул. Сурганова, д. 13

* e-mail: olga_perlova@onu.edu.ua

Поступила в редакцию 27.08.2020, после доработки 24.11.2020, принята к публикации 30.11.2020

Установлена высокая эффективность использования волокнистых ионитов ФИБАН АК-22В и ФИБАН А-6 для извлечения карбонатных комплексов уранила из разбавленных карбонатных растворов, а также из модельных растворов, содержащих избыток фоновых электролитов, в динамическом режиме с возможностью регенерации и повторного использования ионитов. Проведено сравнительное изучение сорбционно-десорбционных свойств волокнистых ионитов ФИБАН АК-22В и ФИБАН А-6 относительно карбонатных форм урана(VI). Найдено, что волокнистый анионит ФИБАН А-6 демонстрирует более высокие показатели динамики сорбции по сравнению с волокнистым полиамфолитом ФИБАН АК-22В. Показано, что с помощью волокнистого анионита ФИБАН А-6 можно очистить от урана 8–50 колоночных объемов карбонатных растворов и 160 колоночных объемов модельных растворов, а при осуществлении десорбции урана с поверхности данного анионита растворами NaHCO_3 и HNO_3 можно получить элюаты, концентрация урана(VI) в которых выше в 60–100 раз (карбонатные растворы) и более чем в 300 раз (модельные растворы) по сравнению с исходными растворами. Регенерированный анионит ФИБАН А-6 может быть использован многократно для сорбции урана из карбонатных растворов.

Ключевые слова: уран(VI), сорбция, ионный обмен, волокнистые иониты, регенерация ионитов, десорбция.

DOI: 10.31857/S0033831121060058

Очистка техногенных вод, образующихся при переработке бедных урановых руд [1–5] от соединений урана(VI), является важной экологической проблемой ввиду высокой химической токсичности урана [6] и его радиобиологического воздействия [6–8], причем согласно документу [9] химическая токсичность преобладает над радиологической. Предельно допустимая концентрация (ПДК) растворимых соединений природного урана (основную часть (99.2745%) которого составляет изотоп ^{238}U) в водоемах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения составляет 15 [10], а питьевой воде – 20 [11] и 30 [9] мкг/дм³. Согласно

монографии [12], уран оказывает хемотоксическое действие на человека, влияя на нервную систему вследствие его накопления непосредственно в головном мозге. Кроме того, урановая интоксикация вызывает функциональные и морфологические изменения почек [9], печени, желудочно-кишечного тракта, щитовидной железы и пр. [8], снижает активность ферментов [6, 12, 13].

Высокая склонность уранил-ионов к комплексообразованию с различными лигандами природного и техногенного происхождения [14], а также образование растворимых анионных комплексных соединений в области рН, характерной для природных

и сточных вод, обуславливает значительную подвижность U(VI) в экосистемах и трудность удаления соответствующих соединений традиционными методами очистки [3].

В связи с этим актуальной задачей является поиск эффективных методов извлечения анионных комплексов уранила из разбавленных водных растворов, в том числе образующихся при добыче и переработке урановых руд, накопленных в хвостохранилищах, а также из морских и озерных вод, являющихся потенциальными источниками урана. Наиболее простыми, высокопроизводительными и эффективными методами являются сорбция и ионный обмен, поскольку эти методы позволяют снизить концентрацию урана(VI) в воде до норм ПДК, рекуперировать уран из фазы сорбента, многократно использовать последний. Кроме того, в результате обработки воды этими методами не происходит ее вторичного загрязнения токсичными веществами (как при использовании жидкостной экстракции [2–4]) или образования значительных объемов твердых нерастворимых отходов (как при использовании химического осаждения [2–5]). Для внедрения сорбционного метода в практику необходимы современные сорбционные материалы, характеризующиеся высокой сорбционной емкостью по урану, улучшенными кинетическими характеристиками, невысоким расходом, простотой и полнотой регенерации.

Неорганические сорбенты для извлечения анионных комплексов уранила представлены в основном материалами, содержащими в своем составе соединения элементов IV группы, в частности кремния [15–17], циркония [16, 17], олова [16] и титана [16, 18–20], а также слоистыми двойными гидроксидами [21, 22], гидроксидом никеля [23], оксидами железа [24]. Указанные сорбенты эффективно извлекают анионные комплексы уранила и характеризуются высокой селективностью относительно урана. Недостатком данного вида сорбентов является низкая скорость сорбции (от 60 мин [23] до 72 ч [16]) и десорбции в статических условиях, значительный расход сорбентов [21, 23], а также достижение максимальной сорбционной емкости по урану в узком интервале pH. Кроме того, большинство неорганических сорбентов тонкодисперсные, что не позволяет использовать их в колонках.

Преимуществом природных сорбентов, например, глины [25, 26], кремнеземов [27], палыгорскита [28], гетита [29], кварца [30], является их доступность и невысокая стоимость, а недостатками – незначительная сорбционная емкость по урану [25, 26], низкая скорость сорбции [26, 29], высокий расход. Авторы работ [25, 28] модифицировали природные сорбенты для улучшения их сорбционных характеристик. Необходимо отметить, что использование природных сорбентов для извлечения анионных комплексов урана существенно ограничено в связи с высокой степенью дисперсности в природном состоянии, поэтому только в отдельных случаях, например, в работе [30], была изучена сорбция карбонатных комплексов уранила в динамическом режиме.

Преимуществом использования магнитных сорбентов [31–33] при извлечении урана(VI) из водных сред, в частности, из морской воды [32], является простота разделения фаз, а недостатком – невысокая степень извлечения [31] и относительная длительность установления сорбционного равновесия [33].

Использование синтетических ионообменных смол – анионитов различной основности [2–5, 34–39], хелатных сорбентов [34, 40–43], в том числе обладающих волокнистой структурой [40, 41, 43], для извлечения карбонатных и сульфатных анионных комплексов уранила из водных растворов изучено наиболее детально. Товарные марки анионитов применяются на практике при переработке урановых руд [2–5], поскольку характеризуются постоянством состава, высокой обменной емкостью, химической устойчивостью, механической прочностью, возможностью использования в колонках благодаря гранулированной форме зерен [44]. Применение органических анионитов позволяет извлекать анионные комплексы урана из водных растворов с высокой скоростью, но недостаточной селективностью, для повышения которой было проведено импрегнирование ионитов наночастицами органических и неорганических веществ [45–47]. Модифицированные аниониты характеризуются более высокой скоростью сорбции по сравнению с неорганической составляющей, а по сравнению с их органической составляющей проявляют более выраженную селективность [48, 49].

Использование волокнистых ионитов ФИБАН, разработчиком и производителем которых является Институт физико-органической химии НАН Беларуси, позволяет ожидать значительного увеличения скорости сорбции за счет короткого пути диффузии от поверхности к середине волокна. Согласно работам [50, 51] скорость сорбции на волокнистых ионитах с диаметром волокна 20–40 мкм на порядок и более выше, чем на гранулированных ионитах, используемых на практике (например, размер зерен высокоосновного анионита Amberlite IRA-400 составляет 600–750 мкм). Малый диаметр элементарного волокна обуславливает также более развитую поверхность и большую доступность ионогенных групп для обмениваемых ионов по сравнению с гранулированными ионитами. Кроме того, волокнистые иониты ФИБАН характеризуются повышенной радиационной устойчивостью [50–52]. Указанные факторы должны способствовать высокой эффективности извлечения различных веществ, в частности, разных форм урана, волокнистыми ионитами ФИБАН по сравнению с гранулированными ионитами.

Ранее [53, 54] было показано, что высокая скорость сорбции урана волокнистыми ионитами ФИБАН К-1 и ФИБАН А-6 из азотно-, соляно-, сернокислых и карбонатных растворов в статическом режиме сочетается в высокой степени извлечения урана (99.9%) при небольшой дозе сорбента (до 1 г/дм³) и возможностью регенерации сорбентов. Высокая эффективность использования волокнистых ионитов ФИБАН в динамическом режиме из нитратных и сульфатных растворов установлена в работах [55, 56]. Изучение закономерностей динамики сорбции карбонатных форм урана волокнистыми ионитами ФИБАН ранее изучено не было, однако является актуальной задачей для практического использования данных ионитов.

Цель данной работы – установить возможность использования волокнистых ионитов ФИБАН АК-22В и ФИБАН А-6 для извлечения карбонатных комплексов уранила в динамическом режиме с последующей регенерацией и повторным использованием ионитов, а также провести сравнительное изучение сорбционно-десорбционных свойств волокнистых ионитов ФИБАН АК-22В и ФИБАН А-6 относительно карбонатных форм урана(VI).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбцию урана изучали из его карбонатных растворов, содержащих 2×10^{-5} или 20×10^{-5} моль/дм³ урана(VI) (4.8 или 48 мг/дм³ в пересчете на уран) и 0.02 моль/дм³ NaHCO₃. Для приготовления карбонатных растворов урана использовали соли UO₂(CH₃COO)₂·2H₂O и NaHCO₃ квалификации х.ч.

Значение pH исследуемых растворов было близко к 8.0. Согласно расчетам форм нахождения урана(VI) в исследуемых растворах [17], данный элемент находится в них в виде би- и трикарбонатных анионных комплексов состава [UO₂(CO₃)₂]²⁻ и [UO₂(CO₃)₃]⁴⁻. Выбор объектов исследования был обусловлен тем, что растворы подобного состава образуются при содовом выщелачивании бедных урановых руд [2].

В качестве сорбентов использовали многофункциональный волокнистый полиамфолит ФИБАН АК-22В и многофункциональный анионит ФИБАН А-6. Полиамфолит ФИБАН АК-22В содержит в своем составе карбоксильные группы, первичные и вторичные аминогруппы. Полная статическая обменная емкость (ПСОЕ) по катионообменным группам лежит в пределах 2.0–3.0, а по анионообменным – 1.5–2.5 ммоль/г. Волокнистый анионит ФИБАН А-6 содержит сильно- и слабоосновные аминогруппы, ПСОЕ по которым равна 2.0 и 1.0 ммоль/г соответственно [50, 51]. Диаметр волокон ионитов, используемых в работе, составлял 20–40 мкм.

Сорбцию урана(VI) проводили в динамическом режиме при комнатной температуре в колонке диаметром 20 и высотой 200 мм. Масса воздушно-сухого сорбента составляла 1 г, высота фильтрующего слоя равнялась 35 мм, объем ионита в колонке – 11 см³. Высоту раствора над фильтрующим слоем поддерживали постоянной и равной 150 мм. Урансодержащий раствор пропускали через колонку с объемной скоростью 25 см³/мин (2.3 к.о. (колоночных объема)/мин), что соответствовало линейной скорости 5 м/ч.

Во время пропускания исследуемого раствора через колонку отбирали пробы фильтрата объемом 10 см³, каждую из которых анализировали на содержание урана(VI) по методике [57] фотометрическим

методом в среде 6 М HNO_3 с использованием в качестве реагента арсеназо III. Оптическую плотность определяли с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2МП (Загорский ОМЗ, РФ) при длине волны 670 нм и толщине поглощающего слоя 1–5 см (в зависимости от концентрации исследуемых растворов). Используемая методика позволила определять уран с чувствительностью 0.01–0.05 мкг/мл; ошибка определения не превышала 1%. По результатам опытов строили выходные кривые.

Для осуществления регенерации исследуемых ионитов и десорбции урана использовали образцы сорбентов после сорбции урана(VI), промытые дистиллированной водой и высушенные на воздухе до постоянной массы. Десорбцию урана проводили в динамическом режиме при комнатной температуре путем пропускания через колонку, содержащую 1 г урановой формы определенного ионита, растворов 0.5 М HNO_3 или NaHCO_3 со скоростью 25 см³/мин. Во время пропускания раствора элюента через колонку отбирали пробы элюата объемом 10 см³, в каждой из них определяли содержание урана(VI) по методике [57].

Об эффективности процесса сорбции урана судили по динамической (ДОЕ) [4, 58, 59] и полной динамической обменной емкости (ПДОЕ) [4, 58, 59], содержанию урана в фазе сорбента массой 1 г (удельной сорбции A), степени извлечения урана из раствора (S), скорости сорбции (r). Перечисленные величины рассчитывали по уравнениям:

$$\text{ДОЕ} = V_{\phi} C_0 / m, \quad (1)$$

$$\text{ПДОЕ} = (V'_{\phi} C_0 - V_{\pi} C_{\pi}) / m, \quad (2)$$

$$A = (C_0 - C) V / m, \quad (3)$$

$$S = (C_0 - C) \times 100 / C_0, \quad (4)$$

$$r = dA / dt, \quad (5)$$

где C_0 , C и C_{π} – соответственно концентрация урана в растворе до сорбции, после пропускания определенного объема V (дм³) раствора через колонку и в порции фильтрата после проскока, моль/дм³; m – масса сорбента, г; V_{ϕ} – общий объем раствора, пропущенный через ионит до проскока, дм³; V'_{ϕ} – общий объем раствора, пропущенный через ионит до выравнивания концентраций фильтрата и исходного раствора, дм³; V_{π} – объем порции фильтрата после проскока, дм³.

Об эффективности регенерации насыщенных (при данных условиях опытов) ураном сорбентов и десорбции урана(VI) судили по концентрации урана в элюате ($C_{эл}$, моль/дм³) и степени десорбции урана ($S_{дес}$, %):

$$S_{дес} = C_{дес} \times 100 / C_{адс}, \quad (6)$$

где $C_{адс}$ и $C_{дес}$ – концентрация урана(VI) на поверхности сорбентов до и после десорбции.

Скорость сорбции находили путем математической обработки прямолинейных участков зависимости удельной сорбции от времени (t).

Регенерированные сорбенты повторно использовали для извлечения урана из карбонатных растворов. Для этого регенерированный сорбент промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе до постоянной массы, помещали в колонку и проводили сорбцию в динамическом режиме при скорости пропускания раствора через колонку 25 см³/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали (рис. 1, 2; табл. 1), что волокнистые иониты ФИБАН А-6 и АК-22В являются эффективными материалами для извлечения урана из карбонатных растворов при заданных исходных концентрациях растворов и высокой скорости пропускания растворов через иониты, которая была в 8–100 раз выше, чем при использовании неорганических [16, 19] и природных [30] сорбентов, а также синтетических органических анионитов [34, 38, 39, 42]. Численные характеристики сорбции урана (ДОЕ, A_{\max}^1 , степень извлечения, объем очищенного раствора, время проскока и насыщения) из более концентрированных растворов превышают соответствующие значения, полученные для более разбавленных растворов, в 6 и более раз. Увеличение эффективности очистки растворов от соединений урана и объема очищенной воды с повышением исходной концентрации урана в растворе связано, по-видимому, с большим градиентом концентраций в растворах, а, следова-

¹ A_{\max} – максимальное содержание урана в фазе ионита в области рабочей емкости сорбентов (максимальное значение, полученное при расчетах); соответствует максимальной точке на графиках зависимости $A = f(t)$ (см. рис. 3, 6).

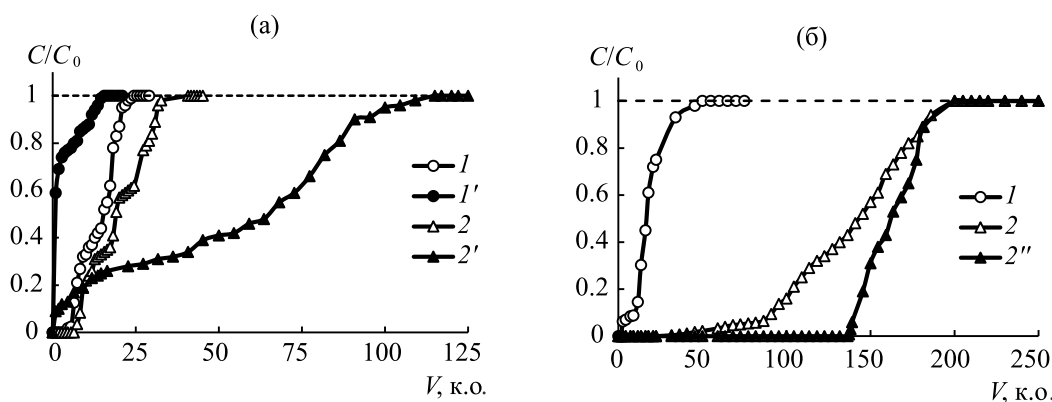


Рис. 1. Выходные кривые сорбции урана(VI) исходными (1, 2) и регенерированными (1', 2', 2'') волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22В (1, 1') и ФИБАН А-6 (2, 2', 2'') из карбонатных растворов. $C_0(\text{U})$, моль/дм³: (а) 2×10^{-5} , (б) 20×10^{-5} .

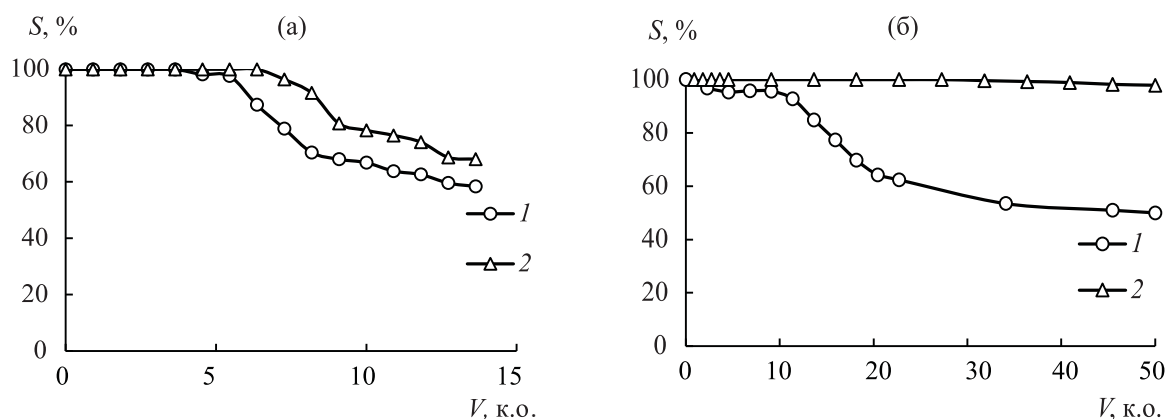


Рис. 2. Влияние объема пропущенного раствора (V) на степень (S) извлечения урана(VI) волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22В (1) и ФИБАН А-6 (2) из карбонатных растворов. $C_0(\text{U})$, моль/дм³: (а) 2×10^{-5} , (б) 20×10^{-5} .

тельно, и большей диффузией анионных комплексов уранила к поверхности ионита, а также с волокнистой структурой сорбентов и большим избытком (100–1000-кратным) гидрокарбонат-ионов по сравнению с содержанием урана в исследуемых растворах. Можно предположить [60], что за счет короткого пути диффузии (диаметр волокон 20–40 мкм) в условиях постоянно обновляющегося раствора имеет место вытеснение карбонатных комплексов уранила из фазы сорбента ионами, находящимися в избытке (гидрокарбонат-ионы). Поскольку в растворах урана с его концентрацией 2×10^{-5} моль/дм³ избыток гидрокарбонат-ионов в 10 раз больший, чем в растворах с концентрацией 20×10^{-5} моль/дм³, вытеснение карбонатных комплексов уранила гидрокарбонат-ионами в более разбавленных растворах протекает интенсивнее, чем в более концентрированных, что и приводит к понижению эффективности извлечения урана из более разбавленных карбонатных растворов.

Установлено, что волокнистый анионит ФИБАН А-6 демонстрирует более высокие значения количественных характеристик динамики сорбции по сравнению с полиамфолитом ФИБАН АК-22В. Хотя механизм сорбции в обоих случаях аналогичный (ионный обмен) [4, 34–36, 38, 54], а ПСОЕ по аминок группам для обоих ионитов имеют сравнимые величины, очевидно, первостепенное значение имеет основность аминок групп, входящих в состав ионитов: наличие в составе ФИБАН А-6 сильноосновных функциональных групп способствует повышенной сорбционной емкости данного ионита по карбонатным комплексам уранила. Необходимо отметить, что влияние природы сорбционного материала на эффективность процесса выражено более существенно при сорбции урана из более концентрированных растворов.

Время удерживания (t_R) урана в фазе сорбентов ФИБАН АК-22В и А-6 при извлечении урана из более разбавленных растворов (табл. 1) сопоставимо

Таблица 1. Количественные характеристики сорбции урана(VI) из карбонатных растворов волокнистыми ионитами ФИБАН в динамическом режиме

Параметр	$C_0(\text{U}) = 2 \times 10^{-5}$ моль/дм ³		$C_0(\text{U}) = 20 \times 10^{-5}$ моль/дм ³	
	ФИБАН АК-22В			
	исходный	регенерированный	исходный	
Точка проскока $t_{\text{п}}$, мин	2.4	0.4	3.2	
Точка насыщения $t_{\text{н}}$, мин	10.2	6.3	19.8	
Время удерживания в фазе сорбента, t_R , мин	6.4	8.4	6.5	
ДОЕ $\times 10^5$, моль/г	0.12	0.02	8.0	
ПДОЕ $\times 10^5$, моль/г	–	–	17.0	
$A_{\text{max}} \times 10^5$, моль/г	0.14	0.03	2.0	
$r \times 10^9$, моль/(г·с)	7.6 (3.0)	1.5	5.5	
	ФИБАН А-6			
	исходный	регенерированный	исходный	регенерированный
Точка проскока $t_{\text{п}}$, мин	3.4	0.5	19.8	60.1
Точка насыщения $t_{\text{н}}$, мин	14.2	45.4	79.0	87.0
Время удерживания в фазе сорбента, t_R , мин	7.6	54.4	46	86
ДОЕ $\times 10^5$, моль/г	0.16	0.04	7.0	3.0
ПДОЕ $\times 10^5$, моль/г	–	–	40.0	40.0
$A_{\text{max}} \times 10^5$, моль/г	0.24	0.72	18.5	30.0
$r \times 10^9$, моль/(г·с)	8.2 (3.0)	4.5	7.2	8.0

(соответственно, 6.4 и 7.6 мин), тогда как при осуществлении сорбции урана из более концентрированных растворов волокнистый анионит ФИБАН А-6 наиболее долго удерживает уран в своей фазе (46 мин), а также демонстрирует в 9 раз большее максимальное содержание урана в фазе ионита (A_{max}).

При использовании исследуемых волокнистых ионитов можно полностью очистить от урана 6–8 к.о. его карбонатных растворов с концентрацией 2×10^{-5} моль/дм³ (рис. 2). При извлечении кар-

бонатных комплексов уранила из растворов с концентрацией 20×10^{-5} моль/дм³ более целесообразно использовать волокнистый анионит ФИБАН А-6, поскольку в этом случае ресурса сорбента хватает для очистки 50 к.о. урансодержащего раствора. В то же самое время повышение в 10 раз исходной концентрации урана незначительно влияет на объем раствора (10 к.о.), очищаемый от урана с помощью полиамфолита ФИБАН АК-22В (рис. 2).

Из рис. 3 видно, что зависимость количества сорбированного урана от времени сорбции в обла-

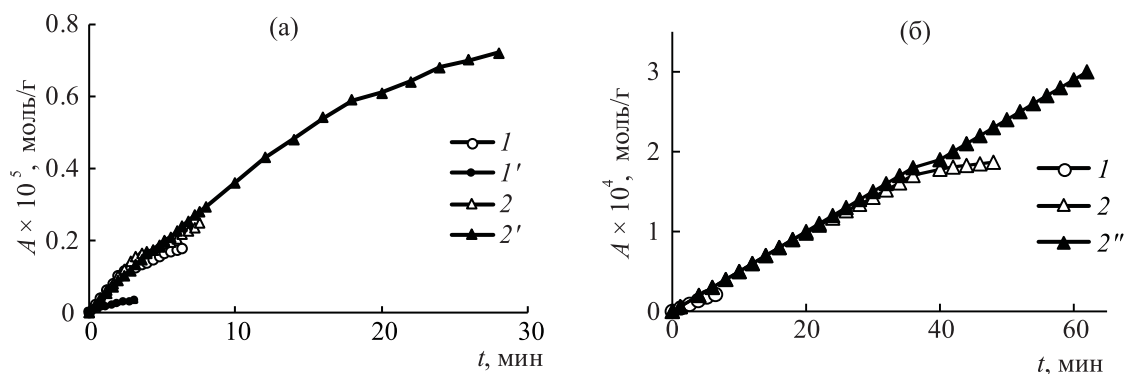


Рис. 3. Влияние времени (t) сорбции на величину удельной сорбции (A) урана(VI) исходными (1, 2) и регенерированными (1', 2', 2'') волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22В (1, 1') и ФИБАН А-6 (2, 2', 2'') из карбонатных растворов. $C_0(\text{U})$, моль/дм³: (а) 2×10^{-5} , (б) 20×10^{-5} .

Таблица 2. Количественные характеристики десорбции урана(VI) и регенерации волокнистых ионитов ФИБАН с использованием 0.5 М раствора NaHCO_3

$C_0(\text{U}) = 2 \times 10^{-5}$ моль/дм ³				$C_0(\text{U}) = 20 \times 10^{-5}$ моль/дм ³			
$S_{\text{дес.}}$, %	$V_{\text{элюента}}$, к.о.	$C(\text{U})$ в элюате $\times 10^6$, моль/дм ³	$C(\text{U})$ в первой пробе элюата $\times 10^5$, моль/дм ³	$S_{\text{дес.}}$, %	$V_{\text{элюента}}$, к.о.	$C(\text{U})$ в элюате $\times 10^6$, моль/дм ³	$C(\text{U})$ в первой пробе элюата $\times 10^5$, моль/дм ³
ФИБАН АК-22В							
95	11	1.1	12	97	9	0.07	27
100	12	<п.о.		100	10	<п.о.	
ФИБАН А-6							
97	15	0.6	122	98	6	0.03	1978
100	16	<п.о.		100	7	<п.о.	

сти рабочей емкости сорбентов, независимо от исходной концентрации растворов, состоит из двух прямолинейных участков, что свидетельствует об изменении скорости процесса с течением времени его протекания и, очевидно, об изменении механизма сорбционного процесса. Последнее может быть обусловлено как наличием различных по активности функциональных групп сорбентов, так и неоднородностью сорбата. При низкой начальной концентрации урана в растворе скорость сорбции и протяженность начального участка рассматриваемой зависимости во времени меньше, чем при высокой начальной концентрации (рис. 3).

Изучение десорбции урана(VI) с поверхности ионитов показало (рис. 4), что оба сорбента могут быть регенерированы и переведены в начальную форму после пропускания через отработанные иониты 0.5 М раствора NaHCO_3 (рис. 4, табл. 2). Было обнаружено (рис. 4), что содержание урана(VI) в первых 4–6 (ФИБАН АК-22В) и 9–13 (ФИБАН

А-6) пробах элюата (рис. 4) превышает его начальную концентрацию в 1.5–6.0 (ФИБАН АК-22В) и в 60–100 раз (ФИБАН А-6). В последующих порциях элюата концентрация урана(VI) резко уменьшается, а при определенном для каждой исследуемой системы объеме становится даже ниже предела обнаружения (п.о.) урана(VI), что свидетельствует о регенерации ионитов.

Исследование повторного использования регенерированных волокнистых ионитов (рис. 1, табл. 1) показало, что ФИБАН АК-22В существенно теряет сорбционную способность относительно карбонатных комплексов уранила. Очевидно, необходимо более детально исследовать условия регенерации урановой формы данного ионита (выбор элюента, оптимизация его концентрации, скорости пропускания через колонку и пр.), а также условия сорбции урана регенерированным полиамфолитом ФИБАН АК-22В в динамических условиях.

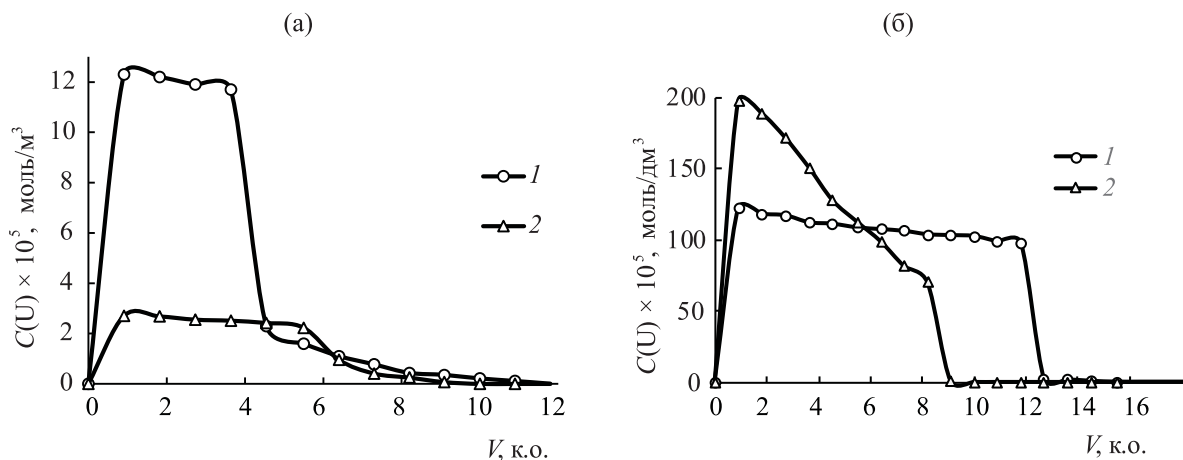
**Рис. 4.** Выходные кривые элюирования урана из фазы волокнистых ионитов ФИБАН АК-22В (а) и ФИБАН А-6 (б) после сорбции урана(VI) из карбонатных растворов. $C_0(\text{U})$, моль/дм³: (1) 2×10^{-5} , (2) 20×10^{-5} .

Таблица 3. Количественные характеристики сорбции урана(VI) волокнистыми ионитами ФИБАН из модельных растворов

Параметр	ФИБАН АК-22В		ФИБАН А-6		
	исходный	регенерированный	исходный	регенерированный	исходный
$C_0(\text{U}) \times 10^5$, моль/дм ³	2		2		0.4
Точка проскока $t_{\text{п}}$, мин	2.7	0.4	71.1	5.9	2.7
Точка насыщения $t_{\text{н}}$, мин	31.6	25.7	104.3	51.4	91.3
Время удерживания в фазе сорбента, $t_{\text{р}}$, мин	22	12	68	22	56
ДОЕ $\times 10^5$, моль/г	0.1	0.02	3.4	0.02	0.4
$A_{\text{max}} \times 10^5$, моль/г	0.7	0.3	3.3	0.8	0.6
$r \times 10^9$, моль/(г·с)	5.3	4.4	8.3	6.4	2

В то же время при использовании регенерированного волокнистого анионита ФИБАН А-6 наблюдается улучшение его сорбционных характеристик относительно карбонатных комплексов уранила (рис. 1, табл. 1). Наиболее существенно этот эффект заметен при извлечении урана из растворов с большей концентрацией. Для объяснения полученных результатов можно предположить, что при использовании в качестве элюента раствора гидрокарбоната натрия аминогруппы ионита переходят в гидроксильную и карбонатную форму вместо исходной хлоридной формы. По-видимому, в этом случае кроме ионообменного механизма сорбции возможно дополнительное взаимодействие функциональных групп сорбента с частицами сорбата по механизму поверхностного комплексообразования (аналогично описанному в работах [20, 33, 61]), что приводит к возрастанию эффективности сорбции урана.

В заключение была проведена серия исследований, направленных на изучение возможности извлечения в динамическом режиме соединений урана из модельных растворов, имитирующих шахтные воды, образующиеся при содовом вскрытии бедных урановых руд [62]. Исследуемые модельные растворы (рН 7.45) содержали, наряду с 0.4×10^{-5} или 2×10^{-5} моль/дм³ урана(VI), избыток смеси фоновых электролитов:

Ион	Ca ²⁺	Mg ²⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻
C, ммоль/дм ³	1.1	2.8	3.0	0.76

В модельных растворах указанного состава, т.е. при одновременном присутствии в растворе ионов кальция, магния, уранила и бикарбонат- (карбонат-) ионов, уран(VI) присутство-

вал в виде гидрокарбонатных комплексов уранила $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3^-$, а также в виде комплексов $\text{Ca}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{2-}$ и $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$, $\text{Mg}(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3^{2-}$ и $\text{Mg}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{aq})$ [14, 26, 32, 63].

Установлено (рис. 5, табл. 3), что и при извлечении урана из модельных растворов более высокие показатели динамики сорбции демонстрирует ФИБАН А-6, с помощью которого можно очистить 160 к.о. модельного раствора, содержащего 2×10^{-5} моль/дм³ урана. Количественные характеристики динамики сорбции урана из модельных растворов в большинстве случаев значительно лучше (рис. 1–7, табл. 1–4) по сравнению с аналогичными величинами, полученными ранее (рис. 1–3, табл. 1) при изучении сорбции урана из карбонатных растворов такой же концентрации по урану.

Так, при использовании ФИБАН АК-22В для извлечения урана из модельных растворов максимальная сорбция, время, необходимое для полного насыщения ураном сорбента, а также время удерживания урана в фазе ионита в 2–3 раза выше, чем из карбонатных растворов, ресурс полиамфолита возрастает почти в 6 раз, а скорость сорбции – в 8 раз. При использовании ФИБАН А-6 перечисленные показатели сорбции возрастают более существенно – в 6–15 раз, а интервал времени, необходимый для проскока урана в фильтрат, ДОЕ и ресурс анионита – в 20 раз. Полученные результаты связаны, по-видимому, с меньшим (почти в 7 раз) содержанием гидрокарбонат-ионов в составе модельных растворов по сравнению с карбонатными растворами. В последнем случае гидрокарбонат-ионы, находящиеся в большом избытке, могут конкурировать с карбонатными комплексами уранила за функцио-

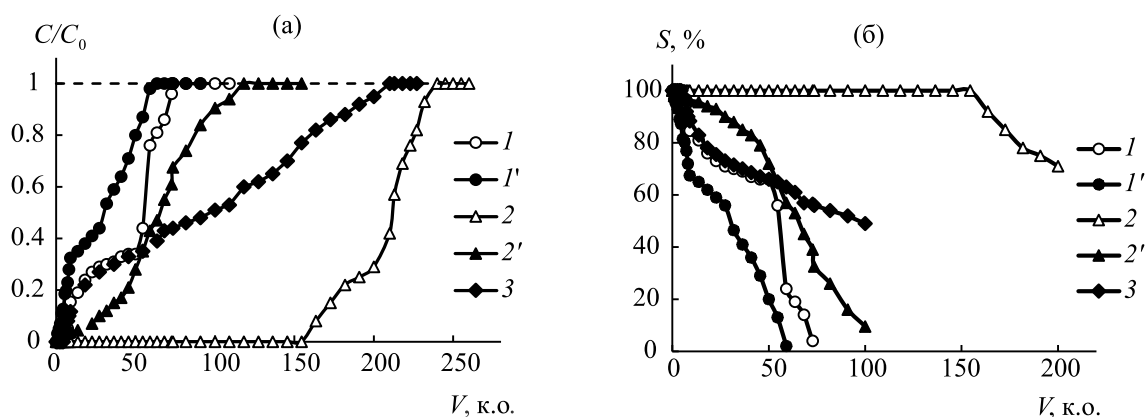


Рис. 5. Влияние объема пропущенного раствора (V) на величину C/C_0 (а) и степень (S) извлечения урана (б) исходными (1–3) и регенерированными (1', 2') волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22В (1, 1') и ФИБАН А-6 (2, 2', 3) из модельных растворов. $C_0(\text{U})$, моль/дм³: 1, 2, 1', 2' – 2×10^{-5} ; 3 – 0.4×10^{-4} .

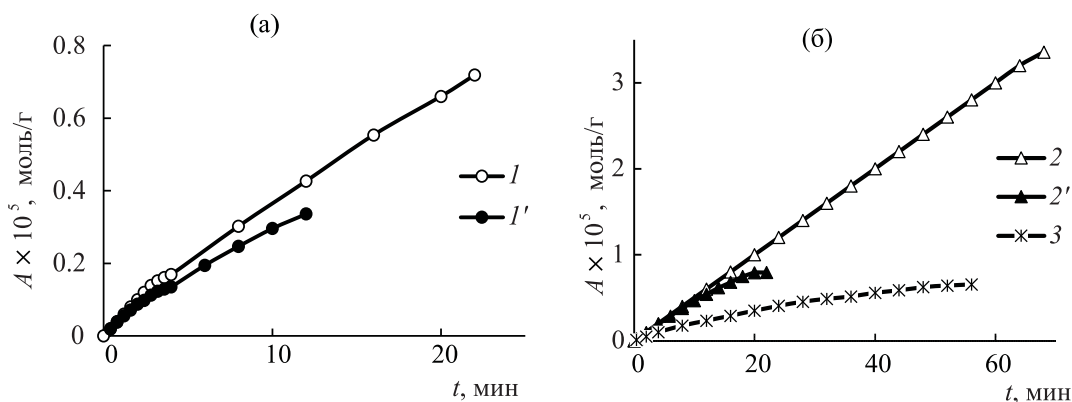


Рис. 6. Влияние времени (t) сорбции на величину удельной сорбции (A) урана(VI) исходными (1–3) и регенерированными (1', 2') волокнистыми ионитами ФИБАН АК-22В (1, 1') и ФИБАН А-6 (2, 2', 3) из модельных растворов. $C_0(\text{U})$, моль/дм³: 1, 2, 1', 2' – 2×10^{-5} ; 3 – 0.4×10^{-4} .

нальные группы ионитов [15, 17, 24, 34–36], а также смещать равновесие комплексообразования уранил- и карбонат-ионов в сторону образования четырехзарядных трикарбонатных комплексов уранила, взаимодействие которых с функциональными группами ионитов усложнено вследствие значительного размера и высокого заряда.

Волокнистый анионит ФИБАН А-6 был испытан также для извлечения урана из модельных растворов, содержащих 0.4×10^{-5} моль/дм³ урана (табл. 3). Полученные результаты хуже, чем при содержании урана в модельных растворах 2×10^{-5} моль/дм³, но, несмотря на это, вода может быть очищена от урана и в этом случае (рис. 5). Интересно отметить, что количественные характеристики динамики сорбции урана (кроме скорости сорбции) при извлечении урана из модельных растворов, содержащих

0.4×10^{-5} моль/дм³ урана, с помощью ФИБАН А-6 лучше, чем при извлечении урана из модельных растворов, содержащих 2×10^{-5} моль/дм³ урана, с помощью ФИБАН АК-22В. Указанный факт свидетельствует о чрезвычайно высокой сорбционной способности (табл. 3) волокнистого анионита ФИБАН А-6 по отношению к соединениям урана, присутствующим в разбавленных модельных растворах.

Для регенерации ионитов и десорбции урана в данной серии исследований использовали раствор 0.5 М HNO_3 . Выбор данного элюента был обусловлен необходимостью десорбции с поверхности полиамфолита ФИБАН АК-22В не только соединений урана, но и катионов кальция и магния для восстановления первоначальной формы сорбента. Этот же десорбент использовали и при изучении десорбции

Таблица 4. Количественные характеристики десорбции урана(VI) и регенерации волокнистых ионитов ФИБАН. $C_0(U) = 2 \times 10^{-5}$ моль/дм³

$S_{\text{дес}}, \%$	$V_{\text{элюента}}, \text{к.о.}$	$C(U)$ в элюате $\times 10^5$, моль/дм ³	$C(U)$ в первой пробе элюата $\times 10^5$, моль/дм ³
ФИБАН АК-22В			
84	12.7	0.3	243.6
100	13.6	<п.о.	
ФИБАН А-6			
98	18.1	0.1	630.5
100	19.0	<п.о.	

соединений урана(VI) с поверхности анионита ФИБАН А-6 для возможности сопоставления полученных результатов. Возможность применения 0.01–1 М HNO₃ для десорбции карбонатных комплексов уранила показана в работах [15, 20, 34, 35, 46]. Используемая в данной работе концентрация раствора азотной кислоты для десорбции (0.5 М) была выбрана на основании результатов предварительных исследований, согласно которым это наименьшая концентрация, обеспечивающая максимальную степень десорбции урана при минимальном объеме элюента.

Установлено, что путем пропускания через насыщенные ураном волокнистые иониты ФИБАН раствора данного элюента возможно восстановить их начальную форму и десорбировать уран с их поверхности. По данным выходных кривых десорбции (рис. 7) видно, что основное количество урана переходит в элюат при пропускании 4 к.о. элюента через урановую форму анионита ФИБАН А-6 и 6 к.о. элюента через урановую форму полиамфолита ФИБАН АК-22В. Существенным является тот факт, что концентрация урана в указанных порциях элюата превышает первоначальную в среднем в 300 раз (ФИБАН А-6) и 120 раз (ФИБАН АК-22В). Для регенерации полиамфолита ФИБАН АК-22В, достаточной для проведения следующего сорбционного цикла, требуется 12.7–13.6 к.о. десорбирующего раствора, а для регенерации анионита ФИБАН А-6 – 18–19 к.о. (табл. 4).

Изучение возможности повторного использования регенерированных волокнистых ионитов ФИБАН показало (рис. 5, табл. 3), что регенерированная форма ионитов теряет свою сорбционную способность относительно соединений урана, присутствующих в модельных растворах. Так, для ФИБАН

АК-22В ДОЕ снижается в 5 раз, максимальная сорбция и время удерживания урана в фазе сорбента – примерно в 2 раза, время, необходимое для полного насыщения ураном данного сорбента – менее, чем на 20%. При использовании ФИБАН А-6 указанные показатели снижаются еще существенно (табл. 3). В то же время скорость сорбции для обоих ионитов изменяется незначительно. Снижение сорбционной способности регенерированных волокнистых ионитов относительно урана, присутствующего в модельных растворах со значительным избытком фоновых электролитов, по-видимому, может быть связана с частичным блокированием функциональных анионообменных групп ионитов не полностью разрушившимися при регенерации кальций(магний)-уранилкарбонатными комплексами. Для доказательства сделанного предположения необходимо проведение дополнительных исследований. Кроме того, очевидно, следует оптимизировать условия использования регенерированной формы волокнистых ионитов в динамических условиях (загрузка

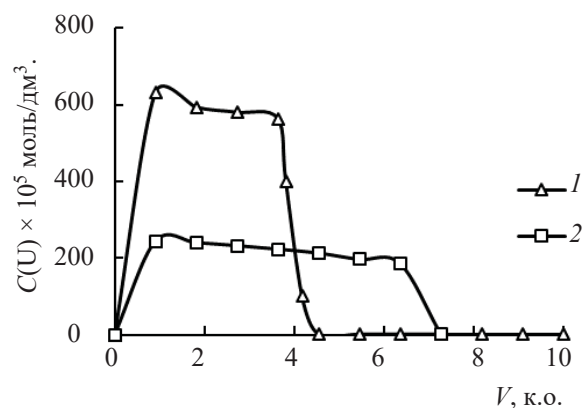


Рис. 7. Выходные кривые элюирования урана из фазы волокнистых ионитов ФИБАН АК-22В (1) и ФИБАН А-6 (2) после сорбции из модельных растворов. $C_0(U) = 2 \times 10^{-5}$ моль/дм³.

колонки, скорость пропускания модельного раствора через колонку и пр.).

Таким образом, для извлечения карбонатных комплексов уранила из разбавленных растворов, содержащих 2×10^{-5} и 20×10^{-5} моль/дм³ урана, в динамических условиях наиболее целесообразно использовать волокнистый анионит ФИБАН А-6, поскольку в этом случае достигаются наиболее высокие количественные показатели сорбции и десорбции урана, а регенерированный анионит можно использовать многократно.

Волокнистый анионит ФИБАН А-6 может быть рекомендован также для очистки 160 к.о. модельных растворов, содержащих 2×10^{-5} моль/дм³, с последующей регенерацией анионита и десорбцией урана, сопровождающейся образованием более концентрированных (по сравнению с исходными) растворов, которые могут быть использованы в дальнейшем для рекуперации соединений урана(VI).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Edwards C.R., Oliver A.J.* // JOM. 2000. Vol. 52, N 9. P. 12–20.
2. *Смирнов Ю.В., Ефимова З.И., Скороваров Д.И., Иванов Г.Ф.* Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья / Под ред. Д.И. Скороварова. М.: Атомиздат, 1979. 280 с.
3. *Тананаев И.Г.* Уран. М.: НИЯУ МИФИ, 2011. 92 с.
4. *Тураев Н.С., Жерин И.И.* Химия и технология урана. М.: ЦНИИАтоминформ, 2005. 407 с.
5. *Гузев В.В.* Основы технологии переработки ядерных сырьевых материалов. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. 196 с.
6. *Briner W.* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2010. Vol. 7. P. 303–313.
7. *Булдаков Л.А.* Радиоактивные вещества и человек. М.: Энергоатомиздат, 1990. 186 с.
8. *Акатов А., Коряковский Ю.* Краткая энциклопедия урана. СПб.: Петерфонд, 2013. 114 с.
9. *Guidelines for Drinking Water Quality. Recommendations.* Geneva, Switzerland: World Health Organization, 2011. 564 p.
10. *Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.2280-07* // режим доступа www.dioxin.ru/doc/gr
11. *Hakonson-Hayes A.C., Fresquez P., Whicker F.* // J. Environ. Radioact. 2002. Vol. 59. P. 29–40.
12. *Журавлев В.Ф.* Токсикология радиоактивных веществ. М.: Энергоатомиздат, 1990. 336 с.
13. *Bjorklund G., Semenova Yu., Pivina L. et al.* // Arch. Toxicol. 2020. Vol. 94, N 5. P. 1551–1560.
14. *Gapel G.* // Handbook of Elemental Speciation II. Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health / Eds R. Cornelis, H. Crews, J. Caruso, K.G. Heumann. Chichester, UK: Wiley, 2005. P. 509–563.
15. *Saleh A. S., Lee J.-Y., Jo Y., Yun J.-I.* // J. Environ. Radioact. 2018. Vol. 182. P. 63–69.
16. *Железнов В.В., Майоров В.Ю., Полякова Н.В. и др.* // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 530–534.
17. *Yaroshenko N.A., Perlova O.V., Sazonova V.F., Perlova N.A.* // Russ. J. Appl. Chem. 2012. Vol. 85, N 6. P. 849–855.
18. *Нуриев А.Н., Акперов Г.А., Мамедов Р.М. и др.* // Радиохимия. 1998. Т. 40, № 3. С. 256–258.
19. *Стрелко В.В., Милютин В.В., Псарева Т.С. и др.* // Пробл. безпеки атом. електростанцій і Чорнобиля. 2016. № 26. С. 96–102.
20. *Kapnisti M., Noli F., Misaelides P. et al.* // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 342. P. 184–195.
21. *Кулюхин С.А., Красавина Е.П., Грелина И.В., Мизина Л.В.* // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 6. С. 553–560.
22. *Пишико Г.Н., Косоруков А.А., Пузырная Л.Н., Гончарук В.В.* // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 3. С. 257–261.
23. *Кулюхин С.А., Горбачева М.П.* // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 5. С. 432–436.
24. *Katsoyiannis I.A.* // J. Hazard. Mater. 2007. Vol. 139, N 1. P. 31–37.
25. *Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А. и др.* // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 1. С. 71–74.
26. *Tran E.L., Teutsch N., Klein-BenDavid O., Weisbrod N.* // Sci. Total Environ. 2018. Vol. 643. P. 260–269.
27. *Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А. и др.* // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 3. С. 223–226.
28. *Yu H.W., Yang S.S., Ruan H.M. et al.* // Appl. Clay Sci. 2015. Vol. 111. P. 67–75.
29. *Jung H.B., Xu H., Roden E.E.* // Appl. Geochem. 2019. Vol. 102. P. 129–138.
30. *Hou W., Lei Z., Hu E. et al.* // Sci. Total Environ. 2020. P. 142716.

31. Папынов Е.К., Ткаченко И.А., Майоров В.Ю. и др. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 1. С. 27–34.
32. Singhal P., Vats B.G., Pulhani V. // J. Ind. Eng. Chem. 2020. Vol. 90. P. 17–35.
33. Пузырная Л.Н., Шунков В.С., Пишико Г.Н., Косоруков А.А. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 3. С. 245–249.
34. Некрасова Н.А., Кудрявцева С.П., Милютин В.В. и др. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 2. С. 154–155.
35. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В. и др. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 3. С. 313–322.
36. Zagorodnyaya A.N., Abisheva Z.S., Sharipova A.S. et al. // Hydrometallurgy. 2013. Vol. 131–132. P. 127–132.
37. Wen Z.Q., Huang K.H., Niu Y.Q. et al. // Colloids Surf. A. 2020. Vol. 585. P. 124021.
38. Ахунова А.А., Блохин А.А., Мурашкин Ю.В., Михайленко М.А. // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2014. № 23 (49). С. 13–15.
39. Рычков В.Н., Смирнов А.Л., Горцунова К.Р. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 1. С. 35–38.
40. Рагимли М.А., Нуриев А.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2013. Т. 15, № 4. С. 438–445.
41. Li Zh., Yu Zh., Wu Y. et al. // Chem. Eng. J. 2020. Vol. 390. P. 124648.
42. Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Алирзаева Э.Н. и др. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 175–179.
43. Gao Q., Hu J., Li R. et al. // Radiat. Phys. Chem. 2016. Vol. 122. P. 1–8.
44. Zaganjari E.J. Ion Exchange Resins in Uranium Hydrometallurgy. Paris: Books on Demand France, 2009. 200 p.
45. Shen L., Han X., Qiana J., Hua D. // RSC Adv. 2017. Vol. 7. P. 10791.
46. Bai J., Ma X., Gong C. et al. // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 320. P. 114443.
47. Perlova O., Dzyazko Y., Halutska I. et al. // Springer Proceedings in Physics / Eds. O. Fesenko, L. Yatsenko. Springer, 2018. Vol. 210. P. 3–15.
48. Dzyazko Yu., Kolomyets E., Borysenko Yu. et al. // Mater. Today: Proc. 2019. Vol. 6. P. 260–269.
49. Maltseva T.V., Kolomiets E.O., Dzyazko Yu.S., Scherbakov S. // Appl. Nanosci. 2019. Vol. 9. N 5. P. 997–1004.
50. Kosandrovich E.G., Soldatov V.S. // Ion Exchange Technology I: Theory and Materials / Eds. Inamuddin, M. Luqman. Dordrecht: Springer, 2012. P. 299–371.
51. Soldatov V.S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2008. Vol. 26. P. 457–513.
52. Шункевич А.А., Грачек В.И., Уголев И.И., Матвейчук С.В. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 6. С. 554–556.
53. Перлова О.В., Сазонова В.Ф., Перлова Н.А., Поликарпов А.П. // Вода: химия и экология. 2016. № 3. С. 53–59.
54. Sazonova V.F., Perlova O.V., Perlova N.A., Polikarpov A.P. // Colloid J. 2017. Vol. 79, N 2. P. 270–277.
55. Перлова О.В., Текменжи Е.И., Перлова Н.А., Поликарпов А.П. // Вопр. химии и хим. технологии. 2019. № 5. С. 104–111.
56. Перлова О.В., Текменжи К.И., Перлова Н.О., Поликарпов О.П. // Вісн. ОНУ. Хімія. 2019. Т. 24, № 3 (71). С. 75–89.
57. Саввин С.Б. Арсеназо III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М.: Атомиздат, 1966. 256 с.
58. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
59. ГОСТ 20255.2-89. Иониты. Методы определения динамической обменной емкости.
60. Пироженко К.Ю. Дис. ... к.т.н. М.: МИСиС, 2016. 131 с.
61. Коломиец Д.Н., Трошкина И.Д., Шереметьев М.Ф., Коноплева Л.В. // ЖПХ. 2005. Т. 78, № 5. С. 736–740.
62. Jude E., Fratilla N. // 10 Int. Mineral Processing Congr., London, 1973: Proc. London, 1974. P. 707–715.
63. Grenthe I. Chemical Thermodynamics of Uranium. Paris: OECD, 2003. 715 p.

СОРБЦИЯ ^{60}Co КОМПОЗИТНЫМ СОРБЕНТОМ ТЕРМОКСИД 35 В ПРИСУТСТВИИ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ

© 2021 г. Е. В. Поляков^{а, *}, Е. И. Денисов^б, И. В. Волков^а

^а Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91

^б Физико-технологический институт Уральского федерального университета,

620078, Екатеринбург, ул. Мира, д. 21

*e-mail: polyakov@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 14.09.2020, после доработки 30.11.2020, принята к публикации 03.12.2020

По данным статьи сорбции микроколичеств ионов Co(II) сорбентом Термоксид 35 (Т-35) в хлоридно-ацетатном растворе установлена зависимость коэффициента распределения кобальта (K_d) от pH, концентрации гуминовых кислот (НА) и температуры. В рамках представлений о поверхностном комплексобразовании проанализирована модель распределения комплексов Co^{2+} , CoAc^+ , CoCl^+ , Co(OH)^+ , Co(OH)_2^0 , Co(OH)_3^- между раствором и сорбентом. Найденные константы устойчивости комплексов Co(OH)^+ , Co(OH)_2^0 совпадают с термодинамическими величинами. В присутствии НА (10.0 мг/л) наилучшее совпадение модельной зависимости K_d -pH с данным эксперимента отвечает сорбции комплекса состава Co(OH)A^0 , A^- – анион гуминовых кислот. Сделан вывод о возможности использования Т-35 в качестве сорбента для удаления радионуклидов Co(II) из технологических и природных растворов при $\text{pH} > 7$.

Ключевые слова: Термоксид 35, Co(II) , гуминовые кислоты, статика, сорбция, поверхностное комплексобразование, моделирование.

DOI: 10.31857/S003383112106006X

Удаление радионуклидов кобальта из водных сред является одной из важных проблем обеспечения безопасности работы предприятий ядерно-топливного цикла в связи с высокой радиотоксичностью изотопов ^{60}Co и ^{58}Co [1]. Перспектива вывода из эксплуатации завершивших свой цикл энергоблоков АЭС предполагает создание эффективных технологий сорбционной дезактивации оборудования и материалов, в которых ведущую роль будут играть сорбенты коллективного действия, способные не только обеспечить удаление долгоживущих радионуклидов с загрязненных поверхностей демонтируемого оборудования, но и выполнять в дальнейшем роль химически и радиационно-стойкой инертной матрицы для захоронения радиоактивных отходов высокой и средней удельной активности [2, 3]. Имеются сложности концентрирования радионуклидов Co(II) , III) из растворов дезактивации, связанные с образованием ионно-коллоидного состояния при

образовании комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой [4]. Поэтому перспективные приемы дезактивации должны учитывать факторы физико-химического состояния ионов кобальта в перерабатываемых растворах технического или природного происхождения. В последнем случае требуется знать, как гуминовые вещества, повсеместно присутствующие в природных водах, могут влиять на состояние и реакционные способности ионов Co(II) [5–7]. К потенциально перспективным сорбентам коллективного действия можно отнести материалы на основе оксида циркония [3], например сорбенты марки Термоксид 3 (Т-3), Термоксид 35 (Т-35) [8, 9]. Композит Т-35 на основе ZrO_2 обладает сорбционной специфичностью к радионуклидам Cs благодаря присутствию смешанного цианоферрата никеля-калия, а оксид циркония характеризуется высокими коэффициентами распределения Eu(III) , U(IV,VI) , Np(IV,V) , Pb(II) , Co(II) ,

Ni(II) [9–16]. Гидратированный оксид циркония проявляет амфотерные свойства, и его применяют также для разделения анионов в колоночном варианте, для концентрирования и очистки органических перекисных соединений. Высокая селективность ZrO_2 к анионам некоторых металлов (например, Mo(VI), W(VI), Re(VII), Sb(V)) позволяет достигать хроматографического разделения анионов за одну стадию сорбции [17]. Отмечено, что положение точки нулевого заряда оксидов циркония в области pH ~ 7 способствует активному взаимодействию поверхности оксидов циркония с газовой атмосферой и хемосорбции углекислого газа, органических соединений, паров воды [17–19]. Одной из особенностей аморфных оксидов циркония, приготовленных коллоидно-химическими методами, является их активное взаимодействие с электромагнитным излучением УФ диапазона, которое влияет на сорбционные и структурно-морфологические характеристики окси-гидроксидных гелей ZrO_2 [20]. Химическое введение в состав твердой фазы оксида циркония второго компонента стабилизирует и существенно усиливает сорбционное сродство и селективность получаемых композитов по отношению к ионам U(VI) [16]. Органо-неорганические композиты на основе сочетания полисилоксанов с функциональными группами иминопропионовых кислот и оксидов алюминия, циркония, титана способны эффективно извлекать ионы Cu(II) из водных растворов в режиме смешанной диффузии [21]. Смешанный цианоферрат Ni-K в виде собственной фазы и в составе композитов на основе силикагеля и алюмосиликата проявляют селективность к ионам цезия и одновременно повышенное сродство к ионам кобальта в области начала гидролиза катиона [22, 23]. Сведений о влиянии гуминовых кислот (НА) на сорбцию Co(II) сорбентом Т-35 или его составляющими – ZrO_2 , $K_2NiFe(CN)_6$ – в литературе не найдено, но установлено образование гуматного комплекса кобальта [24]. Оценка его сорбционного сродства по отношению к Т-35 позволит выбрать условия применения этого сорбента для очистки технологических и природных растворов от радионуклидов Co(II). В настоящей работе нами исследованы сорбционные равновесия между ионами $^{60}Co(II)$ и сорбентом Т-35, проанализирована зависимость общего коэффициента распределения (K_d) набора ионно-молекулярных комплексов Co(II)

между раствором и сорбентом от pH, температуры и содержания гуминовых кислот в растворе на основе представлений о поверхностном комплексообразовании ионов Co(II) с ол-группами гидратированного сорбента Т-35. Полученные данные позволят установить возможность применения сорбента Т-35 для совместного выделения радионуклидов Cs, Co из природных и технологических растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Состав функциональных групп образцов Т-35 определяли методами колебательной спектроскопии и рентгенофазового анализа с целью подтверждения основных характеристик производителя. ИК спектры в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ регистрировали на ИК Фурье спектрометре Vertex 80 (Bruker) с помощью приставки НПВО (нарушенного полного внутреннего отражения) MVP-Pro (Harrick) (материал призмы – алмаз). Спектр КР образца в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}50\text{ см}^{-1}$ получен при комнатной температуре на рамановском дисперсионном спектрометре InVia Reflex RENISHAW ($\lambda = 532\text{ нм}$, $P = 10\text{ мВт}$). Полученные ИК спектры представлены в Дополнительных материалах к статье (рис. 1S). Элементный состав сорбента Т-35 и морфологию отдельных его частиц определяли методом растровой электронной микроскопии и локального элементного анализа на приборе JEOL JED-2300. Поскольку образцы Термоксида 35 сильно электризуются под действием электронного пучка, для получения качественных изображений на образцы напыляли тонкий слой металлического золота с использованием напылительной приставки к микроскопу. Режимы съемки, включая ускоряющее напряжение электронного пучка, подбирали таким образом, чтобы установить распределение как матричных элементов материала (Zr, O), так и элементов с меньшей концентрацией (Ni, Fe, N, C).

Рентгеновскую съемку выполняли на автодифрактометре STADI-P (STOE) в геометрии Брегга–Брентано с вторичным монохроматором в излучении CuK_α . Поликристаллический кремний использовали в качестве внешнего стандарта.

Удельную площадь поверхности материалов и распределение пор по размерам определяли по низкотемпературной адсорбции азота образцом Т-35

на установке Gemini VII 2390 V1.30t. Использовали образцы Т-35 со сроком хранения около 2.5 лет. Перед измерениями удельной площади поверхности образец в пробирке помещали в устройство предварительной дегазации Micromeritics VacPrep 061, где откачивали воздух в пробирке до остаточного давления 0.4 мбар. Затем проводили пошаговый нагрев образца до 150°C и выдерживали в течение 2800 мин при постоянной температуре. В конце термической обработки давление в пробирке снизилось до 0.1–0.15 мбар.

Статику сорбции ионов Co(II) сорбентом Т-35 исследовали с использованием радиоактивного индикатора $^{60}\text{CoCl}_2$ с концентрацией носителя 2×10^{-7} моль/л. Для фиксации химического состава использовали раствор 0.5 моль/л NaCl в ацетатном буфере с общей концентрацией ацетат-ионов ($\text{HAc} + \text{NaAc}$) 0.28 моль/л с ионной силой 0.78 моль/л. Концентрацию гуминовых кислот устанавливали на уровне 10 мг/л (6.6×10^{-5} моль/л) разбавлением в исследуемом растворе аликвоты природной воды, содержавшей преимущественно гуминовые кислоты с концентрацией 0.99 г/л.

Равновесное значение степени сорбции S определяли измерением скоростей счета исходных ($I_{\text{исх}}$) и равновесных проб ($I_{\text{равн}}$) через неделю контакта фаз на γ -спектрометре МКС-АТ1315 фирмы «Атомтех» со сцинтилляционным детектором NaI(Tl) 62×62 мм в свинцовой защите в сосуде «Дента»:

$$S = \left(1 - \frac{I_{\text{равн}}}{I_{\text{исх}}}\right). \quad (1)$$

Скорости счета определяли в области фотопиков радионуклида ^{60}Co в диапазоне 1150–1500 кэВ. Коэффициент распределения кобальта K_d определяли по формуле

$$K_d = \left(\frac{S}{1-S}\right) / [m], \quad (2)$$

где S – равновесная сорбция, $[m]$ – отношение массы сорбента (г) к объёму раствора (мл).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ИК спектрах исследованных образцов Т-35 присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний молекул воды $\nu(\text{H}_2\text{O})$, $\delta(\text{H}_2\text{O})$. Присутствие цианоферрата никеля проявляется в ИК

спектрах в виде интенсивной узкой полосы поглощения $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ при 2088 см^{-1} . Полосы при 2099 и 2137 см^{-1} соответствуют симметричным валентным колебаниям $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, при 580 см^{-1} – колебаниям $\delta(\text{FeC})$ цианидного комплекса $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ [1]. В спектрах КР Т-35 присутствует также линия при 245 см^{-1} основной фазы ZrO_2 тетрагональной модификации и симметричное валентное колебание $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, а также слабые полосы, отвечающие нормальным колебаниям ν_1, ν_3, ν_4 аниона CO_3^{2-} [25] вследствие контакта с воздухом [13]. Согласно данным растровой электронной микроскопии и локального элементного анализа, полученным на приборе JEOL JED-2300, сферические частицы сорбента имеют гладкую наружную поверхность. Ее микро рельеф представляет собой чередование округлых впадин и холмов микронного размера. Спектр возбужденного характеристического рентгеновского излучения поверхности образца показывает присутствие атомов Zr, O, Fe, Ni, K, а также следов Na и C. Распределение этих элементов по поверхностному слою образца частиц Т-35 показывает, что основным матричным элементом является цирконий в виде оксида ZrO_2 (тетрагональной модификации). Локальное распределение атомов цианоферрата Ni-K в масштабе размеров отдельной гранулы сорбента характерно для микрочастиц размер 1–5 мкм, равномерно распределенных по всему объёму гранулы. Более подробно морфологические особенности частиц сорбента описаны в Дополнительных материалах.

Согласно данным рентгенофазового анализа, образец Т-35 представляет собой фазовую смесь смешанного цианоферрата $\text{K}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$, пространственная группа $F-43m$, размер области когерентного рассеяния 8.5 нм, и слабо окристаллизованного ZrO_2 предположительно пространственной группы $P4_2/n, P2_1/m, P2/c$ (рис. 2S, 3S Дополнительных материалов). Эти данные согласуются с результатами, полученные методами колебательной спектроскопии и электронной микроскопии.

По данным низкотемпературной адсорбции азота образцом Т-35 (см. Дополнительные материалы), общая удельная площадь поверхности частиц сорбента составляет $188.5 \text{ м}^2/\text{г}$ (по методу БЭТ), полный объём пространства пор с размером менее 462 \AA $0.106 \text{ см}^3/\text{г}$, средний размер пор по адсорбции

24.0, по десорбции 28.7 Å. Т-35 в основном является микропористым и переходно-пористым сорбентом

Совокупность физико-химических методов анализа показывает присутствие основных составляющих композита Т-35 – матрицы гидратированного ZrO_2 тетрагональной модификации и частиц фазы $K_2NiFe(CN)_6$.

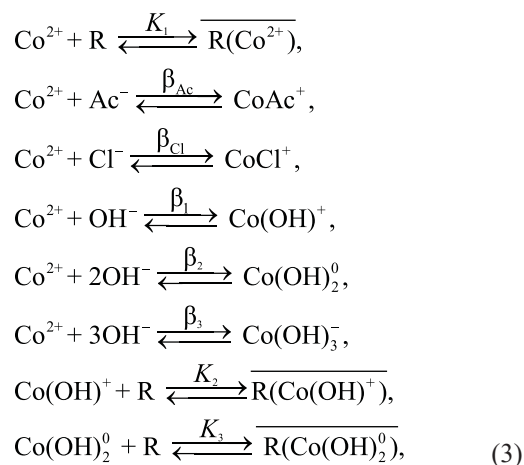
Гуминовые кислоты имели природное происхождение из района г. Салехарда [26]. Согласно данным химического анализа, более 98 мас% органического углерода этой природной воды представлено гуминовыми кислотами [3, 26] (Дополнительные материалы). Во всех экспериментах масса (m) сорбента в системе соответствовала отношению объема раствор (v) к массе сорбента $v/m = 100$ мл/г; размер гранул сорбента 0.4–1.0 мм, емкость по ионам Cs(I) 0.4 ммоль/г. Статическая емкость композита по протонам оксида циркония – 4.4 ммоль/г [9] – отвечала максимальному соотношению ионов кобальта и протонных ол-групп, 5×10^{-6} моль/моль (сорбционная область Генри). Температуру во всех экспериментах поддерживали с помощью жидкостного термостата.

Состав исследуемого раствора, не содержащего гуминовой кислоты, включал аква-ион и комплексные соединения Co(II), области преобладания которых в зависимости от pH показаны на рис. 1. Для построения диаграммы использованы константы устойчивости гидроксо-, ацетатных и хлоридных комплексов ионов для 23°C: $Co(OH)^+ \lg\beta_1 = 4.35$, $Co(OH)_2^0 \lg\beta_2 = 8.40$, $Co(OH)_3^- \lg\beta_3 = 9.70$ [27]; $CoAc^+ \lg\beta_{Ac} = 1.46$ [2]; $CoCl^+ \lg\beta_{Cl} = 2.27$ [28]. Рисунок 1 показывает, что в исследуемой области pH основными являются катионы $CoAc^+$, Co^{2+} , $CoCl^+$ при $pH < 9.5$ и гидроксо-комплексы $Co(OH)^+$, $Co(OH)_2^0$, $Co(OH)_3^-$ при $pH > 9.5$. Выбор в качестве среды раствора сорбата хлоридно-ацетатного буфера определялся тем, что сорбционные равновесия с участием сорбента Термоксид 35 сопровождаются изменением pH раствора, в особенности в области точки нулевого заряда оксида циркония (матрицы). Использованный нами раствор электролитического фона представлял собой буферный раствор, стабилизирувавший pH в процессе сорбционного эксперимента. Сорбционное сродство протонных групп поверхности гидратированного оксида циркония к катионам Co(II) имеет иной характер в сравнении с цианоферратом никеля-калия (рис. 5 Дополни-

тельных материалов) [13, 23, 29–33]. Фазы оксида циркония и цианоферрата никеля-калия слабо сорбируют аква-ионы Co^{2+} и $CoCl^+$ [15]. С учетом этого обсуждаемая ниже модель равновесной сорбции рассматривает взаимодействие сорбата с протонными группами основной фазы оксида циркония по механизму поверхностного комплексообразования [13, 32]. Ведущую роль этого механизма косвенно подтверждает величина энтальпии сорбции (-21 ± 11 кДж/моль), найденная из зависимости коэффициента распределения от температуры для области pH 7.0–7.7 (рис. 6 Дополнительных материалов). По порядку величины она существенно превосходит тепловые эффекты, характерные для ионообменной сорбции катионов органическими ионитами [34].

На рис. 2 приведены для сравнения экспериментальные зависимости сорбции Co(II) в координатах $\lg K_d$ pH для раствора состава NaCl–NaAc/HAc (I) и NaCl–NaAc/HAc–HA, где HA – символ протонированных гуминовых кислот. Отдельными экспериментами установлено, что воспроизводимость величины $\lg K_d$ в исследованных условиях характеризуется средней абсолютной погрешностью 0.50–0.60 логарифмических единиц (лог.ед).

Полученную зависимость в системе (I) анализировали на основе модели поверхностного комплексообразования с учетом следующих гомогенных и гетерогенных реакций (3):



где R – символ функциональной протон-содержащей группы, черта означает принадлежность к поверхности сорбента, ZrO_2 . В системе уравнений (3) константы устойчивости β_{Ac} , β_{Cl} , β_{1-3} определены выше. Символы K_1 – K_3 представляют собой гетерогенные константы поверхностного комплек-

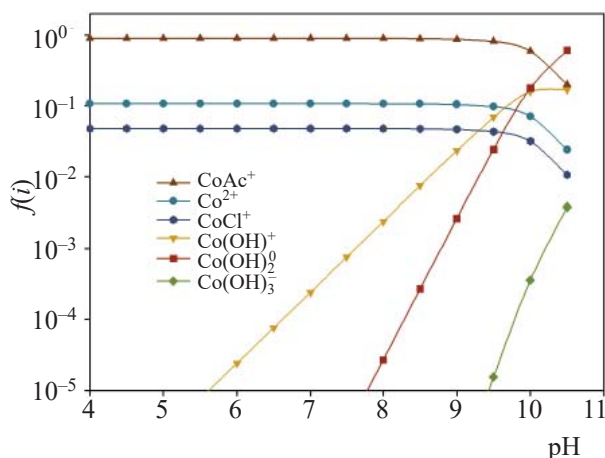


Рис. 1. Долевой состав, $f(i)$, ионов Co(II) в водно-хлоридно-ацетатном растворе с ионной силой (моль/л) 0.78 (ацетат-ионы 0.28, хлорид-ионы 0.50), по результатам расчета, 22°C

сообразования ол-групп гидратированной поверхности оксида с положительно-заряженными и нейтральными частицами Co^{2+} , $\text{Co}(\text{OH})^+$, $\text{Co}(\text{OH})_2^0$, а произведения их концентраций с концентрацией $[\text{R}]$ поверхностных функциональных групп (OH_2^+ –OH) композита Т-35 дают сортовые коэффициенты распределения K_{di} [5, 31, 32, 35]. Соответствующая равновесиям (3) зависимость сорбции для полного коэффициента распределения ионов кобальта K_d имеет вид

$$K_d = \frac{K_{11} + K_{12}[\text{OH}^-] + K_{13}[\text{OH}^-]^2}{1 + \beta_A c[\text{Ac}^-] + \beta_C l[\text{Cl}^-] + \beta_1[\text{OH}^-] + \beta_2[\text{OH}^-]^2 + \beta_3[\text{OH}^-]^3} = K_{d1}f(1) + K_{d2}f(2) + K_{d3}f(3),$$

$$K_{11} = K_1[\text{R}] = K_{d1}, K_{12} = K_2[\text{R}]\beta_1 = K_{d2}\beta_1, K_{13} = K_3[\text{R}]\beta_2 = K_{d3}\beta_1. \quad (4)$$

Здесь $f(1, 2, 3)$ – равновесная мольная доля частиц, принятых в модели в качестве сорбирующихся: Co^{2+} , $\text{Co}(\text{OH})^+$, $\text{Co}(\text{OH})_2^0$.

Эксперименты вели в области рН нулевого заряда ZrO_2 (рН ~7 [13]). Поэтому изменение поверхностного заряда композита в модели не учитывали, ограничив исследование областью рН, в которой представлены катионы Co^{2+} , CoAc^+ , CoCl^+ и гидроксо-комплексы $\text{Co}(\text{OH})^+$, $\text{Co}(\text{OH})_2^0$. Анализ экспериментальных данных K_d (эксперимент)–рН по модели (4) с помощью программы аппроксимации (TableCurve) позволил вычислить численные значения всех коэф-

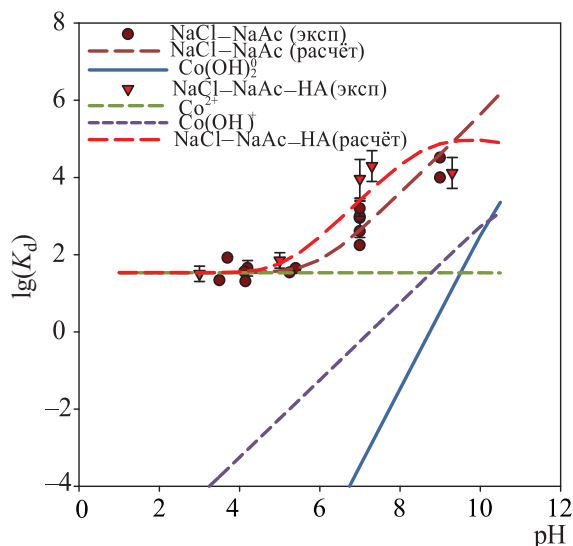


Рис. 2. Экспериментальные зависимости сорбции Co(II) Термоксидом 35 в исследуемом растворе от рН. K_d (модель) – зависимость, полученная в результате моделирования по уравнению (4) с учетом равновесий (3), (6). Цветные точки – зависимость сорбции Co(II) от рН в растворе в присутствии гуминовых кислот. 20°C.

фициентов в системе равновесий (3), а найденные величины констант гидролиза $\lg\beta_{1,2}$ сопоставить с табулированными значениями для нулевой ионной силы: $\lg K_{11} = \lg K_{d1} = 1.50$; $\lg K_{12} = 9.70$; $\lg K_{d2} = 5.30$; $\lg K_{13} = 10.70$; $\lg K_{d3} = 2.20$; $\lg\beta_1 = 4.40$ (табулированное значение 4.35 [27]); $\lg\beta_2 = 8.50$ (табулированное значение 8.40 [27]).

Согласие расчетных и табличных данных является, на наш взгляд, подтверждением адекватности рассмотренной модели и позволяет считать кор-

ректным выбор ионно-молекулярного состава частиц, отвечающего за равновесную сорбцию ионов кобальта гидратированной поверхностью оксидной матрицы сорбента Т-35. В равновесной системе, состоящей из трех ($i = 1-3$) долей (f_i) сорбирующихся частиц кобальта, Co^{2+} , $\text{Co}(\text{OH})^+$, $\text{Co}(\text{OH})_2^0$, выполняется соотношение

$$K_d = \sum_i K_{di} f_i \quad (5)$$

между полным коэффициентом распределения K_d и сортовыми коэффициентами распределения K_{di} каждого типа частиц (i), следующее из выражения

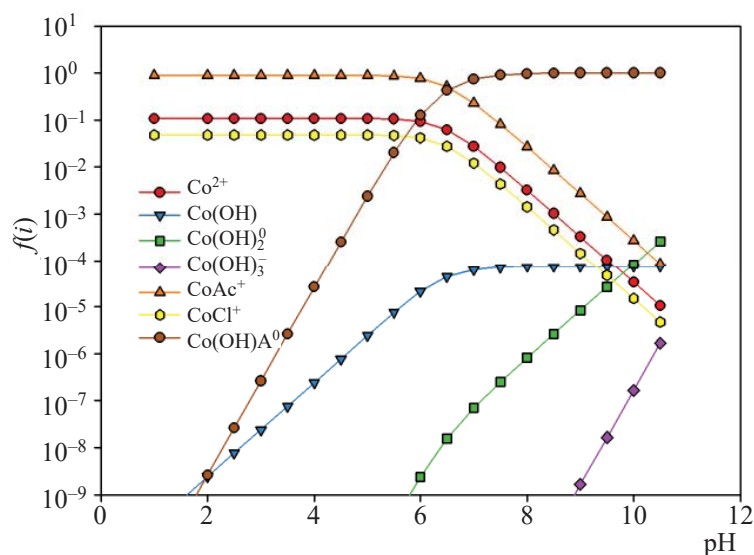
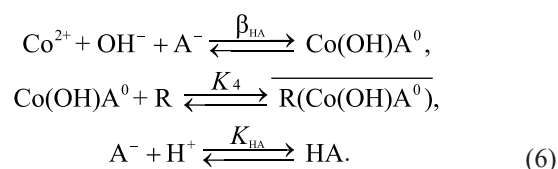


Рис. 3. Поля преобладания ионно-молекулярных частиц Co(II) в растворе (II) по данным табл. 1, 2 для 20–23°C.

(4) [31]. На рис. 2 приведены вычисленные зависимости, характеризующие вклад отдельных сорбируемых частиц кобальта в полный коэффициент распределения по (3), (4) (см. данные выше). Видно, что в области $\text{pH} < 6$ сорбция определяется катионами Co^{2+} и присутствием CoAc^+ и отчасти CoCl^+ . В диапазоне pH 6–8 наибольший вклад в сорбцию ионов кобальта вносят катионы Co(OH)^+ и в меньшей степени Co(OH)_2^0 . Отметим, что буферный раствор влияет на химический состав сорбата вплоть до pH 9, но в присутствии сорбента Т-35 это влияние уменьшается и ограничивается диапазоном pH менее 5, поскольку основными сорбируемыми комплексами в присутствии Т-35 становятся гидрокомплексы Co(II).

Как видно из рис. 3, присутствие миллиграммовых количеств гуминовых кислот в исследуемом растворе изменяет характер зависимости коэффициентом распределения K_d от pH . Для согласования наблюдаемых изменений в ходе зависимости $K_d(\text{pH})$ достаточно ввести в модель (3), (4) следующие дополнительные равновесия:



Уравнения (6) предполагают термодинамическую возможность образования ионами Co(II) в растворе гуминовой кислоты с концентрацией 6.6×10^{-5} моль/л смешанного молекулярного комплекса состава Co(OH)A^0 . Его сорбция Т-35 описывается гетерогенной константой поверхностного комплексообразования K_4 . В системе уравнений (6) также учтено изменение концентрации анионов гуминовой кислоты в результате их протонирования при $\text{pH} < 6$ с условной константой протонирования K_{HA} [30]. Ниже приведены МНК-оценки коэффициентов модели (3), (4), (6) для системы раствор (II)–Т-35: $\lg K_{14} = 12.70$, $\lg K_{d4} = 4.20$, $-\lg K_{\text{HA}} = 6.40$ (по данным работы [36], 6.6 ± 0.8), $\lg \beta_{\text{HA}} = 8.50$.

Оценку коэффициентов K_{14} , K_{d4} , K_{HA} и β_{HA} по модели (3), (4), (6) выполняли, используя значения ранее найденных и приведенных в табл. 1 параметров. Их относительная погрешность с учетом накопления погрешности косвенных измерений не превы-

Таблица 1. Оценки коэффициентов уравнений (3), (4) для системы «раствор (I) – Т-35», полученные методом наименьших квадратов (МНК-оценки).

Величина	K_{11}/K_{d1}	K_{12}/K_{d2}	K_{13}/K_{d3}	β_1	β_2
$\lg(\text{величина})$	1.50/1.50	9.70/5.30	10.70/2.20	4.40	8.50
\lg [27]	–	–	–	4.35	8.40

Таблица 2. МНК-оценки коэффициентов модели (6, 3, 4) для системы «раствор (II) – Т-35».

Величина	K_{14}/K_{d4}	K_{HA}	β_{HA}
lg(величина)	12.70/4.20	6.40	8.50
$-\lg(K_{\text{HA}})$, [36]	–	6.6 ± 0.80	–

шала 0.45–0.55. Из сопоставления данных, полученных без учета и с учетом уравнений (6), следует, что найденная величина константы устойчивости гипотетического смешанно-лигандного гуматного комплекса $\text{Co}(\text{OH})\text{A}^0$ примерно на 2 лог.ед. больше константы устойчивости первого гидроксокомплекса (β_1), а сорбционное сродство (K_{d4}) комплекса $\text{Co}(\text{OH})\text{A}^0$ к Т-35 ниже, чем комплекса $\text{Co}(\text{OH})^+$. Диаграмма преобладания ионно-молекулярных форм $\text{Co}(\text{II})$ в растворе (II) в зависимости от рН (рис. 3) показывает, что в присутствии 10 мг/л природной НА комплекс $\text{Co}(\text{OH})\text{A}^0$ преобладает при $\text{pH} > 6-7$, где перестает сказываться протонирование НА.

В целом совокупность данных по равновесной сорбции микроколичеств ионов $\text{Co}(\text{II})$ в хлоридно-ацетатном растворе сорбентом в зависимости от рН показывает, что Термоксид Т-35 проявляет высокое сорбционное сродство не только к ионам цезия, но и к гидролизующимся катионам $\text{Co}(\text{II})$ в той области рН, где основной вклад в формы состояние ионов вносят комплексы $\text{Co}(\text{OH})^+$ и $\text{Co}(\text{OH})_2^0$. В присутствии анионов гуминовой кислоты преобладающей частицей при рН более 6.5 становится гуматный комплекс $\text{Co}(\text{OH})\text{A}^0$. Его коэффициент распределения близок к коэффициентам распределения комплексов $\text{Co}(\text{OH})^+$ и $\text{Co}(\text{OH})_2^0$. Из полученных данных следует, что сорбент Т-35 может быть применен для совместной сорбции микроколичеств ионов цезия и $\text{Co}(\text{II})$ из технологических растворов с $\text{pH} > 7$ и природной воды в присутствии гуминовых кислот.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны А.Ю. Чуфарову за проведение рентгенофазового анализа образцов Т-35, И.В. Баклановой за исследования сорбента методами ИК и КР спектроскопии, А.А. Маркову за исследование пористости Т-35.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена по планам фундаментальных исследования ИХТТ УрО РАН при частичной поддержке проекта РФФИ (проект 18-03-00051).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы для этой статьи доступны по doi 10.31857/S003383112106006X для авторизованных пользователей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nakamoto K.* Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: Wiley-Interscience, 1986. 4th ed. 600 p.
2. *Kotrly S., Sucha L.* Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry. Chichester: Wiley, 1985. 252 p.
3. *Polyakov E.V., Volkov I.V., Khelbnikov N.A.* // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 2. P. 161.
4. *Плетнёв Р.Н., Золотухина Л.В., Губанов В.А.* ЯМР в соединениях переменного состава. М.: Наука, 1983. 167 с.
5. АО ПНФ «Термоксид». <http://термоксид.рф/catalog/dezaktivaciya-tehnologicheskikh-vod-aes-i-drugih-predpriyatii-atomnoi-otrasli/> [дата посещения: 24.04.2020].
6. *Ali M.M.S., Sami M., El Sayed A.A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 324. P. 189.
7. *Lomenech C., Drot R., Simoni E.* // Radiochim. Acta. 2003. Vol. 91. P. 453.
8. *Шарыгин Л.М., Пышкин В.П., Боровкова О.Л., Кузнецова А.П., Гераськина Е.А.* // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 1. С. 39.
9. *Eibl M., Virtanen S., Pischel F., Bok F., Lönnrot S., Shawd S., Huittinen N.* // Appl. Surf. Sci. 2019. Vol. 487. P. 1316.
10. *Vimalnath K.V., Priyalata S., Chakraborty S., Ram R., Chakravarty R., Dash A.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. Vol. 302. P. 1245.

11. Бойчинова Е.С., Бондаренко Т.С., Абовская Н.В., Колосова М.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10, № 2. С. 314.
12. Авдин В.В., Сухарев Ю.И., Мосунова Т.В., Егоров Ю.В. // Изв. Челябинского науч. центра. Химия и биоэкология. 2004. Т. 24, № 3. С. 91.
13. Железнов В.В., Майоров В.Ю., Полякова Н.В., Силантьев В.Е., Сокольницкая Т.А., Сушков Ю.В., Войт Е.И. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 530.
14. Kosmulski M. // J. Colloid Interface Sci. 2002. Vol. 253. P. 77.
15. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Вишневков А.А., Ятлук Ю.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6, № 6. С. 1001.
16. Шарыгин Л.М. Термостойкие неорганические сорбенты. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2012. 304 с.
17. Головин Ю.И., Кузнецов Д.Г., Васюков В.М., Шуклинов А.В., Коренков В.В., Григорьев И.П., Столяров А.А. // Вестн. ТГУ. 2013. Т. 18, № 6. С. 3150.
18. Коршунов И.А., Чернооруков Н.Г., Прокофьева Т.В. // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 1. С. 5.
19. Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Корякова О.В., Петров Л.А. // ЖНХ. 2015. Т. 60, № 9. С. 1166.
20. Voronina A.V., Nogovitsyna E.V. // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 1. P. 79.
21. Ремез В.П., Иошин А. А. Таишыков О.Л., Щеклеин С.Е. // Тез. докл. Молодежного научного семинара «Реакторы на быстрых нейтронах и соответствующие топливные циклы». Екатеринбург: УрФУ, 2017. С. 36.
22. Поляков Е.В. Реакции ионно-коллоидных форм микрокомпонентов и радионуклидов в водных растворах. Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 2003. 279 с.
23. Migdisov Art.A., Zezin D., Williams-Jones A.E. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2011. Vol. 75. N 14. P. 4065.
24. Печенюк С.И. // Вестн. ЮУрГУ. Сер. Химия. 2013. Т. 5, № 2. С. 26.
25. Tewari P.D. // Proc. Symp. on Adsorption from Aqueous Solutions. Houston, Texas: Plenum, 1981.
26. Volkov I.V., Polyakov E.V. // Radiochemistry. 2020. Vol. 62. P. 141.
27. Николаев А.Н. Оценка возможности дезактивации бетона от ^{137}Cs и ^{60}Co реагентным выщелачиванием: дис. ... к.т.н. М.: Радон, 2011. С. 44.
28. Islam Md.A., Morton D.W., Johnson B.B., Pramanik B.K., Angove M.J. // Environ. Nanotechnol., Monitor. Manag. 2018. Vol. 10. P. 435.
29. Zong Zh., Guo P., He Ch., Zhao Y., Liu Sh., Wang H., Pan H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 293. P. 289.
30. Volkov I.V., Polyakov E.V., Denisov E.I., Ioshin A.A. // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, N 1. P. 70.
31. Егоров Ю.В. Статика сорбции микрокомпонентов оксигидратами. М.: Атомиздат, 1975. 197 с.
32. James R.O., Parks G.A. Characterization of aqueous colloids by their electrical double-layer and intrinsic surface chemical properties // Surface and Colloid Science / Ed. E. Matijevi. New York: Plenum, 1982. P. 119.
33. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
34. Корчагин Ю.П. Исследование и применение селективных неорганических сорбентов для совершенствования систем переработки жидких радиоактивных отходов: дис. ... к.т.н. М.: ВНИИ АЭС, 1999. 143 с.
35. Вольхин В.В. // Изв. АН СССРю Неорган. материалы. 1979. Т. 15, № 6. С. 1084.
36. Dinu M.I. // E3S Web of Conf. 2013. Vol. 1. # 32011. P. 1–4.

СОРБЦИОННЫЙ СПОСОБ ОЧИСТКИ ПРЕПАРАТОВ ^{90}Y И РАЗДЕЛЕНИЯ ПАРЫ ^{90}Sr – ^{90}Y

© 2021 г. В. В. Милютин*, Н. А. Некрасова, Г. В. Костикова

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

Поступила в редакцию 04.11.2020, после доработки 11.01.2021, принята к публикации 14.01.2021

Показана возможность глубокой очистки резкстракта ^{90}Y , полученного после экстракционного разделения пары ^{90}Sr – ^{90}Y с помощью Д2ЭГФК, от химических примесей (Cr, Mn, Ni, Pb, Fe, Zr) с использованием ТОДГА-содержащего сорбента AXIONIT MND 40T. Также разработан двухстадийный процесс сорбционного разделения пары ^{90}Sr – ^{90}Y без использования метода экстракции. На первой стадии проводят разделение пары ^{90}Sr – ^{90}Y с использованием фосфорнокислого катионита Purolite D5041, а на второй – глубокую очистку ^{90}Y на сорбенте AXIONIT MND 40T. Полученный в результате препарат ^{90}Y по радиохимической чистоте соответствует требованиям к радиофармпрепаратам.

Ключевые слова: сорбция, разделение, стронций, иттрий, радиофармпрепарат.

DOI: 10.31857/S0033831121060071

ВВЕДЕНИЕ

Радионуклид ^{90}Y – один из первых радиоактивных изотопов, который был использован для радиотерапии. Хотя в настоящее время более чем 30 радионуклидов используется для этой цели, интерес к ^{90}Y по-прежнему сохраняется. Это обусловлено его удобными ядерно-физическими свойствами: период полураспада 64.2 ч и максимальная β -энергия 2.27 МэВ. ^{90}Y используется для различных терапевтических целей, включая радиоиммунохимию с мечеными антителами, лечение опухолей печени и ревматоидного артрита [1].

^{90}Y образуется в процессе распада долгоживущего радиоизотопа ^{90}Sr , который является продуктом деления урана. Одним из важных требований для безопасного клинического использования ^{90}Y является глубокая очистка от ^{90}Sr , который имеет высокое сродство к костным тканям и может вызывать поражение костного мозга. Регламентируемое содержание ^{90}Sr в препарате ^{90}Y , используемом в ядерной медицине для терапевтических процедур, не должно превышать 2×10^{-6} Ки/Ки ^{90}Y . Кроме того, существуют жесткие требования к содержанию тяжелых

металлов, содержание которых в препарате ^{90}Y суммарно не должно превышать 10 мкг на 1 Ки ^{90}Y [2, 3].

С целью получения конечного продукта с требуемой чистотой проводят многостадийную очистку препарата ^{90}Y от химических и радиохимических примесей, в основном методами жидкостной экстракции и ионного обмена [1]. Каждый из этих методов имеет свои ограничения и недостатки. Так, ионообменные методы получения ^{90}Y достаточно просты в исполнении, однако большая длительность сорбционных процессов (18–20 ч) приводит к значительным потерям готового продукта вследствие его распада. На практике часто используют изотопные генераторы, действие которых основано на сорбционном разделении пары ^{90}Sr – ^{90}Y на сульфокатионите, например, Dowex 50W×8. При этом выход ^{90}Y составляет 90–98%, но постепенно возрастает примесь ^{90}Sr вследствие радиационного разрушения смолы. Помимо этого, требуются дополнительные операции химической обработки элюатов для перевода ^{90}Y в форму, пригодную для дальнейшего использования (раствор 0.01 моль/дм³ HCl).

Метод жидкостной экстракции с использованием ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в настоящее время считается наиболее эффективным

Таблица 1. Составы исходного реэкстракта и очищенного раствора (десорбата)

Раствор	Концентрация в растворе, мг/дм ³										
	Sr	Y	Al	P	Ca	Cr(III)	Mn(II)	Fe(III)	Ni	Zr	Pb
Исходный (5 моль/дм ³ HNO ₃)	14	0.14	24	3.5	21	27	26	97	27	0.4	24
Очищенный (0.01 моль/дм ³ HCl)	0.12	0.15	8.9	0.9	5.8	0.1	0.09	1.8	0.15	0.01	0.1
Коэффициент очистки	117	–	2.7	3.9	3.6	270	289	54	180	40	240

методом разделения равновесной смеси ⁹⁰Y–⁹⁰Sr. Экстракция протекает достаточно быстро – общая длительность процесса выделения ⁹⁰Y составляет 30–60 мин, выход целевого продукта более 95%, содержание ⁹⁰Sr в готовом продукте менее 10^{–6}%. Однако полученный препарат ⁹⁰Y содержит, кроме остаточных количеств ⁹⁰Sr, примеси продуктов коррозии (Fe, Ni, Cr, Pb и др.) и радиолита экстрагента, что приводит к необходимости проведения дополнительной очистки реэкстракта ⁹⁰Y.

В работах [4, 5] описаны экстракционно-хроматографические способы выделения и очистки ⁹⁰Y, сочетающие в себе преимущества сорбционных и экстракционных процессов. Методы основаны на пропускании раствора, содержащего пару ⁹⁰Sr–⁹⁰Y, через колонки с твердым экстрагентом (твэксом) на основе экстрагента Д2ЭГФК.

Кроме фосфорорганических соединений в качестве активной составляющей в составе твэксом могут быть использованы экстрагенты на основе диаминов дигликолевой кислоты, в частности тетраоктилдигликольамид (ТОДГА, TODGA). Сорбент марки DGA Resin на основе стиролдивинилбензольного сополимера и ТОДГА выпускается компанией Triskem International (Франция) и используется для выделения и разделения радиоактивных РЗЭ и ТПЭ в радиоаналитических целях [6]. Сведений об использовании ТОДГА-содержащих сорбентов для получения высокочистого ⁹⁰Y не имеется.

Характер сорбции РЗЭ (на примере сорбции ¹⁵²Eu) на твэкс-ТОДГА был ранее рассмотрен в работах [7, 8]. В связи с тем, что иттрий является химическим аналогом РЗЭ, можно предположить, что закономерности сорбции европия и иттрия на исследованных сорбентах будут аналогичны.

В данной работе исследована возможность глубокой очистки реэкстракта ⁹⁰Y после экстракционного разделения пары ⁹⁰Sr–⁹⁰Y Д2ЭГФК с использованием ТОДГА-содержащего твэкса российского производства марки AXIONIT MND 40T, а также

изучены условия сорбционного разделения пары ⁹⁰Sr–⁹⁰Y с использованием фосфорнокислого катионита и сорбента AXIONIT MND 40T.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбционная очистка реэкстракта ⁹⁰Y. При экстракционном разделения пары ⁹⁰Sr–⁹⁰Y с использованием Д2ЭГФК получают реэкстракт ⁹⁰Y, содержащий 5 моль/дм³ азотной кислоты, следовые количества ⁹⁰Sr и химические примеси, в основном продукты коррозии конструкционных материалов. Состав модельного раствора, имитирующего реэкстракт ⁹⁰Y, приведен в табл. 1.

Эксперименты проводили в динамических условиях с использованием ТОДГА-содержащего твэкса марки AXIONIT MND 40T производства АО «Аксион – редкие и драгоценные металлы», Россия. Носитель – сополимер стирола с дивинилбензолом. Содержание ТОДГА в сорбенте – 40 мас%, размер гранул 0.315–0.50 мм. Для очистки исходный раствор пропускали через пластиковую колонку, заполненную сорбентом AXIONIT MND 40T, объем сорбента в колонке – 4 см³. Перед проведением экспериментов сорбент обрабатывали в колонке раствором азотной кислоты с концентрацией 5 моль/дм³ в течение 2 ч. На стадии сорбции через колонку пропускали исходный раствор со скоростью 6.0 колоночных объемов (к.о.)/ч. Фильтрат на выходе из колонки собирали и анализировали на содержание химических примесей.

После окончания сорбции через колонку пропускали раствор 3 моль/дм³ HCl со скоростью 3.0 к.о./ч для удаления остатков исходного раствора. Десорбцию ⁹⁰Y проводили 0.01 моль/дм³ HCl. Скорость пропускания – 3.0 к.о./ч, объем раствора – 6 к.о. Подачу растворов при предварительной обработке и на всех стадиях процесса осуществляли при помощи перистальтического насоса в направлении

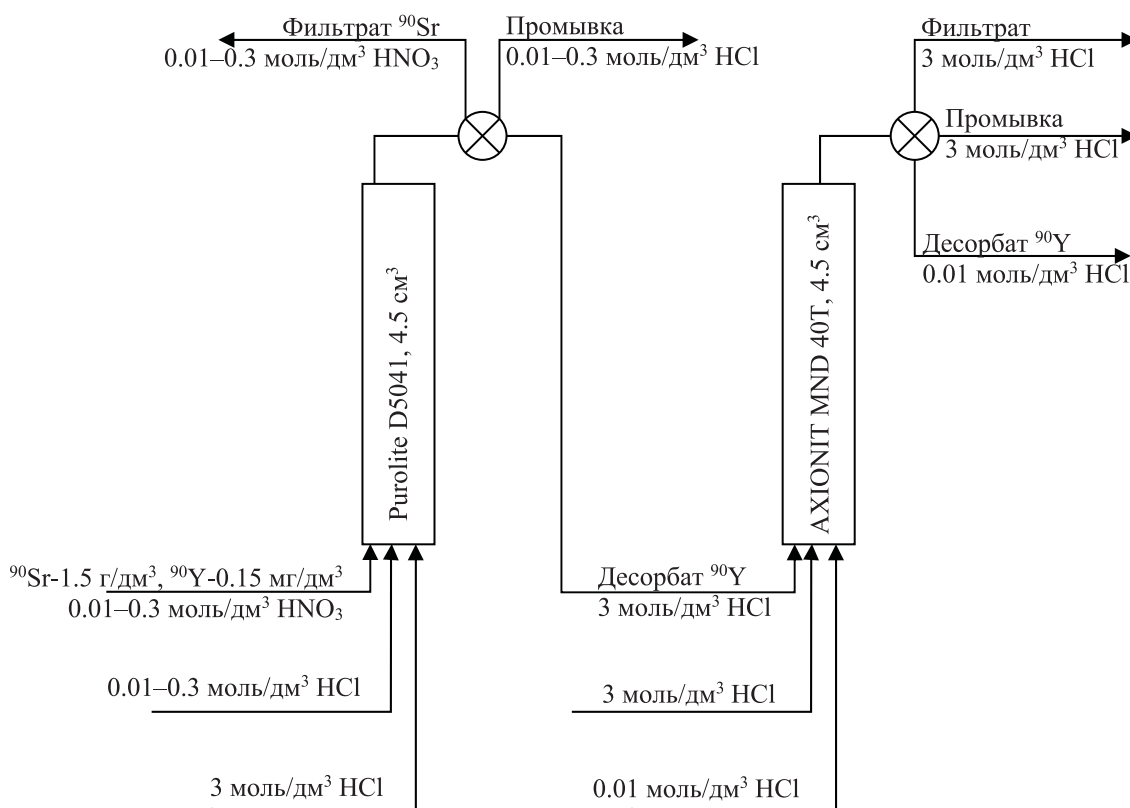


Рис. 1. Схема установки сорбционного разделения пары ^{90}Sr – ^{90}Y .

снизу вверх. Общее время проведения операций сорбционной очистки – 5–6 ч.

Сорбционное разделение пары ^{90}Sr – ^{90}Y . Эксперименты по разделению пары ^{90}Sr – ^{90}Y проводили с использованием модельного раствора, содержащего нитраты стронция и иттрия с концентрацией по металлу 1.5 г/дм³ и 0.15 мг/дм³ соответственно и 0.01–0.3 моль/дм³ азотной кислоты, с введенной в него меткой равновесной пары ^{90}Sr – ^{90}Y в количестве около 10^5 Бк/дм³.

На первом этапе разделения исходный раствор пропускали через пластиковую колонку, заполненную 4.5 см³ фосфорнокислого катионита марки D5041 (Purolite, Великобритания). Затем сорбент промывали раствором 0.01–0.3 моль/дм³ HCl и десорбировали ^{90}Y раствором 3 моль/дм³ HCl. Скорость пропускания растворов – 3.0 к.о./ч, объем растворов – 6 к.о. В фильтрате и десорбате определяли удельную суммарную бета-активность.

На второй стадии разделения солянокислый десорбат пропускали через пластиковую колонку, заполненную 4.5 см³ сорбента AXIONIT MND 40T.

Затем сорбент промывали раствором 3 моль/дм³ HCl и десорбировали ^{90}Y раствором 0.01 моль/дм³ HCl. Скорость пропускания растворов – 3.0 к.о./ч, объем растворов – 6 к.о. В фильтрате и десорбате определяли удельную суммарную бета-активность в течение не менее 35 сут. Схема установки приведена на рис. 1.

Анализ растворов на содержание химических элементов проводили методом масс-спектрометрии с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) Agilent 7500ce (Agilent Technologies, Япония). Удельную активность ^{90}Sr и ^{90}Y в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М (Грин стар технолоджи, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбционная очистка реэктракта ^{90}Y . Результаты сорбционной очистки модельного раствора реэктракта от стронция и других химических приме-

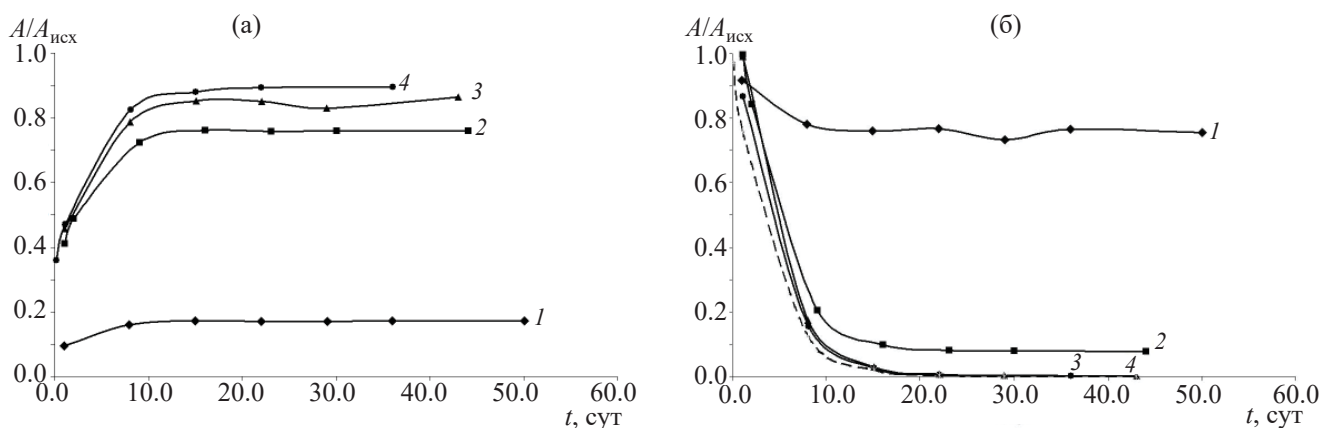


Рис. 2. Зависимость относительной бета-активности ($A/A_{исх}$) от времени выдержки фильтратов (а) и десорбатов в 3 моль/дм³ HCl (б), полученных после сорбции катионитом марки D5041. Концентрация HNO₃ в растворе при сорбции, моль/дм³: 1 – 0.01, 2 – 0.1, 3 – 0.2, 4 – 0.3. Пунктирная линия – расчетная кривая распада ^{90}Y .

сей с использованием сорбента AXIONIT MND 40T приведены в табл. 1.

Представленные результаты показывают, что при использовании сорбционного метода очистки, включающего стадии сорбции ^{90}Y на сорбенте AXIONIT MND 40T, промывки и элюирования иттрия 0.01 моль/дм³ HCl, наблюдается глубокая очистка реэкстракта ^{90}Y от остаточных количеств стронция, а также от продуктов коррозии аппаратуры. Коэффициенты очистки ($K_{оч}$) иттрия от стронция, хрома, марганца, никеля и свинца составляют более 100. Значение $K_{оч}$ для ионов железа и циркония составляют 54 и 40 соответственно. Наименьшая эффективность очистки наблюдается для примесей алюминия, фосфора и кальция ($K_{оч} = 2.7-3.9$).

В процессе экспериментов было проведено три последовательных цикла очистки без замены сорбента. Полученные результаты показали, что значения показателей очистки остаются на постоянном уровне.

Сорбционное разделение пары $^{90}Sr-^{90}Y$. Сорбционный способ был испытан для непосредственного разделения пары $^{90}Sr-^{90}Y$ без использования экстракционного метода. О полноте сорбции ^{90}Y и ^{90}Sr на первой колонке, заполненной фосфорнокислым катионитом D5041, судили по изменению относительной бета-активности ($A/A_{исх}$) фильтрата в течение 35–50 сут. Полученные результаты приведены на рис. 2, а.1

Эти результаты показывают, что при сорбции из раствора с концентрацией HNO₃ 0.01 моль/дм³ происходит совместная сорбция ^{90}Sr и ^{90}Y . Относи-

тельная бета-активность фильтрата сравнительно мало изменяется во времени, а ее равновесное значение составляет около 20% от исходной. При увеличении концентрации азотной кислоты временная зависимость величины $A/A_{исх}$ фильтрата резко меняется. При концентрации HNO₃ 0.2–0.3 моль/дм³ в первоначальный момент времени значение $A/A_{исх}$ составляет ~0.4, а равновесное – 0.8–0.9. Это свидетельствует о том, что при сорбции равновесной смеси $^{90}Sr-^{90}Y$ в данном диапазоне кислотности практически весь ^{90}Sr остается в фильтрате, а ^{90}Y полностью сорбируется на колонке. При промывке сорбента после сорбции 0.2–0.3 моль/дм³ HCl происходит дополнительное элюирование остаточных количеств ^{90}Sr .

Подтверждением вышесказанного служат временные зависимости относительной бета-активности солянокислых десорбатов (3 моль/дм³), полученных после сорбции катионитом марки D5041 из растворов с различной концентрацией HNO₃ (рис. 2, б). Для наглядности на рис. 2, б приведена также расчетная кривая распада чистого радионуклида ^{90}Y , вычисленная по закону радиоактивного распада.

Приведенные на рис. 2, б результаты показывают, что солянокислые десорбаты, полученные после сорбции пары $^{90}Sr-^{90}Y$ катионитом D5041 из растворов с концентрацией HNO₃ 0.2–0.3 моль/дм³ и промывки растворами HCl тех же концентраций, содержат практически чистый ^{90}Y . Остаточная активность десорбатов после выдержки в течение 45 сут не превышает 0.1% от исходной активности

раствора, а экспериментальная и расчетная кривые распада десорбатов практически полностью совпадают.

В связи с тем, что для использования в производстве радиофармпрепаратов требуется еще более глубокая очистка ^{90}Y от ^{90}Sr , полученные солянокислые десорбаты были подвергнуты дополнительной очистке с использованием ТОДГА-содержащего сорбента AXIONIT MND 40T. Сорбенты данного типа способны к эффективной сорбции РЗЭ и Y в сильноокислых, в том числе солянокислых, средах. В растворах кислот с концентрацией менее 0.1 моль/дм³ сорбция РЗЭ (Y) резко снижается, что позволяет проводить их десорбцию.

Для экспериментальной проверки этого был использован солянокислый десорбат, полученный после сорбции пары ^{90}Sr - ^{90}Y катионитом D5041 из раствора с концентрацией HNO_3 0.2 моль/дм³ и промывки 0.2 моль/дм³ HCl . Десорбат, содержащий 3 моль/дм³ HCl , десорбированный с первой колонки ^{90}Y и остаточные примеси, пропускали через пластиковую колонку, заполненную 4.5 см³ сорбента AXIONIT MND 40T. Затем сорбент промывали раствором 3 моль/дм³ HCl и десорбировали ^{90}Y раствором 0.01 моль/дм³ HCl . Скорость пропускания растворов – 3.0 к.о./час, объем растворов – 6 к.о. На рис. 3 приведены экспериментальная и расчетная зависимости относительной бета-активности ($A/A_{\text{исх}}$) от времени выдержки десорбата (0.01 моль/дм³ HCl) после сорбции сорбентом AXIONIT MND 40T.

Результаты, приведенные на рис. 3, показывают, что солянокислые десорбаты, полученные после дополнительной очистки сорбентом AXIONIT MND 40T, содержат только ^{90}Y . Остаточная активность десорбатов после выдержки в течение 45 сут находится на уровне пределов обнаружения регистрирующей аппаратуры. Доля активности ^{90}Sr в ^{90}Y -содержащем десорбате – менее 10⁻⁶%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили разработать сорбционный метод глубокой очистки азотнокислого реэкстракта ^{90}Y после экстракционного разделения пары ^{90}Sr - ^{90}Y Д2ЭГФК от ^{90}Sr и химических примесей – продуктов коррозии аппарату-

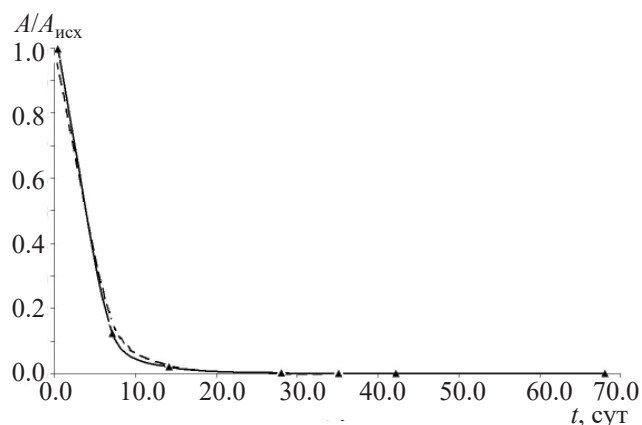


Рис. 3. Экспериментальная (сплошная линия) и расчетная (пунктирная линия) зависимость относительной бета-активности ($A/A_{\text{исх}}$) от времени выдержки десорбата (0.01 моль/дм³ HCl) после сорбции сорбентом AXIONIT MND 40T.

ры. Метод основан на особенностях сорбции ^{90}Y твердым экстрагентом на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) – сорбентом марки AXIONIT MND 40T. В растворах с концентрацией HNO_3 выше 3 моль/дм³ происходит полное извлечение иттрия, в то время как сорбции стронция и продуктов коррозии на данном сорбенте практически не происходит. Это позволяет на стадии сорбции осуществить глубокую очистку ^{90}Y от ^{90}Sr и широкого спектра химических примесей (хрома, марганца, никеля, свинца, железа, циркония).

Уникальные сорбционные свойства сорбента AXIONIT MND 40T позволяют получать чистые препараты ^{90}Y без использования сложного в аппаратурном исполнении экстракционного метода. Для этого на первой стадии процесса проводят селективную сорбцию ^{90}Y из слабоокислых сред на фосфорнокислом катионите, где происходит отделение основной части ^{90}Sr , который переходит в фильтрат. Проведение десорбции ^{90}Y с фосфорнокислого катионита 3 моль/дм³ HCl и его сорбции из солянокислого десорбата на сорбенте AXIONIT MND 40T позволяет осуществить глубокую очистку как от остаточных количеств ^{90}Sr , так и от химических примесей продуктов коррозии. Элюирование ^{90}Y с сорбента AXIONIT MND 40T легко осуществляется разбавленным раствором соляной кислоты, что является предпочтительной средой для получения радиофармпрепаратов на основе ^{90}Y .

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят центр коллективного пользования приборов ИФХЭ РАН за помощь в проведении масс-спектрометрических измерений.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кодина Г.Е.* Методы получения радиофармацевтических препаратов и радионуклидных генераторов для ядерной медицины: учеб. пособие для вузов. М.: МЭИ, 2014. 282 с.
2. *Wike J.S., Guyer C.E., Ramey D.W., Phillips B.P.* // *Appl. Radiat. Isot.* 1990. Vol. 41, N 9. P. 861.
3. *Изотопы: свойства, получение, применение.* / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. Т. 1. 600 с.
4. *Малинин А.Б., Курчатова Л.Н., Тронова И.Н., Басюра Н.А., Громова Н.П., Тихомирова Е.А., Куренков Н.В.* // *Радиохимия.* 1984. Т. 26, № 4. С. 500.
5. *Шановалов В.В., Мельниченко Н.А., Нерозин Н.А., Ткачев С.В., Тогаева Н.Р., Хамьянов С.В.* // *Радиохимия.* 2012. Т. 54, № 4. С. 357.
6. *Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2005. Vol. 23. P. 219.
7. *Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А., Фирсова Л.А., Харитонов О.В., Баулин В.Е.* // *Радиохимия.* 2015. Т. 57, № 5. С. 438.
8. *Милютин В.В., Некрасова Н.А., Бессонов А.А.* // *Радиохимия.* 2021. Т. 63, № 1. С. 37.

ВЫДЕЛЕНИЕ ^{117m}Sn ИЗ ОБЛУЧЕННОГО ПРОТОНАМИ ИНТЕРМЕТАЛЛИДА ТИТАН–СУРЬМА

© 2021 г. Е. В. Лапшина*, С. В. Ермолаев, Б. Л. Жуйков

Институт ядерных исследований РАН, 117312, Москва, пр. 60-летия Октября, д. 7а

**e-mail: lapshina@inr.ru*

Поступила в редакцию 11.11.2020, после доработки 29.03.2021, принята к публикации 05.04.2021

Разработаны различные методы извлечения перспективного медицинского радионуклида ^{117m}Sn из облученного протонами интерметаллида TiSb – мишенного материала, подходящего для облучения на интенсивном пучке ускоренных протонов. Для отделения радиоолова от Ti , Sb и радионуклидов других элементов использованы методы ионообменной хроматографии и жидкостной экстракции, в частности, анионообменное разделение олова и титана в виде пероксидного комплекса в растворе HCl , экстракция олова бензолом из иодидных растворов, хроматографическая очистка на силикагеле из цитратных растворов. В результате удалось получить ^{117m}Sn высокой чистоты, удовлетворяющей требованиям, предъявляемым в ядерной медицине.

Ключевые слова: ^{117m}Sn , интерметаллид TiSb , облучение протонами, разделение радиоолова и титана, ионный обмен, экстракция.

DOI: 10.31857/S0033831121060083

В последние десятилетия значительное развитие получила терапия онкологических и других заболеваний человека с использованием радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП). Более 80% онкологических больных страдают костными метастазами [1]. Одним из эффективных методов лечения больных с распространенными костными метастазами является внутритканевая радионуклидная терапия с применением РФЛП на основе радионуклидов, излучающих электроны. РФЛП на основе радионуклида ^{117m}Sn (в частности, $^{117m}\text{Sn}^{4+}$ ДТПА) [2–5] обладают рядом преимуществ по сравнению с другими препаратами. Распад метастабильного радионуклида ^{117m}Sn сопровождается испусканием моноэнергетичных конверсионных электронов (127, 129 и 152 кэВ), имеющих короткий и дискретный пробег 0.2–0.3 мм в биологической ткани. Мягкое излучение приводит к локальному воздействию на опухолевые клетки без повреждения здоровых тканей. Наличие γ -излучения (159 кэВ) при распаде ^{117m}Sn позволяет использовать его для контроля терапевтического воздействия (тераностика). Успешно проводятся клинические испытания препаратов $^{117m}\text{Sn}^{4+}$ ДТПА для облегчения боли в костях, $^{117m}\text{Sn}^{4+}$ ДОТА-аннексин для лечения сердечно-со-

судистых заболеваний, а также коллоида ^{117m}Sn для облегчения болей при остеоартрите и ревматоидном артрите [1, 6].

До недавнего времени ^{117m}Sn получали в основном по реакциям стабильных изотопов олова с нейтронами: $^{116}\text{Sn}(n,\gamma)^{117m}\text{Sn}$ или $^{117}\text{Sn}(n,n'\gamma)^{117m}\text{Sn}$, при этом удельная активность ^{117m}Sn не превышала 740 ГБк/г (20 Ки/г) [2, 7]. Наличие стабильного олова серьезно ограничивает возможности медицинского применения реакторного ^{117m}Sn . Продукт с высокой удельной активностью может быть получен в реакциях с ускоренными заряженными частицами, из которых два подхода являются наиболее перспективными и демонстрируют сравнимые показатели наработки ^{117m}Sn : $^{nat,121,123}\text{Sb}(p,x)^{117m}\text{Sn}$ [8, 9] и $^{116}\text{Cd}(\alpha,3n)^{117m}\text{Sn}$ [10,11]. Сейчас получают все большее распространение мощные и компактные циклотроны типа Cyclone 70, разработанные и изготавливаемые компанией IBA (Бельгия), способные ускорять пучки протонов интенсивностью более 300 мкА до энергии 70 МэВ. Такие циклотроны успешно используются для крупномасштабного производства радиоизотопов, главным образом, медицинского назначения [12, 13]. На основе экс-

периментально определенных сечений показано [14], что радионуклид ^{117m}Sn может быть получен путем облучения сурьмяной мишени протонами с начальной энергией 145 МэВ и ниже. Облучение природной сурьмы протонами с энергией 55 МэВ или обогащенной ^{123}Sb протонами с энергией 70 МэВ приводит к образованию ^{117m}Sn , содержащего пренебрежимо малую примесь нежелательного долгоживущего радиоизотопа ^{113}Sn (наличие примеси другого долгоживущего радиоизотопа ^{119m}Sn ($T_{1/2} = 293$ сут), испускающего при распаде в стабильный ^{119}Sn весьма мягкое гамма-излучение, не препятствует медицинскому использованию ^{117m}Sn). В связи с этим реализация подхода $\text{nat.}^{123}\text{Sb}(p,x)^{117m}\text{Sn}$ на циклотронах типа Cyclone 70 для получения больших количеств ^{117m}Sn медицинского качества представляется особенно перспективной. В нашей работе [15] был предложен метод получения ^{117m}Sn без носителя из толстой мишени металлической сурьмы, облученной протонами. После растворения сурьмяной мишени радиоолово выделяли посредством жидкость-жидкостной экстракции (ЖЖЭ) дибутиловым эфиром с последующей доочисткой на силикагеле. Этот метод позволяет получить до 3 Ки (100 ГБк) ^{117m}Sn высокой радионуклидной чистоты с удельной активностью около 1000 Ки/г (более 40 ГБк/мг).

Однако, поскольку металлическая сурьма обладает низкой теплопроводностью, низкой температурой плавления и высоким давлением паров, сурьмяные мишени не выдерживают длительного облучения током протонов высокой интенсивности. Кроме того, сурьма активно взаимодействует со многими материалами, которые обычно используют для изготовления оболочки мишени, что приводит к разрушению оболочки во время облучения. Вместо металлической сурьмы в качестве мишенного материала были рассмотрены интерметаллические соединения, такие как TiSb , NiSb , AlSb , из которых наиболее перспективным оказалось TiSb [16]. Его свойства, начало исследования которых приходится на 50-е годы [17], во многом уникальны: это соединение обладает одновременно высокой стабильностью (энтальпия образования оценивается в -167 кДж/моль [18]), высокой температурой плавления 1160°C и ярко выраженными металлическими свойствами – высокой электро- и теплопроводностью, величина которой, по нашей оценке, вдвое превы-

шает теплопроводность отдельно взятых титана и сурьмы.

При химическом выделении ^{117m}Sn из облученного TiSb необходима очистка не только от макроколичеств сурьмы, что было исследовано ранее [15], но и от макроколичеств титана. Очистка от титана затруднена из-за схожести его химического поведения с поведением олова; в немногих работах, описанных в литературе, используются экстракционные и хроматографические методы разделения.

Sn(IV) может быть экстрагировано метилизобутилкетонном из растворов 7 М HCl , при этом Ti(IV) остается в водной фазе [19]. Затем олово реэкстрагируют разбавленными растворами соляной или серной кислоты [20].

Также в аналитической практике используют экстракцию олова бензолом из растворов HI . Наиболее эффективно экстракция олова бензолом протекает при содержании хлорной кислоты 4.66 М, серной кислоты 1 М (общая кислотность 6.6 М) и концентрации иодида калия 0.5 М. При этом титан и сурьма, а также металлы I–III групп периодической системы, включая индий и скандий, не экстрагируются [21]. Реэкстрагируют олово раствором 1–2 М HCl . Однако эта методика разработана только для аналитического определения миллиграммовых количеств олова [22], ее применимость для выделения радиоолова без носителя не исследована.

Хроматографическое отделение Ti(IV) от ионов других металлов возможно путем сорбции титана в присутствии перекиси водорода на слабоосновном анионите Amberlite CG-4B [23]. Аналогичное поведение Ti(IV) наблюдается на катионитах AG 50W-X8 и Dowex 50W в растворах 0.05 М H_2SO_4 с добавлением 1% H_2O_2 [24]. На сильноосновных анионообменных смолах (Dowex 1×8 и AG 1×8) Ti(IV) не адсорбируется [25]. Известно, что Ti образует пероксидные комплексы $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$, заряженные положительно и устойчивые в сильноокислых растворах. В то же время Sn образует в сильных солянокислых растворах анионный комплекс $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, поэтому разделение противоположно заряженных комплексов Sn и Ti можно осуществить как на катионообменных, так и на анионообменных смолах. Например, при пропускании солянокислого раствора Sn и Ti , содержащего небольшой избыток H_2O_2 , через анионообменную смолу анионы $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ ад-

сорбируются, а катионы $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ проходят через колонку. Затем олово десорбируют, пропуская через колонку растворы, разрушающие анионный комплекс $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. В случае отделения микроколичеств олова от макроколичеств титана этот метод является предпочтительным, поскольку не требует больших объемов сорбента.

В основном приведенные в литературе методики разработаны для разделения макроколичеств Sn, Sb, Ti, тогда как поведение радионуклидов в состоянии «без носителя» может существенно отличаться. При получении ^{117m}Sn высокой удельной активности необходимо отделить макроколичества Sb и Ti от ультрамикроколичеств Sn. Кроме того, при облучении протонами сурьмы и титана образуются и другие радионуклиды, которые могут влиять на чистоту целевого продукта, и их тоже надо отделять от олова. В настоящей работе предложены варианты выделения ^{117m}Sn с высокой удельной активностью из облученного протонами интерметаллида сурьма–титан для получения РФЛП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка и облучение экспериментальных мишеней. Используемые в работе радионуклиды ^{124}Sb (с носителем), ^{113}Sn , ^{121m}Te , ^{123m}Te и ^{114m}In (без носителей) для проведения модельных экспериментов были получены из облученных сурьмяных мишеней по методике, описанной в работе [9]. ^{44}Ti был поставлен компанией ЗАО Циклотрон (г. Обнинск).

Интерметаллид сурьма–титан получали посредством аргоно-дуговой плавки порошка сурьмы и титана в мольном соотношении 1 : 1 [16]. Для изготовления мишени измельченный интерметаллид помещали в титановый контейнер толщиной 5 мм, заваренный электронным пучком, нагревали при температуре 910°C и давлении 150 МПа в атмосфере аргона в течение 1.5 ч [26].

Для получения радионуклидов и изучения их химического поведения облучали мишени из интерметаллида TiSb, а также из металлической сурьмы. Величины активностей использованных радионуклидов находились в пределах нескольких мкКи (~100 кБк). Облучение проводили на высокоточном ускорителе ИЯИ РАН (г. Троицк, Москва) пучком

протонов с начальной энергией от 110 до 140 МэВ и током 1–50 мкА [27].

Материалы и реактивы. Для приготовления водных растворов использовали концентрированные кислоты HCl, HNO₃, H₂SO₄ и деионизированную воду, полученную на установке по очистке воды Millipore Simplicity.

Экстракцию сурьмы проводили дибутиловым эфиром. Для хроматографического отделения титана использовали: (1) сильноосновные монофункциональные аниониты AG 1×8 (Bio Rad, США) и Dowex 1×8 (Dow, США) на основе сополимера стирола и дивинилбензола, где основной функциональной группой является $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$; (2) катионит Dowex 50×8 (Dow, США) на основе сополимера стирола и дивинилбензола, где основной функциональной группой является $-\text{SO}_3\text{H}$. Размер частиц 100 меш, степень сшивки 8%. Насыпная плотность смол – 0.8 г/мл. Для удаления макроколичеств титана экстракцией использовали метилизобутилкетон, бензол и KI марки х.ч. Финальную очистку радиоолова проводили хроматографически на силикагеле с размером частиц 100–160 мкм. Чистота реактивов соответствовала квалификации ос.ч. или х.ч.

Методика эксперимента. Для отработки методики выделения радиоолова из интерметаллида титан–сурьма использовали модельные растворы с максимальной концентрацией макрокомпонентов: сурьмы 75 и титана 30 г/л. При выборе концентраций сурьмы и титана для модельных растворов исходили из того, что масса мишени для производства больших количеств ^{117m}Sn составляет около 40 г, из которых 29 г сурьмы и 11 г титана. Основное количество сурьмы в присутствии титана отделяли экстракцией дибутиловым эфиром из раствора 10 М HCl [15].

Для очистки радиоолова от макроколичеств титана использовали как хроматографию, так и экстракцию.

Для хроматографической очистки радиоолова от титана готовили модельные растворы объемом 10 мл, содержащие от 1.5 до 30 г/л Ti, от $(2-5) \times 10^{-3}$ (соответствует добавлению метки ^{124}Sb) до 14.4 г/л Sb, H₂O₂ (мольное соотношение H₂O₂ : Ti изменяли от 1 : 1 до 1.5 : 1), 6 М HCl и метку (^{113}Sn , ^{124}Sb , ^{121m}Te , ^{123m}Te , ^{114m}In), полученную из облученной сурьмяной мишени. Сорбцию и десорбцию олова

проводили в динамических условиях пропусканием раствора через колонку ($d = 0.6$ см) со слоем сорбента высотой 6 см. В качестве сорбентов использовали две анионообменные смолы: Dowex 1×8 и AG 1×8. Перед заполнением колонки сорбенты выдерживали в течение 12 ч в 6 М HCl. Через заполненную колонку сначала пропускали 10 мл исходного раствора со скоростью 0.8 мл/мин, затем 40–50 мл 6 М HCl для промывки колонки. Для десорбции радиоолова использовали растворы 1–4 М HNO₃.

Для проведения экстракции использовали модельные растворы общей кислотностью 6.6 М и объемом 30 мл, содержащие 4.66 М HClO₄, 1 М H₂SO₄, Ti (20 г/л), Sb в виде хлорида сурьмы с концентрацией от $(2-5) \times 10^{-3}$ до 1 г/л и 0.2–1 М KI. Также в модельный раствор добавляли метку (¹¹³Sn, ¹²⁴Sb, ^{121m}Te, ^{123m}Te, ^{114m}In), полученную из облученной сурьмяной мишени. При приготовлении модельного раствора навеску KI предварительно растворяли в небольшом количестве воды и добавляли, интенсивно перемешивая, в смесь кислот HClO₄ и H₂SO₄. Образовывался иод, и раствор был тем темней, чем больше была навеска KI. Однако даже при низких концентрациях KI, когда раствор был светло-желтый, образовывался осадок, предположительно NiO. Раствор оставляли на сутки для достижения равновесия, затем фильтровали, добавляли метку и стабильные титан и сурьму, после чего проводили экстракцию. Приготовленный раствор хранили не более недели. В качестве органической фазы использовали бензол, предварительно насыщенный раствором 4.66 М HClO₄ + 1 М H₂SO₄. Экстракцию из 30 мл рабочего раствора проводили последовательно двумя порциями бензола по 10 мл. На каждой стадии перемешивание фаз длилось 30–40 с, а разделение – 10 мин. Реэкстрагировали радиоолово в 60 мл 1.5 М HCl (перемешивание фаз 5–6 мин, разделение 17–20 мин).

На финальном этапе доочистку и концентрирование радиоолова осуществляли на силикагеле из модельного раствора 2 М HNO₃ с метками ¹¹³Sn, ¹²⁴Sb, ^{121m}Te и ⁴⁴Ti по методике, подробно описанной в работе [15].

Для изучения взаимодействия интерметаллида TiSb с кислотами необлученные образцы массой от 0.5 до 20 г растворяли при нагревании в концен-

трированной HCl с добавлением окислителей: H₂O₂ или концентрированной HNO₃. Полноту растворения контролировали, взвешивая нерастворенный остаток. Определяя спектрофотометрически концентрацию титана в растворе, рассчитывали содержание титана и сурьмы в остатке и концентрацию сурьмы в растворе.

Для апробации разработанной методики изготовили, облучили и переработали экспериментальную мишень из интерметаллида титан–сурьма.

Интерметаллид массой 16 г растворяли по методике, отработанной на необлученных образцах. Концентрация сурьмы в рабочем растворе составила 60 г/л, а титана – 24 г/л. Основное количество сурьмы из раствора удаляли экстракцией с дибутиловым эфиром (три стадии экстракции сурьмы дибутиловым эфиром, предварительно насыщенным 10 М HCl [15]).

Одну часть водной фазы очищали от титана посредством хроматографии на анионитах, а вторую – экстракцией бензолом из иодидных растворов, используя оптимальные условия, найденные в модельных экспериментах. Финальную доочистку радиоолова проводили на силикагеле из цитратных растворов, как описано в работе [15].

Аналитические измерения. Определение радионуклидов (табл. 1) в растворе и на сорбенте проводили γ -спектрометрическим методом с использованием особо чистого Ge детектора (ORTEC GEM15P4-70). Обработку γ -спектров проводили с помощью программного обеспечения Gamma Vision 32. Для анализа химического поведения радиоолова использовали не только целевой радионуклид ^{117m}Sn, но и более долгоживущий примесный ¹¹³Sn.

Определение макроколичеств титана проводили спектрофотометрически с использованием перекиси водорода (максимум поглощения 416 нм, $\epsilon_{416} = 810$ л/(моль·см)) и диантипирилметана (ДАМ). Ti(IV) образует с ДАМ в 0.5–4 М HCl прочное комплексное соединение с максимумом поглощения 389 нм. Коэффициент поглощения $\epsilon_{389} = 3.3 \times 10^4$ л/(моль·см) гораздо выше, чем у H₂O₂. Методика определения описана в работе [29].

Таблица 1. Основные радионуклиды в облученном интерметаллиде TiSb [28]

Радионуклид	Период полураспада	E_γ , кэВ	Выход γ -линии, %
^{114m}In	49.5 сут	190.3	15.6
		558.4	4.4
		725.2	4.4
^{113}Sn	115.1 сут	255.1	2.1
		391.7 (^{113m}In)	65.0
^{117m}Sn	14.0 сут	156.0	2.1
		158.6	86.4
^{124}Sb	60.2 сут	602.7	97.8
		1691.0	47.6
^{121m}Te	164.2 сут	212.2	81.5
		1002.1	2.5
^{123m}Te	119.2 сут	159.0	84.0
^{44}Ti	59.1 лет	67.9	93.0
		78.3	96.4
^{46}Sc	83.8 сут	889.3	99.98
		1120.5	99.99

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выделение ^{117m}Sn без носителя из облученной сурьмяной мишени является непростой задачей, поскольку эти элементы имеют схожее химическое поведение. В случае выделения ^{117m}Sn из интерметаллида TiSb задача осложняется необходимостью очистки еще и от титана, также проявляющего близкие с оловом химические свойства. Поэтому основной задачей данной работы явилось эффективное отделение радиоолова от макрокомпонентов сурьмы и титана с высоким химическим выходом.

Для очистки от основного количества сурьмы в присутствии титана использовали экстракцию дибутиловым эфиром, описанную ранее в работе, где титана не было [15]. Экстракцию проводили из модельного раствора 10 М HCl, содержащего 55 г/л Sb, 20 г/л Ti и метку (^{113}Sn , ^{124}Sb , ^{44}Ti) (табл. 2). В этой работе было показано, что в результате трех последовательных экстракций в дибутиловый эфир переходит более 99.7% сурьмы, при этом радиоолово и титан остаются в водной фазе. Уже после первой стадии экстракции концентрация сурьмы снижается до 1.5 г/л. После трех стадий экстракции удаётся снизить концентрацию сурьмы до 0.1 г/л. Более 95% титана и радиоолова остаются в водной фазе. Обнаружено, что экстракция сурьмы в присутствии титана протекает так же, как и в его отсутствие.

Для последующей очистки радиоолова от макроколичеств титана использовали как хроматографию на сильных анионитах с добавлением перекиси водорода, так и экстракцию бензолом из иодидных растворов.

Хроматографическое отделение радиоолова от титана. Согласно литературным данным, Ti(IV) хорошо сорбируется на катионите Dowex 50W-X8 в присутствии перекиси водорода [24] благодаря образованию положительно заряженных комплексов $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$. Эти комплексы стабильны в кислых средах, включая HCl, в которой олово образует анионные комплексы $[\text{SnCl}_6]^{2-}$. Проведенные нами предварительные эксперименты показали, что макроколичества Ti не сорбируются из 2 М HCl и не полностью сорбируются из 1 М HCl. Ионообменное отделение радиоолова от титана удалось осуществить из 0.5 М HCl, при этом концентрация титана была снижена в 20 раз. Но данный метод не совсем подходит для решения нашей задачи, поскольку для очистки от макроколичеств титана необходимы большие объемы сорбента, требующие утилизации и приводящие к потерям радиоолова.

Более перспективным оказалось отделение радиоолова от титана на сильноосновных анионитах. Изучение этой возможности проводили на модельных растворах. Хроматографическая процедура состояла в пропускании солянокислого раствора ра-

Таблица 2. Экстракция сурьмы дибутиловым эфиром из раствора интерметаллида TiSb, содержащего радиоизотопы ^{113}Sn , ^{124}Sb и ^{44}Ti

Изотоп	Содержание компонентов, %					
	1-я стадия экстракции		2-я стадия экстракции		3-я стадия экстракции	
	водная фаза	органическая фаза	водная фаза	органическая фаза	водная фаза	органическая фаза
^{44}Ti	>99.8	<0.2	>99.8	<0.2	>99.8	<0.2
^{113}Sn	98.7	1.3	97.3	1.4	96.0	1.3
^{124}Sb	2.8	97.2	<0.4	2.8	<0.3	<0.3

диоолова и титана, содержащего небольшой стехиометрический избыток H_2O_2 , через анионообменную смолу. При этом анионы $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ сорбировались на колонке, а катионы $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ проходили через колонку. Промывку колонки для удаления титана проводили 6 М HCl . Концентрация титана в промывном растворе и, как следствие, в конечном продукте зависела от степени очистки исходного раствора от макроколичеств сурьмы (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что увеличение концентрации сурьмы приводит к ухудшению очистки от титана. Далее провели сравнение эффективности очистки радиоолова от титана, теллура и остатков сурьмы на двух сильноосновных анионообменниках: Dowex 1×8 и AG 1×8.

Обе эти смолы – сходного состава, но разных марок, действуют примерно одинаково в отношении радионуклидов олова, теллура и сурьмы, но оказалось, что они отличаются по отношению к титану (рис. 2). Из рис. 2 видно, что титан легче отмыва-

ется из колонки, заполненной AG 1×8, особенно в присутствии макроколичеств сурьмы. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили со смолой AG 1×8.

После промывания колонки на ней, кроме радиоолова, частично остается теллур. Для элюирования радиоолова использовали раствор азотной кислоты, которая разрушает анионный комплекс. В табл. 3 показана зависимость количества радиоолова, оставшегося в адсорбированном состоянии, от концентрации азотной кислоты. С ростом концентрации HNO_3 растет выход радиоолова, однако одновременно начинают десорбироваться и радионуклиды теллура.

Оптимальной для элюирования является 2 М HNO_3 . При этом достигается выход радиоолова около 90%, а содержание радионуклидов теллура снижается примерно в 2 раза. Нагрев азотной кислоты до 40°C увеличивает выход радиоолова до 98%.

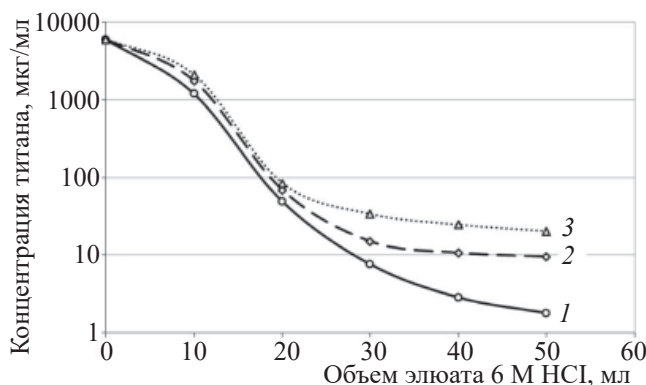


Рис. 1. Зависимость концентрации титана в промывном растворе 6 М HCl от концентрации сурьмы в исходном растворе. Сорбент – AG 1×8, колонка диаметром 0.6 и высотой 6 см, скорость пропускания 0.8 мл/мин. Концентрация сурьмы, г/л: 1 – $(2-5) \times 10^{-3}$, 2 – 3.6, 3 – 14.4.

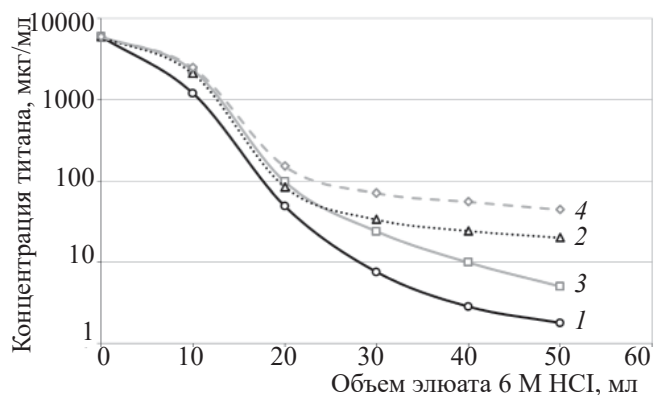


Рис. 2. Влияние марки анионообменной смолы и концентрации сурьмы в исходном растворе на концентрацию титана в промывном растворе 6 М HCl . Колонка диаметром 0.6 и высотой 6 см, скорость пропускания 0.8 мл/мин. 1 – AG 1×8, $c(\text{Sb}) = (2-5) \times 10^{-3}$ г/л; 2 – AG 1×8, $c(\text{Sb}) = 14.4$ г/л; 3 – Dowex 1×8, $c(\text{Sb}) = (2-5) \times 10^{-3}$ г/л; 4 – Dowex 1×8, $c(\text{Sb}) = 6.5$ г/л.

Таблица 3. Активность ^{113}Sn и ^{121m}Te , оставшаяся на колонке ($d = 0.6$ см) со слоем сорбента высотой 6 см после пропускания через нее 50 мл 6 М HCl и 25 мл HNO₃ различной концентрации. Сорбент – AG 1×8, $c(\text{Sb}) = (2-5) \times 10^{-3}$ г/л

Радионуклид	Активность радионуклида, оставшаяся на колонке, %, при концентрации HNO ₃ , моль/л		
	1	2	4
^{113}Sn	9.2	1.3	0.87
^{121m}Te	72.5	56.5	30.4

Высокое содержание сурьмы в исходном растворе не только ухудшает очистку от титана, но также снижает и выход радиоолова, что видно из интегральных кривых элюирования ^{113}Sn при различных концентрациях сурьмы в исходных растворах (рис. 3). Повышение концентрации сурьмы в растворе до 3.6 г/л снижает выход радиоолова до 90%. Таким образом, присутствие сурьмы с концентрацией порядка 1 г/л будет вполне приемлемо для эффективного разделения ^{117m}Sn и титана на этой стадии.

На рис. 4 представлены зависимости элюирования сурьмы с колонки при промывке раствором 6 М HCl и десорбции радиоолова раствором 2 М HNO₃ от концентрации сурьмы в исходном растворе, показывающие, как изменяется ее хроматографическое поведение. Видно, что с ростом концентрации сурьмы в исходном растворе она хуже удерживается сорбентом при пропускании 6 М HCl и десорбируется 2 М HNO₃ более широким пиком.

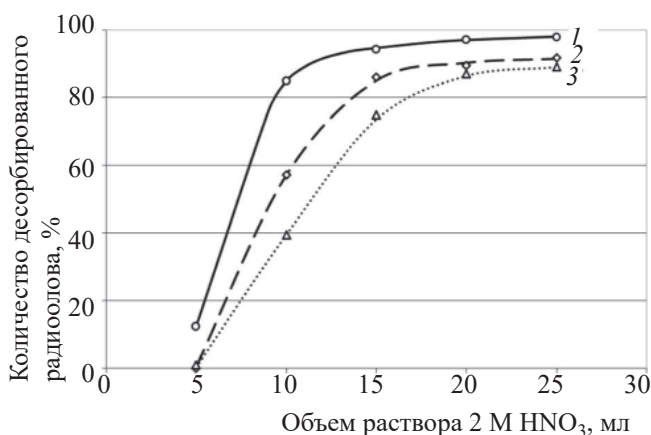


Рис. 3. Интегральные кривые элюирования ^{113}Sn в зависимости от концентрации сурьмы в исходном растворе. Сорбент – AG 1×8, колонка диаметром 0.6 и высотой 6 см, скорость пропускания 0.8 мл/мин. Концентрация сурьмы, г/л: 1 – $(2-5) \times 10^{-3}$, 2 – 3.6, 3 – 14.4.

Исходя из полученных выше зависимостей были определены следующие оптимальные параметры анионообменного разделения радиоолова и титана:

- для разделения наиболее предпочтительна анионообменная смола – AG 1×8;
- концентрация сурьмы в исходном растворе должна быть порядка 1 г/л, т.е. основное количество сурьмы следует предварительно удалить, например, экстракцией с дибутиловым эфиром;
- сорбцию радиоолова следует проводить из раствора 6 М HCl;
- раствор для селективного по отношению к радиоолову элюирования титана – 6 М HCl (при объеме хроматографической колонки 2.5–3 мл и высоте слоя сорбента 6–7 см достаточно 50 мл 6 М HCl);

Для десорбции радиоолова следует использовать раствор 2 М HNO₃, нагретый до 40°C; при указанных выше параметрах колонки достаточно 25 мл 2 М HNO₃, чтобы извлечь 98–99% радиоолова.

Коэффициент очистки от Ti зависит от его концентрации в исходном растворе и при концентрации

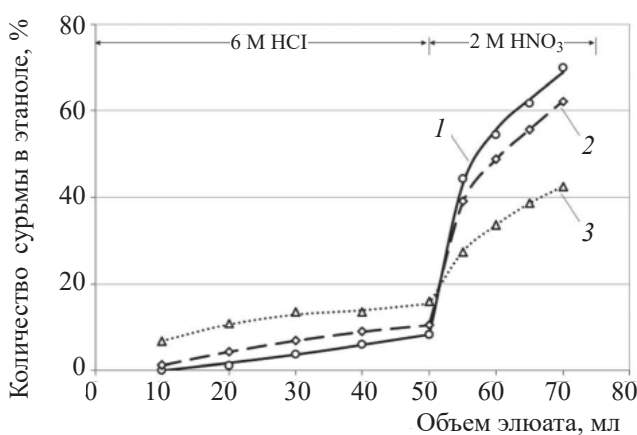


Рис. 4. Интегральные кривые элюирования сурьмы в зависимости от ее концентрации в исходном растворе. Сорбент – AG 1×8, колонка диаметром 0.6 и высотой 6 см, скорость пропускания 0.8 мл/мин. Концентрация сурьмы, г/л: 1 – $(2-5) \times 10^{-3}$, 2 – 3.6, 3 – 14.4.

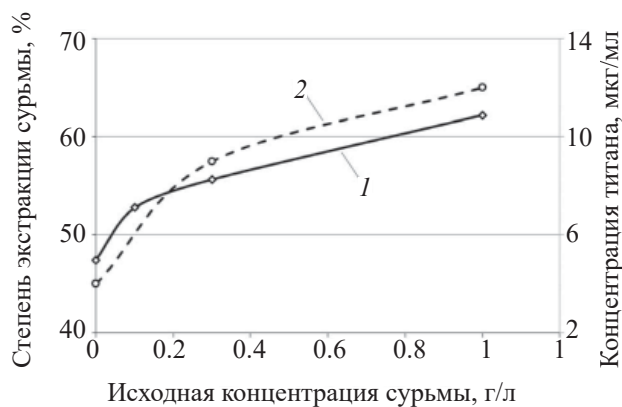


Рис. 5. Зависимость доли экстрагированной сурьмы (1) и концентрации титана в реэкстракте (2) от концентрации сурьмы в исходном растворе.

титана 25 г/л достигает 10^4 , две стадии хроматографической очистки позволяют достичь коэффициента очистки до 10^6 .

Экстракционное отделение радиоолова от титана. Наряду с хроматографическим методом для отделения радиоолова от макроколичеств титана используют и экстракционные методы. Одним из таких методов является экстракция метилизобутилкетонем [19].

Проведенные нами модельные эксперименты показали, что метилизобутилкетон экстрагирует из 7 М HCl до 80% радиоолова, при этом концентрация титана снижается в 200 раз. При экстракции из раствора 7 М HCl + 7 М LiCl извлечение радиоолова достигает 96%, однако концентрация титана снижается всего в 60 раз. Таким образом, данный метод не позволяет полностью очистить радиоолово от макроколичеств титана с хорошим выходом.

Другим экстракционным методом отделения от титана является экстракция олова бензолом из иодидных растворов (до 99%). Этот метод исследован в работе [21] для отделения миллиграммовых количеств олова от титана и сурьмы. Поведение радиоолова в состоянии без носителя может отличаться от поведения макроколичеств олова. На различие в экстракционном поведении олова влияют в основном концентрация стабильной сурьмы и иодид-ионов.

В работе [15] было показано, что после удаления сурьмы посредством экстракции дибутиловым эфиром в растворе, тем не менее, остается ее небольшое количество. На первом этапе было изучено влияние концентрации сурьмы в исходном растворе на экстракцию радиоолова бензолом. При этом кон-

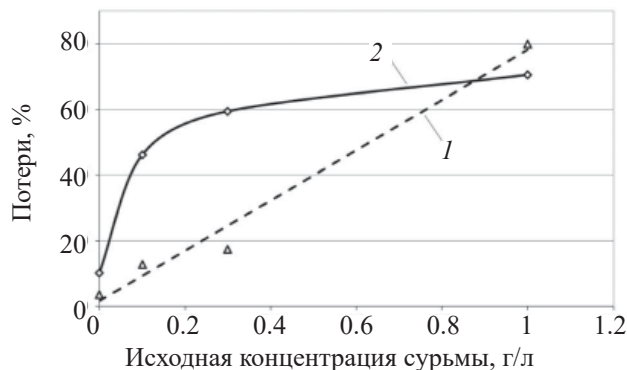


Рис. 6. Потери на осадке, образующемся в органической фазе после экстракции, и на поверхности химической посуды: 1 – сурьма (^{124}Sb), 2 – ^{113}Sn .

центрацию KI поддерживали постоянной и равной 0.5 М. В изученном диапазоне концентраций сурьмы $(2-5) \times 10^{-3}-1$ г/л не менее 98% радиоолова экстрагируется двумя порциями бензола по 10 мл. Зависимость экстракции сурьмы от ее концентрации в исходном растворе представлена на рис. 5, из которого следует, что чем больше сурьмы в исходном растворе, тем больше ее экстрагируется в органическую фазу (эффект высаливания). Поэтому концентрация сурьмы должна быть минимальной.

Для реэкстракции радиоолова из органической фазы использовали предложенные в литературе [22] растворы 1.5 М HCl и 0.25 М H_2SO_4 . Эффективности реэкстракции растворами обеих кислот оказались близки. Поскольку далее очистку проводили в солянокислых растворах, для реэкстракции использовали 1.5 М HCl. Было исследовано влияние исходной концентрации сурьмы на реэкстракцию. В частности, было показано, что при росте концентрации сурьмы в исходном растворе снижается также и степень очистки от титана радиоолова, реэкстрагированного из бензола (рис. 5).

Было обнаружено, что в органической фазе спустя некоторое время (в пределах часа) после экстракции начинает образовываться белый осадок.

Для реэкстракции олова органическую фазу декантировали, при этом, как показано на рис. 6, часть радиоолова оставалась на осадке и на поверхности химической посуды.

Было исследовано влияние концентрации сурьмы и иодид-ионов в исходном растворе на потери радионуклидов на осадке. Из рис. 6 видно, что с ростом концентрации сурьмы в исходном растворе

увеличиваются потери радиоолова в осадке. Для минимизации потерь радиоолова необходимо ограничить время между экстракцией и реэкстракцией, а также снизить концентрацию сурьмы в исходном растворе до 0.1 г/л. Но даже при минимальной концентрации сурьмы в исходном растворе (0.1 г/л) количество осадка увеличивалось с ростом концентрации KI. Потери радиоолова в изученном диапазоне концентраций KI 0.2–1 М находились в пределах 10–15%, а содержание сурьмы в осадке росло с ростом концентрации KI. Поскольку титан не экстрагируется в значимых количествах, сурьма остается единственным макрокомпонентом, который может приводить к нерастворимым соединениям. Исходя из того, что содержание сурьмы в осадке увеличивается с ростом концентраций как сурьмы, так и KI, можно предположить, что осадок представляет собой иодид Sb(V) или его производные.

При изучении влияния концентрации иодид-ионов на ход экстракции концентрацию сурьмы в исходном растворе оставляли неизменной и равной 0.1 г/л.

Было обнаружено, что в изученном диапазоне 0.2–1 М концентрация KI кардинальным образом влияет на экстракцию радиоолова и сурьмы: при низких концентрациях экстрагируется сурьма, тогда как до 70% радиоолова остается в водной фазе. С ростом концентрации KI поведение элементов изменяется (рис. 7) – радиоолово количественно уходит из водной фазы, а сурьма остается. Анализ полученных экспериментальных данных показал, что более 98% титана и радионуклидов теллура оставались после экстракции бензолом в водной фазе. Кроме того, иодид-ионы способствуют более полному отделению радиоолова от титана. С ростом концентрации KI с 0.2 до 1 моль/л степень очистки от титана увеличивается в 4–5 раз.

Исходя из полученных выше зависимостей были подобраны оптимальные параметры экстракционного разделения радиоолова и титана:

- концентрация сурьмы в исходном растворе должна быть ниже 0.1 г/л, т.е. предварительно она должна быть удалена, например, экстракцией с дибутиловым эфиром;

- оптимальный состав водной фазы – 4.66 М HClO_4 + 1 М H_2SO_4 + (0.5–1) М KI, состав орга-

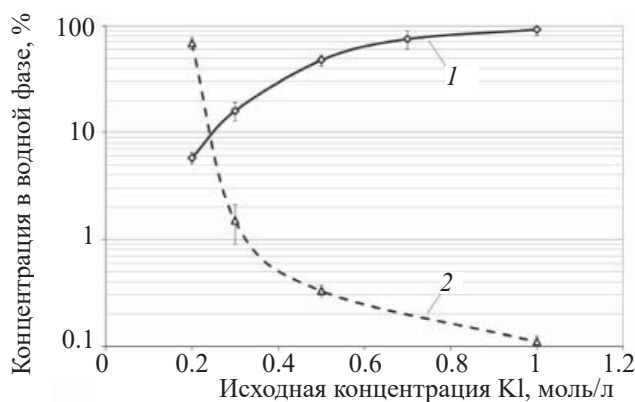


Рис. 7. Доля сурьмы (1) и радиоолова (2), оставшихся в водной фазе после экстракции, в зависимости от концентрации KI в исходном растворе.

нической фазы – бензол, предварительно насыщенный раствором 4.66 М HClO_4 + 1 М H_2SO_4 ;

- время между экстракцией и реэкстракцией должно быть минимальным и не превышать 45 мин;

- концентрация раствора для реэкстракции радиоолова должна быть около 1.5 М HCl.

Таким образом, экстракцией бензолом можно практически полностью очистить радиоолово от титана, но оно остается загрязненным следовыми количествами сурьмы и теллура, от которых продукт можно очистить с помощью хроматографии на силикагеле.

При переработке облученной сурьмяной мишени такую конечную очистку проводили из раствора, содержащего 0.5 М цитрата натрия (pH 5.5), который, в свою очередь, получали из раствора 10 М HCl, что определяется предыдущей стадией переработки, описанной в работе [15]. В случае экстракционного разделения радиоолова и титана раствор цитрата натрия готовили из раствора 1.5 М HCl, а в случае хроматографического разделения на смоле AG 1×8 предшествующим раствором является 2 М HNO_3 , а не раствор HCl. Мы проверили, как влияют следы нитрат-ионов на эффективность хроматографии на силикагеле, в частности, на образование комплексов сурьмы с цитрат-ионами. Для этого приготовили цитратный раствор исходя из раствора 2 М HNO_3 , содержащий ^{113}Sn , ^{124}Sb , ^{121m}Te и ^{44}Tl . Раствор пропускали через колонку, заполненную SiO_2 , затем промывали колонку и элюировали радиоолово 6 М HCl по методике, описанной в работе [15]. Результаты приведены на рис. 8. Из него сле-

дует, что радионуклиды Sn, Sb и Te ведут себя так же, как и в отсутствие нитрат-ионов. При этом около 45% ^{44}Ti остается на колонке.

Выделение радиоолова из облученного образца TiSb. После исследования процесса выделения радиоолова на модельных экспериментах была изготовлена и облучена экспериментальная мишень из интерметаллида титан–сурьма.

Химические и физические свойства TiSb изучены мало. Для исследования взаимодействия TiSb с кислотами необлученные образцы массой от 0.5 до 20 г последовательно растворяли в концентрированной HCl, затем в концентрированной HCl с добавлением HNO_3 . При нагревании TiSb в концентрированной соляной кислоте раствор становился фиолетовым (ионы Ti^{3+}). По мере растворения образца скорость реакции падала. Добавление H_2O_2 или концентрированной HNO_3 приводит к возобновлению растворения, однако при этом Ti^{3+} переходит в Ti^{4+} , вызывая выпадение осадка и пассивацию поверхности TiSb.

Полностью растворить TiSb удалось следующим образом. Королек соединения помещали в колбу, добавляли концентрированную HCl и нагревали в течение 12 ч при температуре кипения. Раствор (№ 1) становился густо фиолетовым, что свидетельствует об образовании Ti^{3+} . Затем нерастворенный остаток переносили в колбу со свежей концентрированной HCl и при нагревании добавляли по каплям концентрированную HNO_3 . Наблюдалось бурное растворение, а также образование белой взвеси. Спустя 4 ч растворение заканчивалось. После охлаждения полученного таким образом раствора (№ 2) осадок отфильтровали. К раствору (№ 1) добавляли отфильтрованный раствор (№ 2).

Данным способом растворили экспериментальный образец TiSb, облученный на ускорителе. Было показано, что радиоолово не адсорбируется на образующемся осадке при кислотности выше 3 M HCl. Комбинированный раствор переводили в 10 M HCl и удаляли макроколичества сурьмы экстракцией дибутиловым эфиром. Поскольку модельные эксперименты продемонстрировали возможность очистки от макроколичеств титана как посредством экстракции, так и посредством хроматографии, раствор, полученный после удаления сурьмы, поделили на две части для апробации обоих методов.

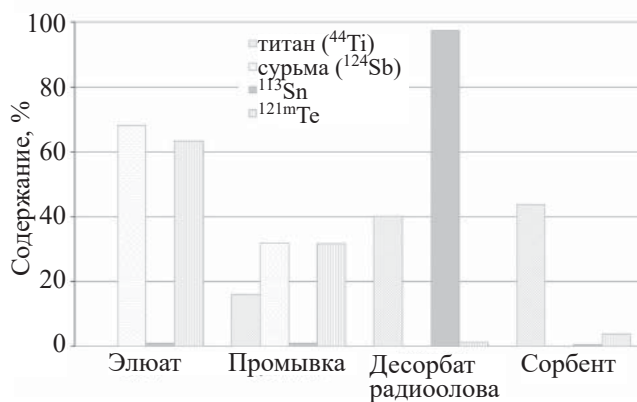


Рис. 8. Результаты хроматографической очистки радиоолова на силикагеле из раствора 0.5 M Na_3Cit (pH 5.5), содержащего следы нитрат-ионов. Колонка диаметром 0.6 и высотой 6 см, скорость пропускания 0.6 мл/мин.

Первую часть очищали от титана на хроматографической колонке, а вторую – экстракцией бензолом из иодидных растворов.

Для хроматографической очистки на колонке с AG 1×8 раствор разбавляли до 6 M HCl. Рис. 9 демонстрирует результаты анионообменного разделения радиоолова и Ti. В результате пропускания исходного раствора и последующей промывки раствором 6 M HCl из колонки вымываются титан в виде положительно заряженного комплекса $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ и трехвалентные катионы радиоизотопов индия и скандия, при этом радиоолово и сурьма в виде анионных комплексов $[\text{SbCl}_6]^-$ и $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ удерживаются сорбентом вместе с радиоизотопами теллура. При изменении подвижной фазы на раствор 2 M HNO_3 комплексы олова и сурьмы разрушаются, и эти элементы, а также частично теллур, десорбируются. Для конечной очистки радиоолова проводили хроматографическое разделение на силикагеле, как описано выше. В результате общий выход $^{117\text{m}}\text{Sn}$ составил 75–82%, коэффициенты очистки от Sb и Ti около 10^6 , а радионуклидная чистота $^{117\text{m}}\text{Sn}$ – не менее 99.9% (без учета изотопной примеси ^{113}Sn , не отделяемой химически).

Вторую часть раствора, полученного при растворении TiSb, переводили в раствор, содержащий 4.66 M HClO_4 , 1 M H_2SO_4 , 1 M KI и дважды экстрагировали радиоолово бензолом. Затем реэкстрагировали радиоолово из бензола раствором 1.5 M HCl. Как и в случае хроматографии, радиоолово можно очистить от титана, радионуклидов индия и скан-

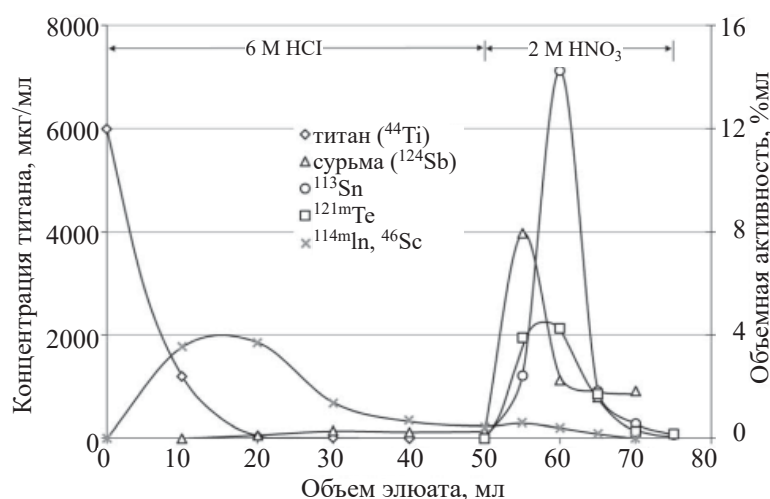


Рис. 9. Хроматографическое отделение титана при выделении радиоолова из облученной TiSb мишени. Сорбент – AG 1×8. Колонка диаметром 0.8 см и высотой 8 см, скорость пропускания 0.8 мл/мин.

дия. Но оно остается загрязненным следовыми количествами сурьмы и теллура (табл. 4), доочистку от которых осуществляли на силикагеле из цитратных растворов.

Общий выход ^{117m}Sn в данном случае составил 80–85%, коэффициенты очистки от Sb и Ti – около 10^6 , радионуклидная чистота – не менее 99.7% (без учета изотопной примеси ^{113}Sn , не отделяемой химически).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Два разработанных варианта переработки облученной TiSb мишени показаны на рис. 10.

Таким образом, исследованы процессы выделения ^{117m}Sn в состоянии без носителя из интерметаллического соединения TiSb, облученного протонами. Изучено растворение TiSb в кислотах HCl и HNO₃ с добавлением HNO₃ и H₂O₂. Показано, что

присутствие титана в полученных растворах не препятствует эффективному удалению основного количества сурьмы экстракцией дибутиловым эфиром. Дальнейшее отделение радиоолова от макроколичеств титана возможно осуществить как хроматографическим, так и экстракционным методами.

При использовании метода хроматографии были изучены возможности отделения радиоолова в виде $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ от титана в виде противоположно заряженного комплекса $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ на сильных анионитах AG 1×8 и Dowex 1×8 из раствора 6 М HCl в присутствии H₂O₂. Показано, что AG-1×8 обеспечивает более эффективную очистку от титана.

При экстракционном разделении радиоолова и титана наилучшие результаты были достигнуты при экстракции радиоолова бензолом из раствора, содержащего смесь хлорной и серной кислот и иодид-ионов с концентрацией 0.5–1 М.

Таблица 4. Результаты экстракции титана бензолом из раствора 4.66 М HClO₄ + 1 М H₂SO₄ + 1 М KI, содержащего Ti (30 мг/мл) и радиоизотопы ^{113}Sn , ^{124}Sb , ^{121m}Te , ^{123m}Te , ^{114m}In и ^{46}Sc

Радионуклид	Водная фаза после второй экстракции, %	Органическая фаза 1, %	Органическая фаза 2, %	Реэкстракция (водная фаза), %	Реэкстракция (органическая фаза), %
^{113}Sn	2.4	92.7	4.9	91.4	6.2
^{121m}Te	98.7	0.9	0.4	0.7	0.6
^{123m}Te	98.4	1.3	0.3	0.8	0.8
^{124}Sb	47.0	32.0	21.0	45.0	8.0
^{114m}In	>99.99	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
^{46}Sc	>99.99	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01
Ti	>99.99	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01

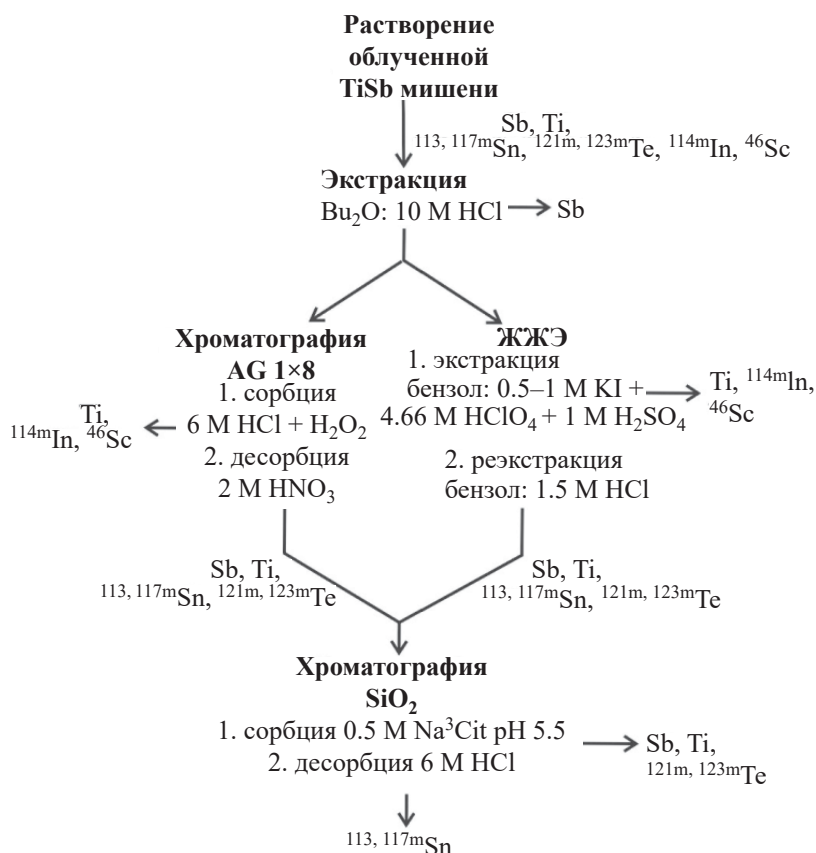


Рис. 10. Схема переработки облученной TiSb мишени.

Каждый из использованных методов имеет свои достоинства и недостатки [30]. Преимуществом экстракции по сравнению с хроматографией здесь является быстрота исполнения, а недостатком – несколько более низкий выход радиоолова и ухудшение его очистки от титана при остаточной концентрации сурьмы в исходном растворе выше 0.1 г/л.

Наиболее предпочтительной, на наш взгляд, является более длительная методика отделения титана на анионите AG 1×8, поскольку она менее чувствительна к содержанию сурьмы в исходном растворе (около 1 г/л), а также более технологична при использовании в горячих камерах.

В обоих случаях выделение радиоолова оканчивалось хроматографической очисткой на силикагеле из раствора, содержащего 0.5 М цитрата натрия при pH 5.5. В результате был получен продукт ^{117m}Sn с выходом не менее 75%, обладающий высокой радионуклидной чистотой и высокой удельной активностью, что перспективно для развития в дальнейшем технологии получения больших количеств ^{117m}Sn .

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа проводилась с использованием оборудования центра коллективного пользования «Ускорительный центр нейтронных исследований структуры вещества и ядерной медицины ИЯИ РАН».

Авторы особо благодарны проф. Сёрешу Сривастава (Suresh Srivastava) из Брукхейвенской национальной лаборатории (США) за инициирование этой работы и важные рекомендации. Авторы также выражают благодарность Н.Р. Тогаевой (Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского) за помощь в работе, а также А.Н. Васильеву (ИЯИ РАН) за полезные обсуждения.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа была поддержана российско-американской программой по нераспространению (U.S. Department of Energy's Initiative for Proliferation Prevention Program # BNL-T2-324).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Srivastava S.C.* // Postgrad. Med. Edu. Res. 2013. Vol. 47. P. 31.
2. *Mausner L.F., Mirzadeh S., Srivastava S.C.* // Appl. Radiat. Isot. 1992. Vol. 43, N 9. P. 1117.
3. *Srivastava S.C., Atkins H.L., Krishnamurthy G.T., Zanzi I., Silberstein E.B., Meinken G., Mausner L.F., Swailem F., D'Alessandro T., Cabahug C.J., Lau Y., Park T., Madajewicz S.* // Clin. Cancer Res. 1998. Vol. 4. P. 61.
4. *Gerbail T.* // J. Nucl. Med. 1997. Vol. 38, N 2. P. 230.
5. *Atkins H.L., Mausner L.F., Srivastava S.C., Meinken G.E., Cabahug C.J., D'Alessandro T.* // J. Nucl. Med. 1995. Vol. 36. N 5. P. 725.
6. *Stevenson N.R.* // Radiother. Oncol. 2016. Vol. 118. P. S97.
7. *Toporov Y.G., Andreyev O.I., Vakheto F.Z., Gavrilov V.D., Shrivastava S.C.* // Abstracts of the 9th Int. Symp. on the Synthesis and Applications of Isotopes and Isotopically Labelled Compounds. Edinburgh (UK), 2006. P. 64.
8. *Mausner L.F., Kolsky K.L., Joshi V., Srivastava S.C.* // Appl. Radiat. Isot. 1998. Vol. 49. P. 285.
9. *Ermolaev S.V., Zhuikov B.L., Kokhanyuk V.M., Srivastava S.C.* // J. Label. Compd. Radiopharm. 2007. Vol. 50. P. 611.
10. *Qaim S.M., Döhler H.* // Appl. Radiat. Isot. 1984. Vol. 35. P. 645.
11. *Stevenson N.R., George G.S., Simón J., Srivastava S.C., Mueller D.W., Gonzales G.R., Roger J.A., Frank R.K., Horn I.M.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 305. P. 99.
12. *Haddad F., Barbet J., Chatal J.F.* // Curr. Radiopharm. 2011. Vol. 4. P. 186.
13. *Kiselev M., Lambert B., Richards V., Skarupa W., Wardach M., Zehner J., Ermolaev S., Zhuikov B.* // 9th Int. Conf. on Isotopes Doha (Qatar), Nov. 12–16, 2017. P. 5.
14. *Ermolaev S.V., Zhuikov B.L., Kokhanyuk V.M., Matushko V.L., Srivastava S.C.* // Radiochim. Acta. 2020. Vol. 108. P. 327.
15. *Ermolaev S.V., Zhuikov B.L., Kokhanyuk V.M., Abramov A.A., Togaeva N.R., Khamianov S.V., Srivastava S.C.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2009. Vol. 280, N 2. P. 319.
16. *Серопегин Ю.Д., Жуйков Б.Л., Сривастава С.* Патент РФ № 2403639. 29 авг. 2008; US Patent 8449816 B2. Aug. 29, 2008.
17. *Nowotny H.J.* // Monatsh. Chem. 1951. Vol. 82. P. 336.
18. *Miedema A.R., Philips N.V.* // J. Less-Common Met. 1976. Vol. 46. P. 67.
19. *Doll W., Specker H.Z.* // Anal. Chem. 1958. Vol. 161. P. 354.
20. *Kono T.* // Jpn. Analyst. 1971. Vol. 20. P. 552.
21. *Leblond A.M., Boulin R.* // Chim. Anal. 1968. Vol. 50, N 4. P. 171.
22. *Tanaka K.* // Jpn. Analyst. 1964. Vol. 13. P. 725.
23. *Kuroda R., Oguma K., Kono N., Takahashi Y.* // Anal. Chim. Acta. 1972. Vol. 62. P. 343.
24. *Strelow F.W.* // Anal. Chem. 1963. Vol. 35. P. 1279.
25. *Strelow F.W., Bothma C.J.* // Anal. Chem. 1967. Vol. 39. P. 595.
26. *Жуйков Б.Л., Коняхин Н.А., Коханюк В.М., Сривастава С.* Патент РФ № 2393564. 12 сент. 2008; US Patent 8290110. Apr. 16, 2009.
27. *Zhuikov B.L., Kokhanyuk V.M., Konyakhin N.A., Vincent J.* // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., Sect. A. 1999. Vol. 438. P. 173.
28. National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory, USA. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2/>.
29. *Пономарев А.И.* Методы химического анализа железных, титаномагнетитовых и хромовых руд. М.: Наука, 1966. 407 с.
30. *Ермолаев С.В., Тобаева Н.Р., Лапицина Е.В., Жуйков Б.Л., Сривастава С.* Патент РФ № 2398296. 12 сент. 2008; US Patent 8097064. Jan. 17, 2012.

ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ РФЭС КЕРАМИК НА ОСНОВЕ МУРАТАИТА, СОДЕРЖАЩИХ ЛАНТАНИДЫ

© 2021 г. К. И. Маслаков^а, Ю. А. Тетерин^{а, б, *}, О. И. Стефановская^б, С. Н. Калмыков^{а, б, в},
А. Ю. Тетерин^б, К. Е. Иванов^б, С. С. Данилов^в, С. В. Юдинцев^{б, д}, Б. Ф. Мясоедов^б

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

^б НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1

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

^в Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, д. 19

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

*e-mail: yuteterin@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.08.2020, после доработки 03.08.2020, принята к публикации 19.09.2020

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены образцы керамики состава (мас%): 50 TiO₂, 10 CaO, 10 MnO₂, 5 Al₂O₃, 5 Fe₂O₃, 10 ZrO₂, 10 Ln₂O₃ (Ln = La, Ce, Nd, Ho) или 10 CeO₂. По данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, они состоят из муратаита, цирконолита и перовскита, в меньшем количестве имеются кричтонит, пирофанит–ильменит и рутил. В цериевых образцах доминирует Ce³⁺, отношение Ce³⁺ : Ce⁴⁺ равно 3 : 1 и не зависит от способа ввода элемента в шихту – в форме CeO₂ или Ce₂O₃. Во всех керамиках преобладает Fe³⁺, его доля составляет 92–94 отн%, тогда как марганец представлен только катионами Mn³⁺.

Ключевые слова: лантаниды, керамика, муратаит, валентность, РФЭС.

DOI: 10.31857/S0033831121060095

ВВЕДЕНИЕ

Высокорadioактивные отходы ядерной энергетики и оборонной деятельности (ВАО) остекловываются с целью последующего размещения в подземных хранилищах [1–5]. Стекла не вполне отвечают требованиям к матрицам отходов по безопасности и экономичности. Их емкость в отношении отходов довольно низка, особенно у алюмофосфатных стекол [1, 6], что снижает эффективность использования подземного хранилища ВАО. При контакте таких матриц с водами образуются коллоидные частицы, способные к миграции в геологической среде. Стекла – метастабильные образования и со временем будут кристаллизоваться, что вызовет увеличение скорости выщелачивания радионуклидов из-за появления растворимых новообразованных фаз [7]. В будущем предполагается использование новых технологий переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ), включая разделение ВАО

на группы элементов [3]. Это делает актуальным поиск новых матриц для иммобилизации актинидов, например, кристаллических материалов на основе титанатов и цирконатов [2–5, 8–10]. К таким перспективным матрицам актинидов и РЗЭ-актинидов относят, в частности [10, 11], керамики на основе фаз серии пирохлор (двукратная элементарная флюоритовая ячейка, *Pu*)–муратаит (трехкратная флюоритовая ячейка, *M3*) с промежуточными членами *M5* и *M8* (муратаиты с пяти- или восьмикратной ячейкой). При кристаллизации из расплава они формируются в последовательности: *Pu* → *M5* → *M8* → *M3* с образованием зональных зерен с максимальной концентрацией актинидов и редких земель в их центральной части [3, 11].

Легкие лантаниды цериевой группы (La, Ce, Nd, Sm, Pr) доминируют в составе РЗЭ-актинидной фракции, а также служат имитатором актинидов в соответствующих степенях окисления: La³⁺ и Nd³⁺ – для Am³⁺ и Cm³⁺, Ce^{3+/4+} – для Pu^{3+/4+}.

Поэтому данные о степени окисления лантанидов в керамиках представляют научный и практический интерес. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) позволяет определить элементный и ионный состав поверхности образцов [12–17]. Ранее этим способом проанализированы Ln и An-содержащие стекла и керамики [18–22], в том числе на основе муратаита. Сведений об изучении РФЭС керамик, содержащих La, Ce, Nd и Ho в литературе не обнаружено. Нами исследованы образцы керамики с La, Ce, Nd или Ho для определения состава поверхности и прогноза их поведения при длительном хранении и захоронении. Эти элементы выбраны в силу того, что среди продуктов деления в ВАО доминируют La, Ce и Nd. Кроме того, Ce в степенях окисления III и IV служит имитатором актинидов, например Pu(III) и Pu(IV). Гольмий введен для изучения влияния радиуса катиона элемента на фазовый состав керамик с РЗЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы синтезированы плавлением в печи ВТП-12/15 смесей состава (мас%): 50 TiO₂, 10 CaO, 10 MnO₂, 5 Al₂O₃, 5 Fe₂O₃, 10 ZrO₂, 10 Ln₂O₃ (Ln = La, Ce, Nd, Ho) или 10 CeO₂ в стеклоуглеродных тиглях при 1500°C в течение 0.5 ч и охлаждением после ее выключения. Их изучали методами рентгенофазового анализа (РФА) и растровой электронной микроскопии (СЭМ/ЭДС), часть результатов приведена в работе [23]. Спектры РФЭС записаны на приборе Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического излучения AlK_α ($h\nu = 1486.7$ эВ) с участков 300 на 700 мкм, что в десятки раз больше размеров зерен фаз в керамиках. Для получения неокисленной поверхности делали сколы с образцов и сразу же помещали в спектрометр. Энергии связи (E_b) измерены относительно E_b C 1s-электронов углеводородов на поверхности образца, равной 285.0 эВ. Ошибка в определении энергии связи и ширины линий составляет менее ±0.05 эВ, погрешность в определении интенсивности пика – не выше ±5%. Фон, связанный с вторично-рассеянными электронами, вычитали методом Ширли [24]. Анализ состава проводили по методике, описанной в работе [25], на глубину до 10 нм [26, 27].

РАДИОХИМИЯ том 63 № 6 2021

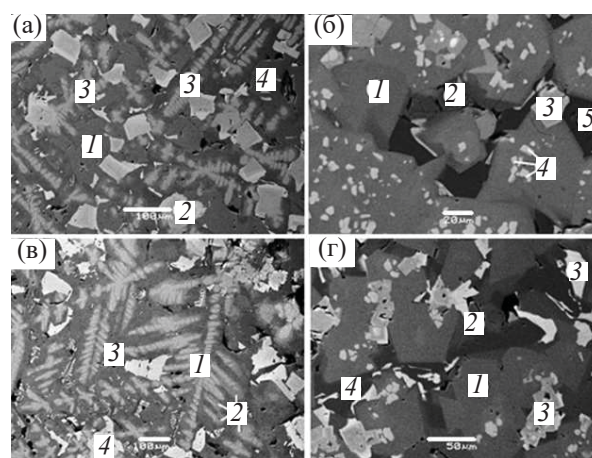


Рис. 1. СЭМ-изображение образцов La (а: 1 – муратаит, 2 – перовскит, 3 – цирконолит, 4 – кричтонит), Nd (б: 1, 2 – муратаит; 3 – перовскит; 4 – цирконолит; 5 – кричтонит); Ce3 (в: 1 – цирконолит; 2, 3 – муратаит; 4 – перовскит); Ce4 (г: 1, 2 – муратаит; 3 – перовскит; 4 – кричтонит). Масштабные метки равны 100 (а, в), 20 (б) и 50 (г) мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Строение образцов показано на рис. 1, относительное количество и состав фаз – в табл. 1 и 2. Лантаниды распределяются между муратаитом, цирконолитом, перовскитом, кричтонитом. В образцах La, Ce3, Ce4 и Nd наибольшие их концентрации наблюдаются в перовските, в образце Ce4 имеются два его типа: с низким и высоким содержанием церия. Фазовый состав керамик с церием несколько различается: образец Ce3 содержит меньше муратаита и в нем присутствует цирконолит. С уменьшением радиуса иона Ln количество перовскита снижается, а в гольмиевом образце он отсутствует. В образце с гольмием наибольшее содержание Ho отмечается в цирконолите. Основным концентратом Ln в керамиках является муратаит (все его модификации M5, M8 и M3), кроме образца La с наибольшим количеством перовскита.

Спектры ионов Ln в керамиках являются комбинацией их спектров в отдельных фазах. В обзорных спектрах образцов наблюдаются линии всех элементов, а также Оже-спектры углерода (C KLL), кислорода (O KLL) и железа (Fe LMM) (рис. 2). Их можно разделить на две части: низкоэнергетическую область (от 0 до 50 эВ) валентных электронов и область остовных электронов (выше 50 эВ). Рассмотрим строение этих областей более подробно.

Таблица 1. Целевой состав образцов и выявленные в них фазы, данные РФА и СЭМ/ЭДС

Образец	Содержание компонентов (мас%)							Фазы и их соотношение, по данным РФА и СЭМ/ЭДС ^a
	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Ln ₂ O ₃	
La	5	10	50	10	5	10	10	Z ~ M ~ P > C >> P/I > R
Ce3	5	10	50	10	5	10	10 (Ce ₂ O ₃)	Z > P ~ M > C
Ce4	5	10	50	10	5	10	10 (CeO ₂)	M > P > C > P/I
Nd	5	10	50	10	5	10	10	M > Z ~ P > C
Ho	5	10	50	10	5	10	10	M > Z > C

^a М – муратаит (все модификации), Р – перовскит, Z – цирконолит, С – кричтонит, P/I – пирофанит/ильменит, R – рутил.

Таблица 2. Формулы фаз в образцах керамик с лантанидами, данные СЭМ/ЭДС анализа^a

Образец	Фаза	Формулы, рассчитанные исходя из заряда катионов: Ce ³⁺ , Fe ³⁺ и Mn ³⁺
La	Цирконолит	[(Ca _{0.46} La _{0.03})Zr _{0.81} (Ti _{1.89} Al _{0.22} Mn _{0.45} Fe _{0.13})] _{4.06.90}
	Муратаит-5	(Ca _{1.30} La _{0.19} Zr _{0.76} Ti _{7.20} Al _{2.23} Mn _{2.17} Fe _{1.20}) _{15.0} O _{24.76}
	Муратаит-8	(Ca _{0.76} La _{0.88} Zr _{0.42} Ti _{16.57} Al _{2.67} Mn _{2.60} Fe _{2.06}) _{26.0} O _{45.81}
	Перовскит	[(Ca _{0.72} La _{0.20})(Ti _{0.96} Al _{0.03} Mn _{0.01} Fe _{0.01})] _{1.92} O _{3.0}
	Кричтонит	[(Ca _{0.68} La _{0.81})(Zr _{0.33} Ti _{14.33} Al _{1.64} Mn _{2.12} Fe _{1.49})] _{21.39} O _{38.0}
Ce3	Цирконолит	[(Ca _{0.43} Ce _{0.07})Zr _{0.83} (Ti _{1.89} Al _{0.18} Mn _{0.46} Fe _{0.13})] _{4.0} O _{6.93}
	Муратаит-5	(Ca _{1.74} Ce _{0.41} Zr _{1.67} Al _{1.22} Ti _{7.70} Mn _{1.75} Fe _{0.50}) _{15.0} O _{25.42}
	Муратаит-8	(Ca _{2.27} Ce _{0.69} Zr _{1.01} Ti _{12.95} Al _{4.11} Mn _{3.17} Fe _{1.80}) _{26.0} O _{43.27}
	Перовскит	(Ca _{0.61} Ce _{0.24} Zr _{0.01} Ti _{0.95} Al _{0.05} Mn _{0.03}) _{1.89} O _{3.0}
	Кричтонит	(Ca _{0.84} Ce _{0.74} Zr _{0.24} Ti _{14.44} Al _{1.58} Mn _{2.07} Fe _{1.49}) _{21.41} O _{38.0}
Ce4	Муратаит-5	(Ca _{1.62} Ce _{0.32} Zr _{1.51} Ti _{7.32} Al _{1.88} Mn _{1.76} Fe _{0.59}) _{15.0} O _{25.21}
	Муратаит-8	(Ca _{0.88} Ce _{0.81} Zr _{0.41} Ti _{17.08} Al _{2.42} Mn _{2.37} Fe _{2.01}) _{26.0} O _{46.15}
	Перовскит 1	[(Ca _{0.69} Ce _{0.19})(Ti _{0.95} Al _{0.06} Mn _{0.03})] _{1.92} O _{3.0}
	Перовскит 2	[(Ca _{0.51} Ce _{0.32})(Ti _{0.99} Mn _{0.03} Fe _{0.01})] _{1.85} O _{3.0}
	Кричтонит	(Ca _{0.73} Ce _{0.67} Zr _{0.34} Ti _{14.06} Al _{2.0} Mn _{1.95} Fe _{1.66}) _{21.40} O _{38.0}
Nd	Цирконолит	[(Ca _{0.52} Nd _{0.16})Zr _{0.72} (Ti _{1.89} Al _{0.30} Mn _{0.32} Fe _{0.10})] _{4.0} O _{6.88}
	Муратаит-5	(Ca _{2.21} Nd _{0.98} Zr _{3.12} Ti _{7.23} Al _{0.57} Mn _{0.70} Fe _{0.20}) _{15.0} O _{26.20}
	Муратаит-8	(Ca _{2.88} Nd _{0.88} Zr _{1.74} Ti _{13.73} Al _{2.39} Mn _{3.08} Fe _{1.31}) _{26.0} O _{43.76}
	Перовскит	[(Ca _{0.58} Nd _{0.14})(Ti _{0.93} Al _{0.14} Mn _{0.07} Fe _{0.04})] _{1.91} O _{3.0}
	Кричтонит	(Mn _{2.91} Fe _{2.98} Ti _{14.28} Al _{1.43}) _{21.60} O _{38.0}
Ho	Цирконолит	[(Ca _{0.50} Ho _{0.48})Zr _{0.81} (Ti _{1.97} Mn _{0.20} Fe _{0.05})] _{4.0} O _{7.04}
	Муратаит-8	(Ca _{3.10} Ho _{1.15} Zr _{1.98} Ti _{13.37} Al _{2.71} Mn _{2.72} Fe _{0.94}) _{26.0} O _{43.76}
	Муратаит-3	(Ca _{1.33} Ho _{0.11} Zr _{0.23} Ti _{5.88} Al _{1.40} Mn _{1.17} Fe _{0.87}) _{11.0} O _{18.31}
	Перовскит	(Ca _{0.80} Ti _{1.0} Mn _{0.09} Fe _{0.03} Zr _{0.01} Ho _{0.04}) _{1.96} O _{3.0}
	Кричтонит	(Ca _{3.26} Ho _{0.19} Zr _{0.32} Ti _{12.85} Al _{2.34} Mn _{2.21} Fe _{1.55}) _{22.77} O _{38.0}

^a В образцах La, Ce4, Ho имеется также пирофанит–ильменит состава (Fe_{0.4}Mn_{0.6})TiO₃, а в образце La – еще и рутил, TiO₂.

Таблица 3. Энергии связи электронов (E_b^a , эВ) и ширины линий (Γ^b , эВ) спектров образцов

Образец	МО	Al 2p	Zr 3d _{5/2}	Ca 2p _{3/2}	Ti 2p _{3/2}	Mn 2p _{3/2}	Fe ²⁺ 2p _{3/2} , Fe ³⁺ 2p _{3/2}	Ln 3d _{5/2}	O 1s	C 1s
La	5.0, 7.0, 17.8, 20.6, 22.6, 25.5, 30.8, 37.6, 44.0, 48.6	74.3 (1.2)	182.6 (1.1)	347.4 (1.5)	458.9 (1.3)	641.4 (2.4), 4.6 sat ₁ (48%)	708.8 (1.7), 710.7 (3.0)	834.8 (2.1), 4.0 sat (82%)	530.3 (1.2), 531.9 (1.3)	285.0 (1.3), 289.0 (2.1)
Ce3	1.7, 4.9, 7.3, 18.1, 20.8, 22.6, 25.2, 30.8, 37.4, 43.7, 48.6	74.4 (1.4)	182.6 (1.3)	347.0 (1.5)	458.4 (1.4)	641.3 (2.5), 1.7 sat ₁ (21%), 5.8 sat ₂ (43%)	709.1 (1.7), 711.0 (3.0)	881.6 (3.2), 4.0 sat (133%)	530.2 (1.4), 531.6 (1.5)	285.0 (1.3), 289.1 (1.6)
Ce4	1.9, 4.9, 7.3 18.1, 20.9, 22.5, 25.2, 30.7, 37.4, 43.7, 48.7	74.3 (1.4)	182.6 (1.2)	347.0 (1.6)	458.8 (1.4)	641.5 (2.6), 4.3 sat ₁ (44%)	709.0 (1.7), 711.0 (3.0)	881.6 (2.9), 4.0 sat (173%)	530.2 (1.4), 531.6 (1.5)	285.0 (1.3), 288.9 (1.6)
Nd ^b	4.9, 7.4, 19.6, 22.4, 25.3, 30.7, 37.5, 43.8, 48.6, 50.8	74.2 (1.3)	182.6 (1.1)	347.1 (1.5)	458.8 (1.4)	641.4 (2.5), 4.6 sat ₁ (53%)	709.0 (1.7), 710.6 (3.0)	– 982.1 (5.0)	530.2 (1.3), 531.7 (1.4)	285.0 (1.3), 288.9 (1.8)
Ho ^г	4.5, 6.9, 10.3, 19.5, 22.1, 25.1, 30.6, 37.4, 43.5, 48.5, 50.9	74.1 (1.3)	182.6 (1.1)	346.9 (1.5)	458.7 (1.3)	641.4 (2.6), 5.4 sat ₁ (34%)	708.8 (1.7), 710.5 (3.0)	1352.5 (3.9)	530.2 (1.3), 531.7 (1.4)	285.0 (1.3), 288.9 (1.5)

^a Значения E_b приведены относительно $E_b(C 1s) = 285.0$ эВ.

^b Величины Γ даны в скобках.

^b Энергии связи Nd 4d-электронов равны 122.5 (2.3) и 125.2 (2.9) эВ.

^г Энергии связи Ho 4d-электронов: 161.1(2.6), 163.4(1.8), 166.8(4.9) эВ.

Область валентных электронов. В интервале спектра от 0 до 15 эВ наблюдаются линии электронов внешних (ВМО), а в диапазоне от 15 до 50 эВ – внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО) (рис. 2, а–г, табл. 3). Спектр электронов ВМО содержит ряд максимумов, но не позволяет получить информацию о составе образца. Слабый максимум при 1.7 эВ (рис. 3, а) связан с Ce 4f-электронами, не участвующими в химической связи ионов Ce³⁺ [28]. Наблюдаются линии Ca 3s-, Mn 3p-, Zr 4s- и O 2s-электронов, интенсивность которых можно использовать для качественного и количественного элементного анализа.

Область остовных электронов. Элементный и ионный состав может быть определен на основании интенсивностей, энергий и структуры линий остовных электронов (табл. 3): Mn 2p- (рис. 4, а), Fe 2p- (рис. 4, б), C 1s- (рис. 4, в), Zr 3d- (рис. 4, г) и Al 2p- (рис. 5, а), O 1s- (рис. 5, б), Ca 2p- (рис. 5, в), Ti 2p- (рис. 5, г) электронов. Структура спектра Mn

2p-электронов (рис. 4, а) характерна для Mn³⁺ [29]. Спектр Fe 2p-электронов образцов имеет сложную структуру (рис. 4, б), вместо спин-дублета с $\Delta E_{st} = 13.1$ эВ наблюдается суперпозиция спектров ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ [30]. Компоненты этого дублета для Fe²⁺ наблюдаются в общем спектре в виде плеча на сложной структуре спектра Fe³⁺ в области меньшей энергии связи при $E_b(Fe 2p_{3/2}) = 709.1$ эВ с $\Gamma(Fe 2p_{3/2}) = 1.7$ эВ (рис. 4, б). В образцах доминирует Fe³⁺, его количество равно 92–94 ат.-%.

В спектре C 1s-электронов углерода на поверхности образцов наблюдается линия CO₃²⁻-группы (рис. 4, в). Спектр Zr 3d-электронов состоит из дублета с $\Delta E_{st}(Zr 3d) = 2.4$ эВ (табл. 3, рис. 4, г). Энергия связи Zr 3d_{5/2}-электронов близка к величине для ZrO₂, равной 182.6 эВ [26].

Энергия связи Al 2p-электронов для изученных керамик сравнима со значением для Al₂O₃ [12] (рис. 5, а), для Ca 2p_{3/2}-электронов (рис. 5, в) примерно равна 346.0 эВ, что характерно для CaO [25],

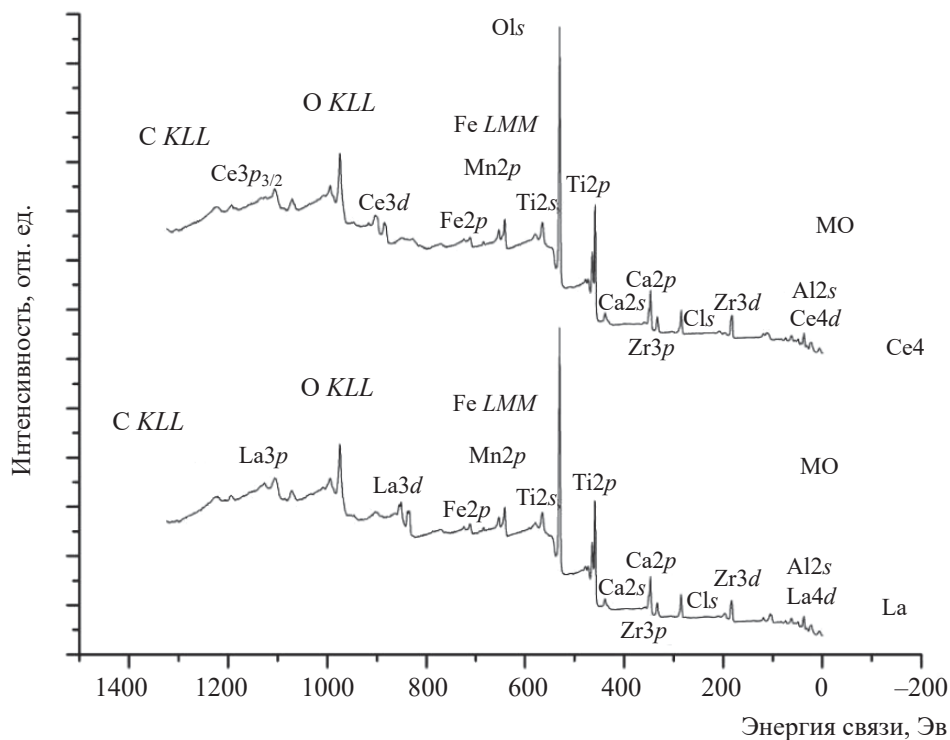


Рис. 2. Обзорные спектры керамик на примере образцов Ce4 (а) и La (б).

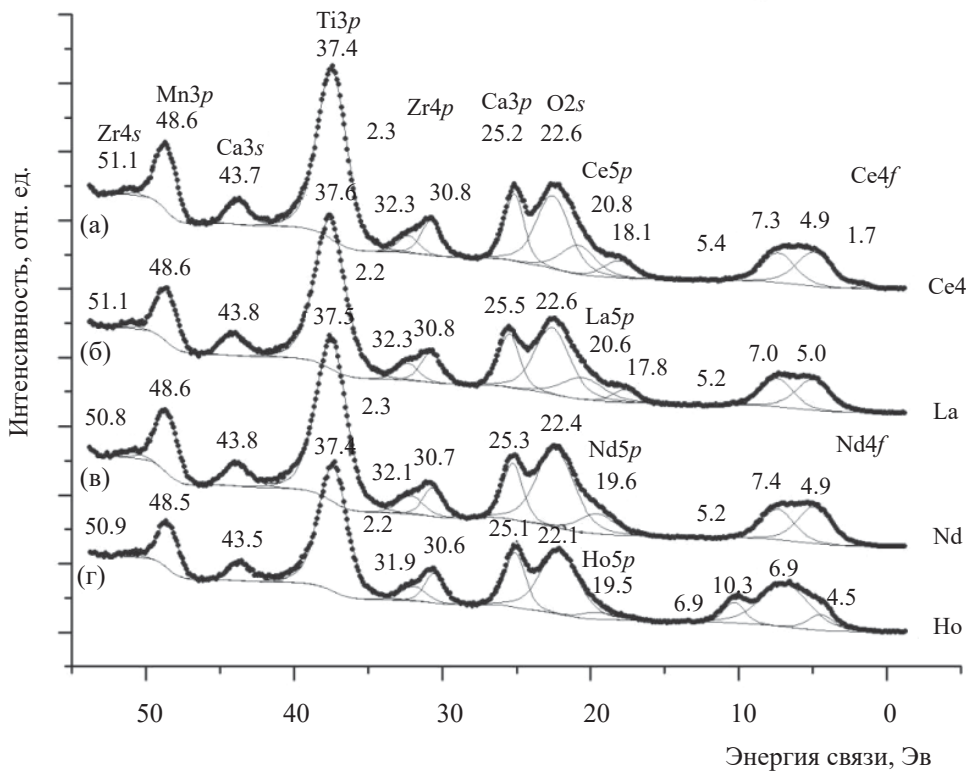


Рис. 3. Спектры валентных электронов керамик Ce4 (а), La (б), Nd (в) и Ho (г).

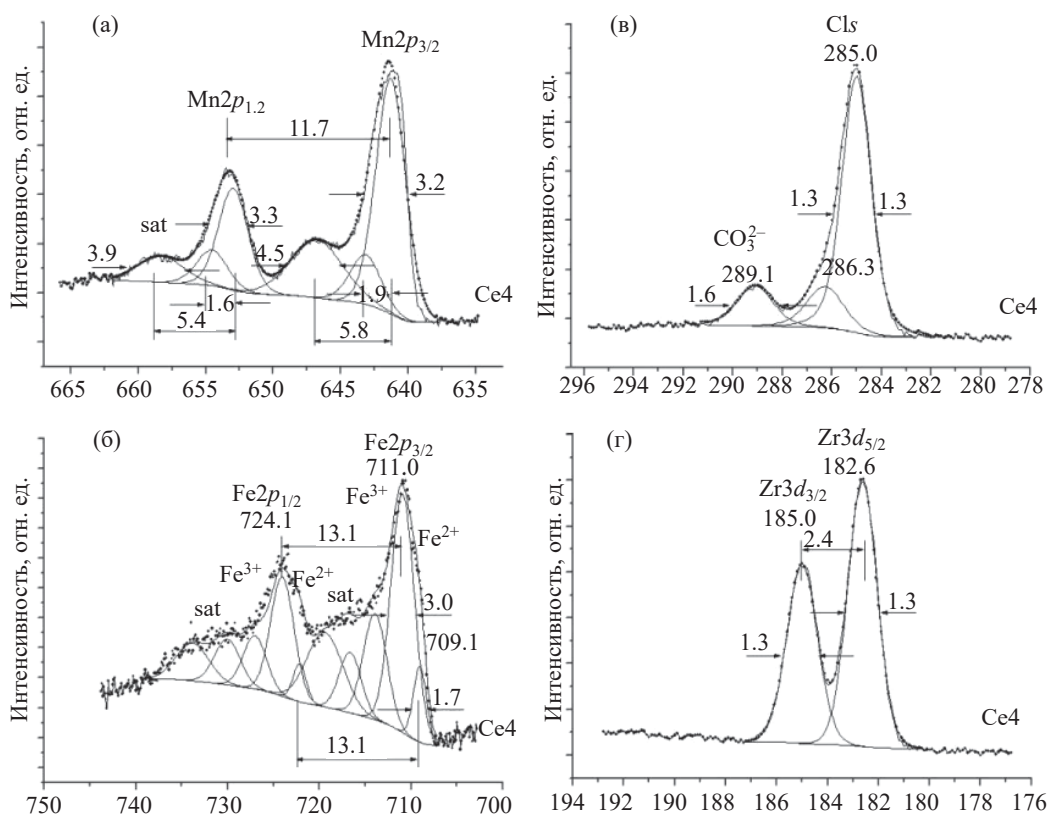


Рис. 4. Спектры Mn 2p- (а), Fe 2p- (б), C 1s- (в) и Zr 3d-электронов (г) керамики Ce4.

а для Ti 2p_{3/2}-электронов (рис. 5, г) мало зависит от состава образцов (табл. 3). Спектр O 1s-электронов состоит из двух линий (рис. 5, б, табл. 3) при 530.2 и 531.6 эВ с интенсивностями 85 и 15% соответственно. С учетом выражения (1) [25] длины связей элемент–кислород R_{Э-О} определены как 0.210 и 0.186 нм:

$$R_{Э-О} \text{ (нм)} = 2.27 (E_b - 519.4)^{-1}. \quad (1)$$

Эти значения характеризуют длины связей элемент–кислород в объеме изученных образцов и на их поверхности. Предполагается, что величина 0.210 нм является усредненной для длин связей кислорода и металлов (Al–O, Ca–O, Ti–O, Mn–O, Fe–O, Zr–O, Ln–O), присутствующих в образце, а значение 0.186 нм относится к связям металлов с гидроксильными группами, адсорбированными на поверхности из окружающей среды.

Структура спектра La 3d-электронов образца La обусловлена спин-орбитальным расщеплением с $\Delta E_{sl} = 16.8$ эВ [31] и многоэлектронным возбужде-

нием (рис. 6, а, табл. 3) и типична для катиона La³⁺ [14].

Структура спектров Ce 3d-электронов образцов Ce3 и Ce4 характерна для смеси ионов Ce³⁺ и Ce⁴⁺ (рис. 6, б, в). В работе [28] предложена оригинальная методика, позволяющая на основании интенсивности одиночной линии спектра Ce 3d-электронов при 916.8 эВ определить ионный состав поверхности образца (соотношение количеств Ce³⁺ и Ce⁴⁺). С ее использованием установлено, что в образце Ce4 содержится 25 отн% Ce⁴⁺ и 75 отн% Ce³⁺, а в Ce3 – 26 отн% Ce⁴⁺ и 74 отн% Ce³⁺. Состояние Ce³⁺ доминирует независимо от того, в каком виде (CeO₂ или Ce₂O₃) элемент вводили в шихту. Это согласуется с данными рентгеновской абсорбционной спектроскопии (РАС), согласно которым церий в этих образцах находится преимущественно в состоянии Ce³⁺ [23].

Сложная структура спектра Nd 3d-электронов для образца Nd, обусловленная спин-орбитальным расщеплением с $\Delta E_{sl} = 22.2$ эВ [14], мультиплетным расщеплением и многоэлектронным возбуждением,

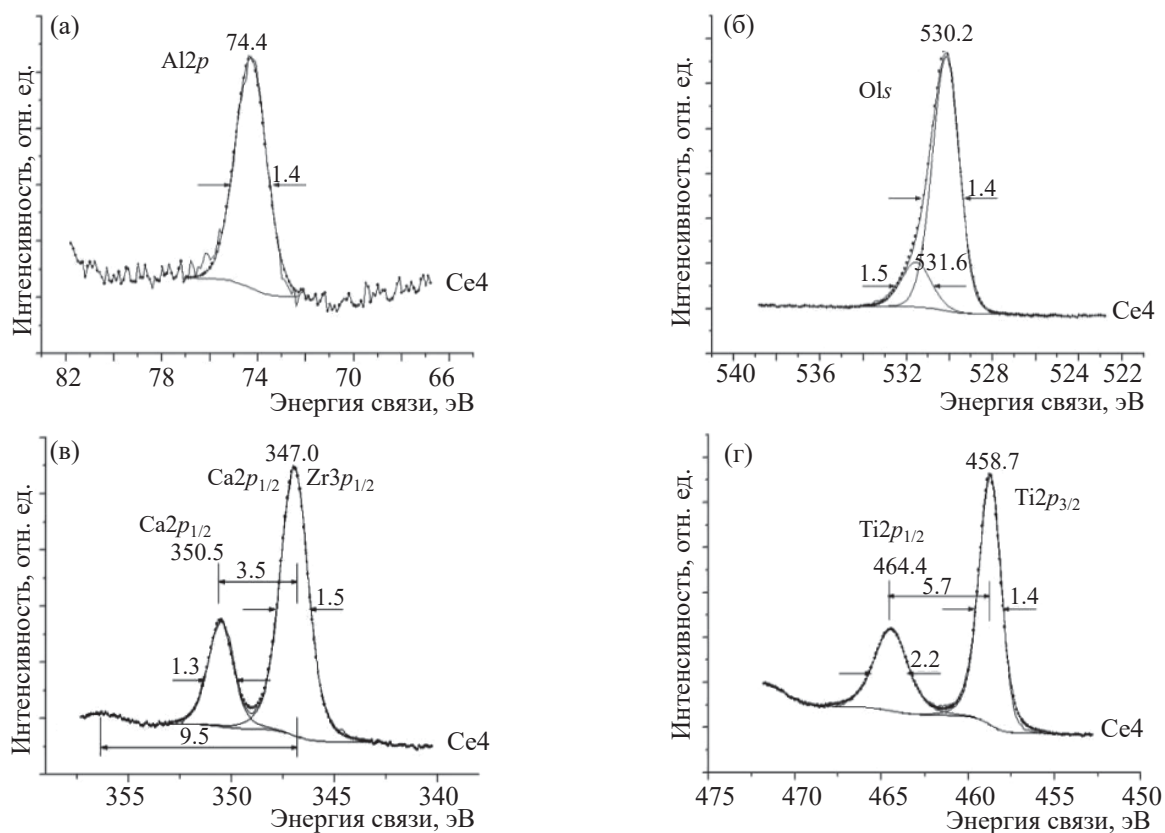


Рис. 5. Спектры Al 2*p*- (а), O 1*s*- (б), Ca 2*p*- (в) и Ti 2*p*-электронов (г) керамики Ce4.

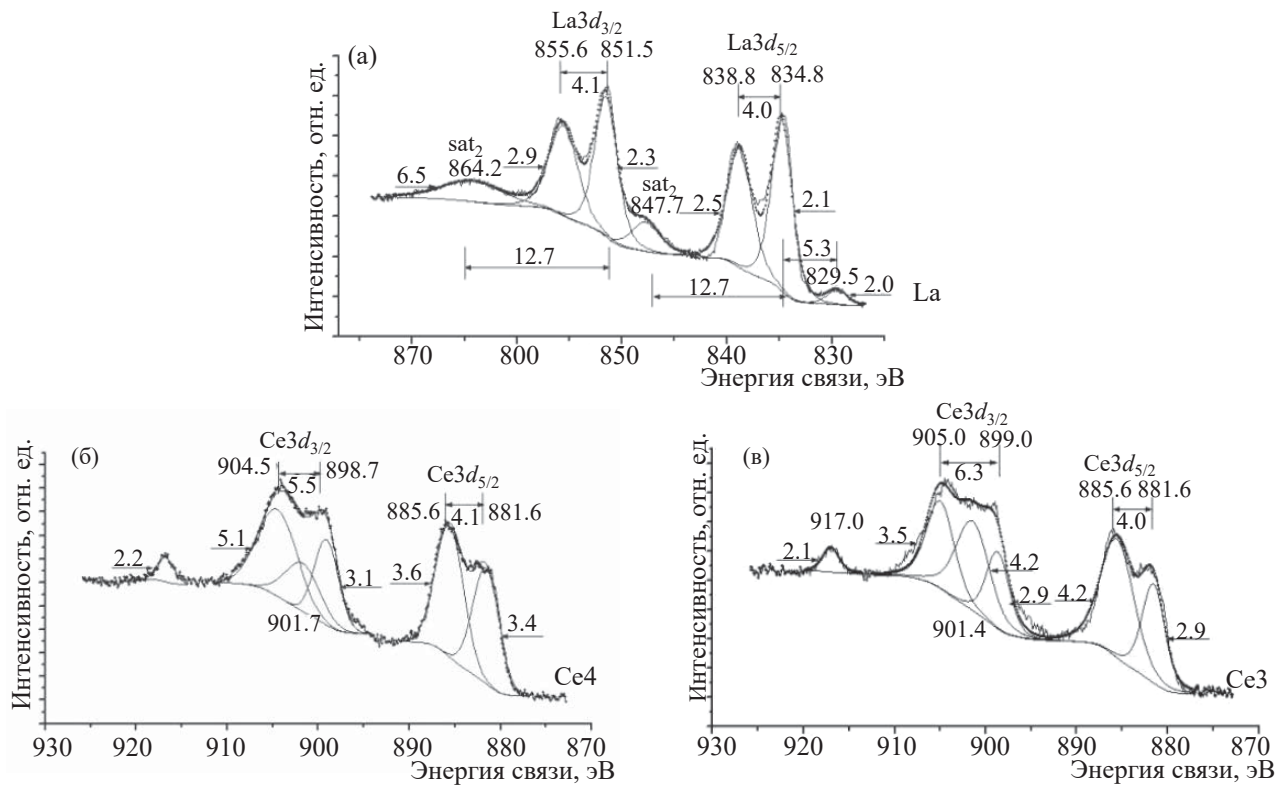


Рис. 6. Спектры РЗЭ 3*d*-электронов (La или Ce) для керамик La (а), Ce3 (б) и Ce4 (в).

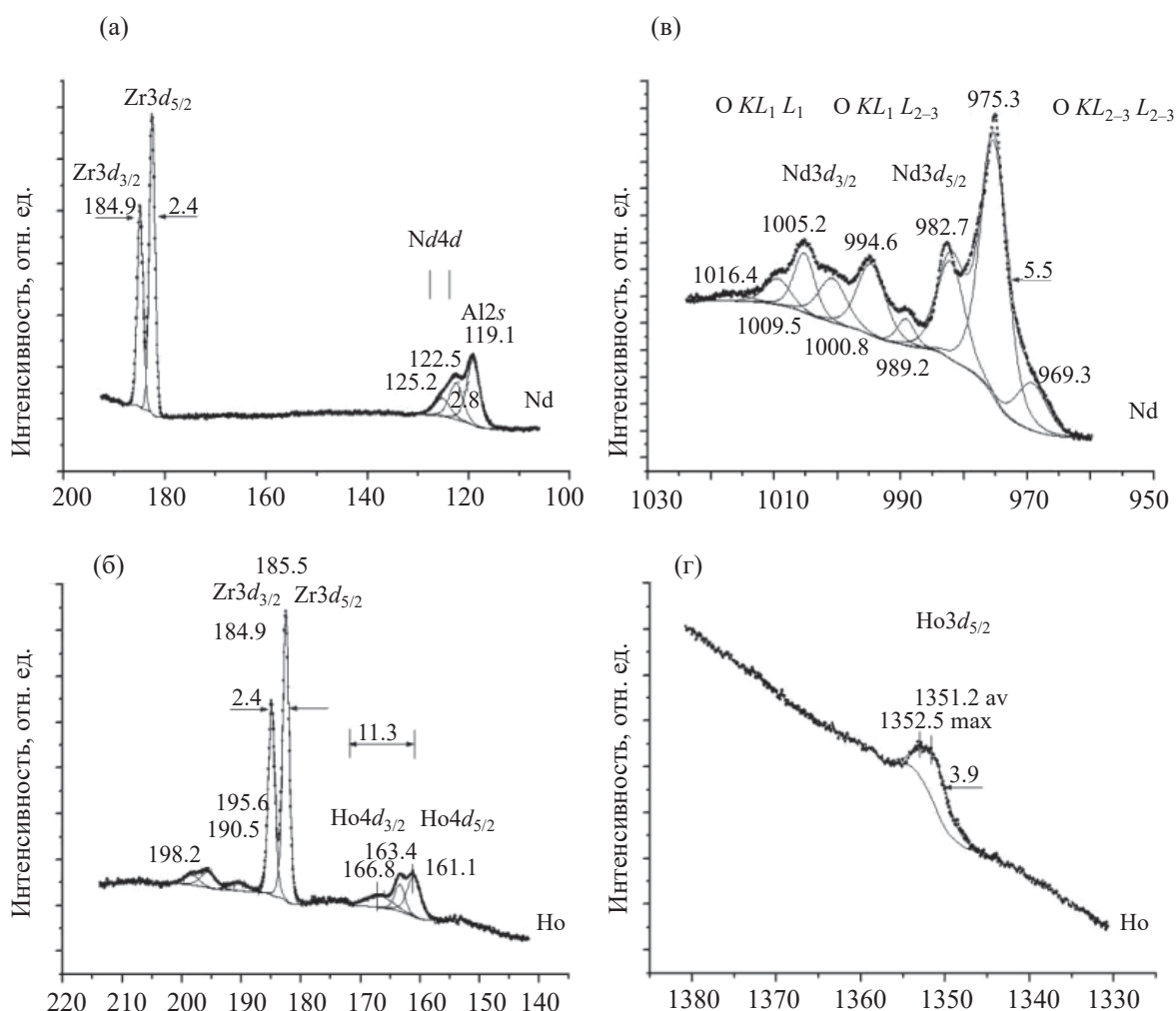


Рис. 7. Спектры Nd 4d- (а) и Ho 4d-электронов (б), а также Nd 3d- (в) и Ho 3d-электронов (г) для керамики с неодимом (образец Nd) и с гольмием (образец Ho).

накладывается на структуру O KLL Оже-спектра кислорода (рис. 7, в). Несмотря на это, удалось определить энергии связи электронов линий спин-дублета, равные $E_b(\text{Nd } 3d_{5/2}) = 982.1$ эВ и $E_b(\text{Nd } 3d_{3/2}) = 1005.2$ эВ, которые характерны для Nd^{3+} в Nd_2O_3 [14] (рис. 7, в, табл. 3). Спектр Nd 4d-электронов с $\Delta E_{sl} = 9.9$ эВ [32] накладывается на спектр алюминия Al 2s (рис. 7, а). Однако наблюдаемые два максимума при 122.5 и 125.2 эВ характерны для Nd 4d-электронов катиона Nd^{3+} в Nd_2O_3 [14].

Спектр Ho 3d_{5/2}-электронов образца Ho с $\Delta E_{sl} = 40.1$ эВ [31] наблюдается при средневзвешенной энергии связи, равной 1351.2 эВ (рис. 7, г). Имеется максимум при 1352.5 эВ, что отвечает энергии связи Ho 3d_{5/2}-электронов в Ho_2O_3 .

Наблюдаемые максимумы в спектре согласуются с данными для Ho^{3+} в Ho_2O_3 [14]. Структура спектра Ho 4d-электронов образца Ho с $\Delta E_{sl} = 11.3$ эВ [32] частично перекрывается со спектром 3d-электронов Zr (рис. 7, б). Поэтому интенсивность линий спектра 4d-электронов и содержание гольмия определяются с большой погрешностью. При определении степени окисления металлов в изученных образцах керамик использовались данные работы [33].

Метод РФЭС позволяет анализировать состав и валентное состояние элементов на поверхности образца до глубины 10 нм [27]. Это делает его незаменимым при анализе изменений матриц после взаимодействия с раствором [34]. Остается открытым вопрос, в какой степени данные для этого слоя

Таблица 4. Элементный состав поверхности изученных образцов по данным РФЭС и их целевой валовой состав, нормированные на один атом циркония^a

Образец	Тип данных	Элементный состав в расчете на 1 атом Zr
La	РФЭС, поверхность	$Al_{1.24}Ca_{1.79}Ti_{6.47}Mn_{2.32}Fe_{1.10}Zr_{1.00}La_{1.17}O_{22.65+3.22}C_{5.13+1.02}$
	Валовой состав	$Al_{1.22}Ca_{2.20}Ti_{7.75}Mn_{1.43}Fe_{0.77}Zr_{1.00}La_{0.75}O_{26.7}$
Ce3	РФЭС, поверхность	$Al_{1.27}Ca_{1.72}Ti_{6.62}Mn_{2.57}Fe_{1.41}Zr_{1.00}Ce_{0.92}O_{22.23+5.22}C_{8.53+0.96}$
	Валовой состав	$Al_{1.22}Ca_{2.20}Ti_{7.76}Mn_{1.43}Fe_{0.78}Zr_{1.00}Ce_{0.70}O_{29.80}$
Ce4	РФЭС, поверхность	$Al_{1.28}Ca_{1.78}Ti_{6.36}Mn_{2.18}Fe_{1.27}Zr_{1.00}Ce_{0.64}O_{20.87+3.93}C_{6.50+1.00}$
	Валовой состав	$Al_{1.23}Ca_{2.21}Ti_{7.77}Mn_{1.43}Fe_{0.78}Zr_{1.00}Ce_{0.72}O_{27.07}$
Nd	РФЭС, поверхность	$Al_{1.27}Ca_{1.77}Ti_{6.74}Mn_{2.47}Fe_{0.93}Zr_{1.00}Nd_{0.80}O_{22.49+3.32}C_{6.46+0.93}$
	Валовой состав	$Al_{1.23}Ca_{2.20}Ti_{7.76}Mn_{1.43}Fe_{0.77}Zr_{1.00}Nd_{0.74}O_{26.71}$
Ho	РФЭС, поверхность	$Al_{1.20}Ca_{1.70}Ti_{6.55}Mn_{1.83}Fe_{0.99}Zr_{1.00}Ho_{0.70}O_{23.18+3.47}C_{5.37+0.79}$
	Валовой состав	$Al_{1.22}Ca_{2.21}Ti_{7.77}Mn_{1.43}Fe_{0.77}Zr_{1.00}Ho_{0.65}O_{26.60}$

^a Для кислорода и углерода приведен состав для двух химических состояний (см. рис. 4, 5).

можно распространять на всю керамику. Между результатами РФЭС и РАС образцов имеется некоторое расхождение, проявленное в меньшей доле окисленных форм Ce и U при анализе методом РАС [22, 23]. Это может быть связано с окислением элементов на поверхности образца при хранении в среде воздуха. При изучении браннерита показано, что доля такого урана оценивается в 10% от его общего количества [35]. Чтобы уменьшить влияние этого фактора, сколы с образцов при РФЭС исследовании делались непосредственно перед их размещением в спектрометре. Еще одна причина различий данных РФЭС и РАС – более грубая оценка соотношения степеней окисления методом РАС. Поэтому РФЭС дает более корректную оценку содержания катионов разной валентности. Изучение Ce-браннерита показало [36], что расхождение между данными РФЭС для поверхности образца и данными РАС для объема сравнительно невелико. Отметим, что знание состава и валентности элементов в поверхностном слое очень важны, поскольку эта область матрицы подвергается воздействию раствора. Выщелачивание из матриц элементов переменной валентности (III, IV) выше у катионов меньшего заряда и большей основности, т.е. у Ce^{3+} и Pu^{3+} , а способность к образованию комплексов у них ниже, чем у Ce^{4+} и Pu^{4+} [37, 38]. По данным РФЭС, состав поверхности образцов (табл. 4) несколько отличен от валового состава керамик (табл. 1). Для понимания точных причин этого расхождения требуются дальнейшие исследования образцов.

ВЫВОДЫ

Изучены образцы потенциальной матрицы для иммобилизации актинидов и лантанидов, состоящие в основном из муратаита, цирконолита и перовскита. Методом РФЭС определены состав и валентное состояние элементов в поверхностном слое образцов толщиной до 10 нм. Содержания в нем Mn и Fe выше, Ca и Ti ниже валовых концентраций в образцах. Отношение Ce^{3+} и Ce^{4+} в образцах равно 3 : 1 независимо от формы введения церия в шихту. Железо находится в виде Fe^{3+} (92–94 отн%) и Fe^{2+} (6–8 отн%), а марганец присутствует в состоянии Mn^{3+} . Средняя длина связи Al–O, Ca–O, Ti–O, Mn–O, Fe–O, Zr–O, Ln–O определена как 0.210 нм.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при поддержке РФФИ (проекты №18-29-12032, №20-03-00333) на установке, приобретенной на средства Программы развития МГУ им. М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В., Кушников В.В., Матюнин Ю.И., Полуэктов П.П., Поля-

- ков А.С., Тетерин Э.Г. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. 172 с.
- Radioactive Waste Forms for the Future / Eds W. Lutze, R.C. Ewing. Elsevier, 1988. 789 p.
 - Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Петров В.А., Бычков А.В. Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. М.: ИФЗ РАН, 2008. 280 с.
 - Donald I.W. Waste Immobilization in Glass and Ceramic-based Hosts: Radioactive, Toxic, and Hazardous Wastes. UK: Wiley, 2010. 507 p.
 - Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies: Woodhead Publishing Ser. in Energy, N 12 / Ed. M.I. Ojovan. Cambridge: Woodhead, 2011. 487 p.
 - Власова Н.В., Ремизов М.Б., Козлов П.В., Беланова Е.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2017. № 3. С. 32–37.
 - Malkovsky V.I., Yudinsev S.V., Aleksandrova E.V. // J. Nucl. Mater. 2018. V. 508. P. 212–218.
 - Ringwood A.E. // Mineral. Magaz. 1985. Vol. 49. P. 159–176.
 - Lumpkin G.R. // Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry / Eds J.K. Gibson, W.A. de Jong. Wiley, 2018. P. 333–377.
 - Stefanovsky S.V., Yudinsev S.V. // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. P. 962–994.
 - Laverov N.P., Yudinsev S.V., Stefanovskii S.V., Omel'yanenko B.I., Nikonov B.S. // Radiochemistry. 2011. Vol. 53, N 3. P. 229–243.
 - Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 255 с.
 - Teterin Y.A., Teterin A.Y. // Russ. Chem. Rev. 2004. Vol. 73. P. 541–580.
 - Teterin Y.A., Teterin A.Y. // Russ. Chem. Rev. 2002. Vol. 71. P. 347–381.
 - Gresch R., Muller-Warmuth W., Dutz H. // J. Non-Cryst. Solids. 1979. Vol. 34. P. 127–136.
 - Lam D.J., Paulikas A.P., Veal B.W. // J. Non-Cryst. Solids. 1980. Vol. 42. P. 41–48.
 - Pantano C.G. // Glass Science: Experimental Techniques of Glass Science / Eds C.J. Simmons, O.H. El-Bayoumi. Am. Ceram. Soc., 1993. P. 129–160.
 - Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Stefanovsky S.V., Kalmykov S.N., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Danilov S.S. // J. Non-Cryst. Solids. 2018. Vol. 482. P. 23–29.
 - Maslakov K.I., Teterin Y.A., Ryzhkov M.V., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Petrov P.K., Farnand I. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. Vol. 20. P. 16167–16175.
 - Maslakov K.I., Stefanovsky S.V., Teterin A.Yu., Marra J.C. // Glass Phys. Chem. 2009. Vol. 35. P. 22–28.
 - Maskakov K.I., Teterin A.Yu., Teterin Yu.A., Ivanov K.E., Yudinsev S.V., Stefanovskii S.V. // Radiochemistry. 2012. Vol. 54. P. 115–121.
 - Маслаков К.И., Тетерин Ю.А., Стефановская О.И., Калмыков С.Н., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е., Юдинцев С.В., Мясогдов Б.Ф. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 5. С. 400–408.
 - Stefanovsky S.V., Yudinsev S.V., Nickolsky M.S., Stefanovsky O.I., Skvortsov M.V. // J. Nucl. Mater. 2020. Vol. 529. Article ID 151958.
 - Shirley D.A. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5. P. 4709–4714.
 - Sosulnikov M.I., Teterin Yu.A. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 1992. Vol. 59. P. 111–126.
 - Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. 336 с.
 - Ngo D., Liu H., Kaya H., Chen Z., Kim S.H. // J. Am. Ceram. Soc. 2019. Vol. 102. P. 6649–6657.
 - Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Popel A.J., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Petrov V.G., Springell R., Scott T.B., Farnan I. // Appl. Surf. Sci. 2018. Vol. 448. P. 154–162.
 - Ilton E.S., Post J.E., Heaney P.J., Ling F.T., Kerisit S.N. // Appl. Surf. Sci. 2016. Vol. 366. P. 475–485.
 - Yamashita T., Hayes P. // Appl. Surf. Sci. 2008. Vol. 254. P. 2441–2449.
 - Trzhaskovskaya M.B., Yarzhemsky V.G. // Atom. Data Nucl. Data Tables. 2018. Vol. 119. P. 99–174.
 - Yarzhemsky V.G., Nefedov V.I., Trzhaskovskaya M.B., Band I.M., Szargan R. // J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2002. Vol. 123, N 1. P. 1–10.
 - NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. Version 4.1. Gaithersburg: National Inst. of Standards and Technology, 2012.
 - Ngo D., Liu H., Chen Z., Kaya H., Zimudzi T.J., Gin S., Mahadevan T., Du J., Kim S.H. // NPJ Mater. Degrad. 2020. Vol. 4. N 1. <https://doi.org/10.1038/s41529-019-0105-2>.
 - Finnie K.S., Zhang Z., Vance E.R., Carter M.L. // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 317. P. 46–53.
 - Aluri E.R., Bachiu L.M., Grosvenor A.P., Forbes S.H., Greedan J.E. // Surf. Interface Anal. 2017. Vol. 49. P. 1335–1344.
 - Runde W. // Los Alamos Sci. 2000. N 26, Vol. 2. P. 392–411.
 - Choppin G.R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2007. Vol. 273, N 3. P. 695–703.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ ТЕХНЕЦИЯ В НАТРИЙАЛЮМОЖЕЛЕЗОФОСФАТНОЕ СТЕКЛО: СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ И ЖЕЛЕЗА, ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКЛА

© 2021 г. С. С. Данилов^{а, *}, А. В. Фролова^а, А. Ю. Тетерин^б, К. И. Маслаков^б,
Ю. А. Тетерин^{а, б}, С. А. Куликова^а, С. Е. Винокуров^а

^а Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119334, Москва, ул. Косыгина, д. 19

^б НИЦ «Курчатовский институт», 123098, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

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

*e-mail: danilov070992@gmail.com

Поступила в редакцию 05.10.2020, после доработки 01.06.2021, принята к публикации 08.06.2021

Синтезированы образцы стекла в системе, мол%: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Fe}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$, содержащие 3 мас% KTcO_4 . Полученные образцы стекла исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что степень окисления технеция – Tc(IV) , что отличается от поведения рения в аналогичных условиях; около 83% Fe присутствует в виде Fe(III) , остальное количество – Fe(II) . Показана высокая устойчивость стекла к выщелачиванию при 90°C в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003: скорость выщелачивания Tc из стекла составляет около 3×10^{-6} г/(см²·сут).

Ключевые слова: иммобилизация, остекловывание, алюможелезофосфатное стекло, технеций, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

DOI: 10.31857/S0033831121060101

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее экологически безопасным способом обращения с высокоактивными отходами (ВАО) является их включение в твердые высокоустойчивые матрицы с последующим размещением в хранилищах. В настоящее время единственной промышленно реализованной технологией иммобилизации ВАО является остекловывание с использованием алюмофосфатного или боросиликатного стекла.

Радионуклид ^{99}Tc является продуктом деления, содержащимся в отработавшем ядерном топливе (ОЯТ); выход при делении в тепловых реакторах 6.1 мас%, годовая наработка ^{99}Tc легководным реактором мощностью 1000 МВт составляет 21 кг [1]. Период полураспада ^{99}Tc составляет 213 тысяч лет, и в условиях окружающей среды Tc в форме пертехнетат-иона очень подвижен, чем представляет

высокую радиоэкологическую опасность. Его высокотемпературная иммобилизация осложнена летучестью большинства соединений. Так, согласно работе [2], более 90% ^{99}Tc улетучивается в процессе синтеза боросиликатного стекла при $1150-1250^\circ\text{C}$.

При этом ранее нами был разработан состав натрийалюможелезофосфатного (НАЖФ) стекла с высокой кристаллизационной и гидrolитической устойчивостью, мол%: $40\text{Na}_2\text{O}-10\text{Al}_2\text{O}_3-10\text{Fe}_2\text{O}_3-40\text{P}_2\text{O}_5$ [3–8]. Температура синтеза НАЖФ стекла составляет около $900-1000^\circ\text{C}$, что должно позволить сократить потери Tc при его иммобилизации. Ранее нами [9] показано, что при синтезе стекла с Re в качестве имитатора ^{99}Tc было иммобилизовано 70% вводимого Re при аналогичных температурах синтеза (950°C).

Зачастую в качестве имитатора изотопа ^{99}Tc используется Re, как элемент со схожим химическим

поведением. Тем не менее, стандартные потенциалы восстановления Tc и Re от степени окисления (VII) до (IV) при 25°C различны – 0.74 и 0.51 В соответственно [10]. В боросиликатном стекле в присутствии оксидов железа рений находится в состоянии Re(VII) и Re(0) в отличие от технеция, находящегося преимущественно в степени окисления (IV) [11]. Таким образом, Re может быть недостаточно корректным имитатором поведения ^{99}Tc в окислительно-восстановительных условиях.

На поведение технеция может влиять состав расплава. В статье [12] для оценки окислительно-восстановительного потенциала и удерживающей способности расплава использовали соотношение $\text{Fe(II)}/\text{Fe}_{\text{общ}}$, что может быть актуально при использовании НАЖФ матрицы.

Целью настоящей работы являлось определение степени окисления технеция и железа в НАЖФ стекле и определение гидротермальной устойчивости стекла к выщелачиванию для оценки возможности применения НАЖФ стекла в качестве матрицы для иммобилизации ^{99}Tc .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез НАЖФ стекол проводили путем плавления шихты при 950°C в течение 30 мин в высокотемпературной лабораторной печи сопротивления. Смесь состояла из порошков NaPO_3 , Al_2O_3 и Fe_2O_3 в количестве, соответствующем вышеуказанному оптимальному составу НАЖФ стекла, к которым добавляли 3 мас% KTcO_4 , обладающего большей температурой плавления (532°C) и разложения (~1000°C) по сравнению с NaTcO_4 [13]. Синтез НАЖФ стекол с технецием (далее обозначено как Tc-НАЖФ стекло) проходил в замкнутой системе (рис. 1), чтобы предотвратить унос технеция. Анализ растворов 1 и 2 показал присутствие технеция до 30 мас% от вводимого количества ^{99}Tc , включая смывы поверхностей трубки и соединительных элементов. Ранее в работе [14] при исследовании методами порошковой рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии образцов НАЖФ стекла, содержащего рений в количестве, аналогичном количеству технеция в синтезированных нами образцах Tc-НАЖФ стекла, показано, что полученное стекло является рентгеноаморфным и

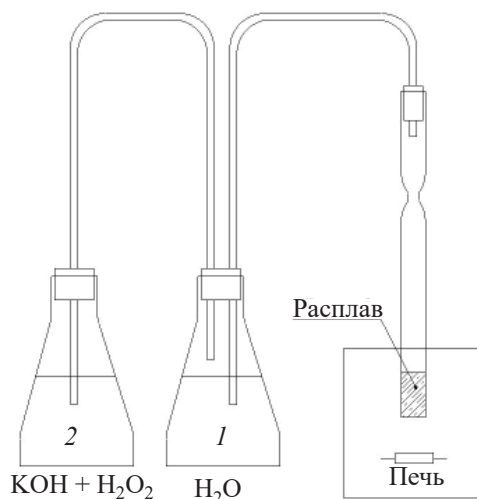


Рис. 1. Замкнутая система для синтеза технецийсодержащего стекла. 1 – колба с водой, 2 – колба с KOH и H_2O_2 .

однородным с равномерным распределением всех компонентов по объему. Таким образом, ожидается аналогичное состояние НАЖФ стекла в случае добавления ^{99}Tc в тех же количествах.

Элементный состав поверхности стекла и степень окисления входящих в него элементов изучали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического излучения AlK_α ($h\nu = 1486.7$ эВ) при мощности рентгеновской трубки 150 Вт и давлении 1.3×10^{-7} Па при комнатной температуре. Энергии связи (E_b) измеряли относительно E_b $1s$ -электронов углеводородов, адсорбированных на поверхности образца, которая была принята равной 285.0 эВ. Полуширины линий (Γ , эВ) приведены относительно ширины линии $1s$ -электронов углеводородов на поверхности образца, принятой равной 1.3 эВ [4]. Спектры регистрировали с использованием специальной программы и разрядного устройства, стабилизирующего постоянную зарядку образца. Вначале каждый спектр из диапазона энергий связи электронов от 0 до 1250 эВ сканировали последовательно один раз, а затем эту процедуру повторяли необходимое число раз при стабильной зарядке образца. При этом погрешность при определении энергии связи и ширины пиков не превышала ± 0.05 эВ, а относительной пиковой интенсивности – $\pm 5\%$. Фон, связанный с неупруго рассеянными электронами, вычитали по методу Ширли [15].

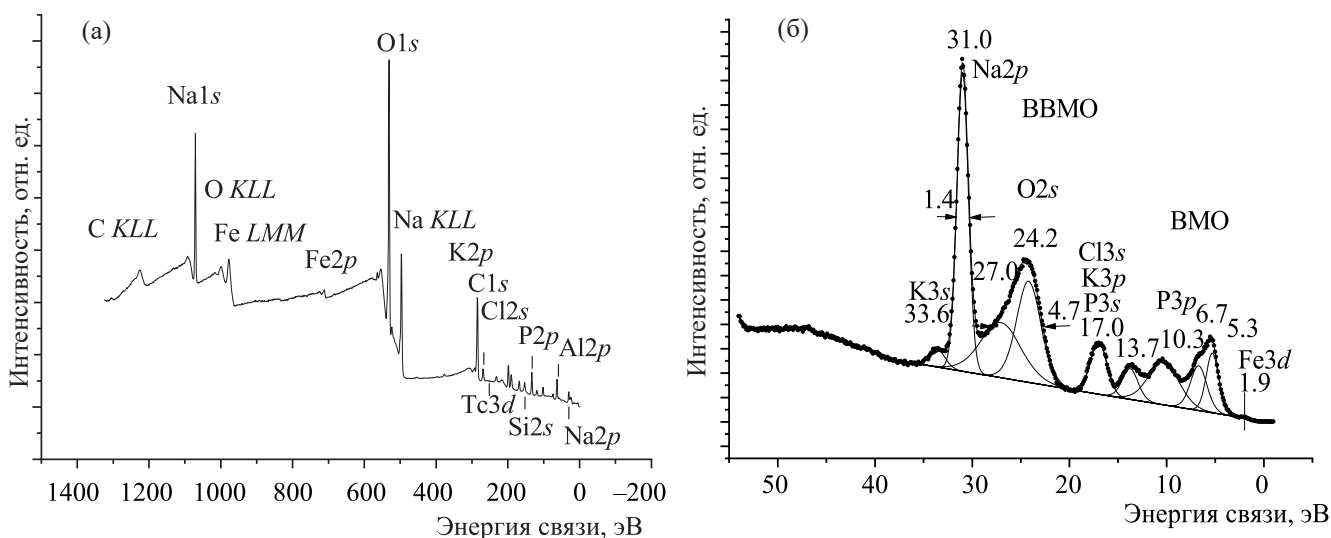


Рис. 2. Обзорный РФЭС спектр (а) и спектр валентных электронов (б) синтезированного Тс-НАЖФ стекла.

Образец Тс-НАЖФ стекла для исследования методом РФЭС получали в виде скола объемного куска стекла, который был вдавлен в индий на пластинке из стали ($10 \times 10 \times 0.4 \text{ мм}^3$), а затем прикреплен к держателю с использованием двухсторонней непроводящей адгезионной ленты. Количественный элементный анализ поверхности образца (толщина анализируемого слоя $\sim 5 \text{ нм}$ [16]), основанный на том, что интенсивность линий РФЭС пропорциональна концентрации ионов в исследуемом образце, проводили с использованием соотношения $n_i/n_j = (S_i/S_j)(k_j/k_i)$ где n_i/n_j – относительная концентрация изучаемых атомов, S_i/S_j – относительная интенсивность (площадь) линий электронов внутренних оболочек этих атомов, k_j/k_i – экспериментальный относительный коэффициент чувствительности. Для коэффициентов чувствительности по отношению к углероду использовали следующие значения: 1.00 (C1s), 2.805 (O1s), 0.69 (Al2p), 1.75 (P2p), 5.27 (K2p), 6.06 (Na1s), 10.64 (Fe2p).

Поскольку коэффициенты чувствительности для Тс в литературе отсутствуют, то его концентрацию n_{Tc} по отношению к концентрации атомов фосфора n_{P} на поверхности образца оценивали по формуле (1):

$$n_{\text{Tc}}/n_{\text{P}} = [(I_{\text{Tc}}\sigma_{\text{P}})/(I_{\text{P}}\sigma_{\text{Tc}})][(\hbar\omega - E_{\text{bP}})/(\hbar\omega - E_{\text{bTc}})]^{1/2}, \quad (1)$$

где $I_{\text{Tc}}\sigma_{\text{P}}$, $I_{\text{P}}\sigma_{\text{Tc}}$ – произведение интенсивности линии технеция (фосфора) на сечение фотоионизации соответствующей подоболочки фосфора (технеция) [17], $\hbar\omega$ – энергия возбуждающего рентгеновского

излучения, E_{bP} (E_{bTc}) – энергия связи электронов фосфора (технеция).

Гидролитическую устойчивость Тс-НАЖФ стекла определяли в соответствии с методом ГОСТ Р 52126-2003 при $90 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 28 сут. В тесте использовали монолитные образцы стекла, при этом проводили смену контактного раствора (бидистиллированной воды) через 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 28 сут от начала опыта. Содержание технеция в растворах после выщелачивания определяли методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (Tri-Carb 2810 TR, Perkin Elmer).

Скорость выщелачивания элементов рассчитывали по формуле (2):

$$LR_i = \frac{m_{ni}}{M_{o,i} \cdot S \cdot \Delta t}, \quad (2)$$

где m_{ni} – масса элемента, выщелоченная за n -й период, г; $M_{o,i}$ – массовая концентрация элемента в образце в начале испытаний, г/г; S – площадь поверхности образца, см^2 ; Δt – временной промежуток выщелачивания, сут.

Механизм выщелачивания Na и Тс из стекла оценивали согласно модели де Гроота и ван дер Слоота [18], которую можно представить в виде уравнения линейной зависимости (3):

$$\lg Y_i = A \lg t + const, \quad (3)$$

где Y_i – суммарный выход элемента i из образца за время контакта с водой, $\text{мг}/\text{м}^2$; t – время контакта, сут.

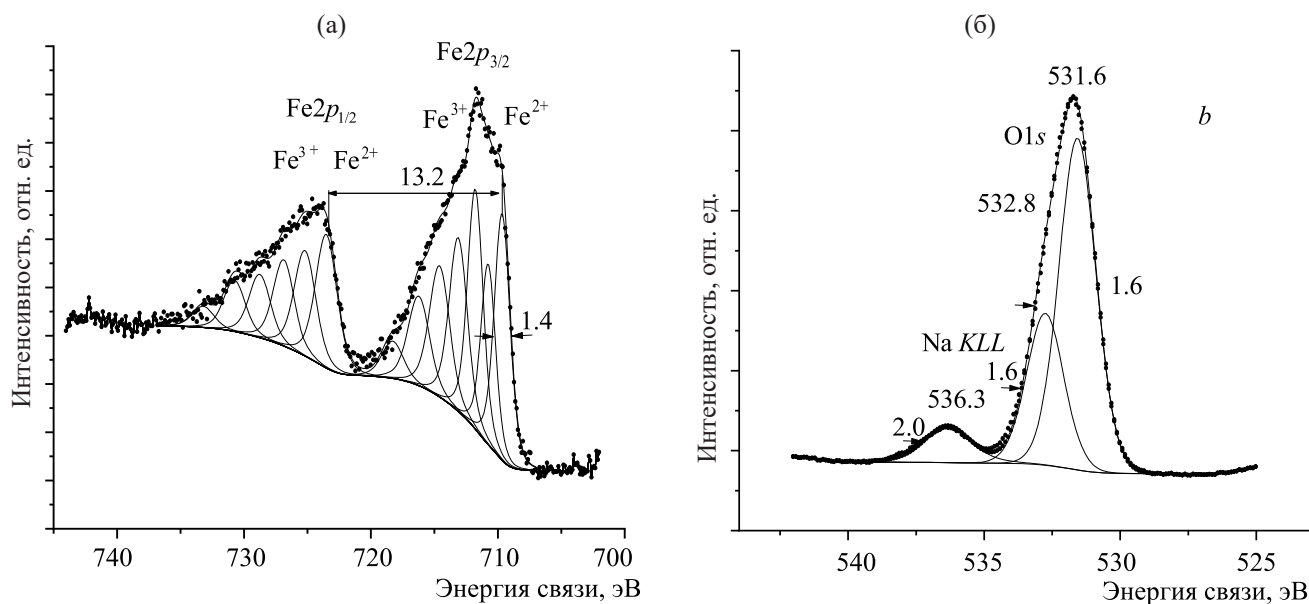


Рис. 3. Спектры РФЭС Fe2p- (а) и O1s-электронов (б).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В обзорном РФЭС спектре Тс-НАЖФ стекла (рис. 2, а) наблюдаются линии элементов стекла, насыщенных углеводородов и Оже-спектры углерода (C *KLL*), кислорода (O *KLL*), железа (Fe *LMM*) и натрия (Na *KLL*). Диапазон энергий этого спектра можно разделить на две части: низкоэнергетическую область спектра в основном валентных электронов от 0 до ~50 эВ и область спектра остовных электронов от ~50 эВ и выше по энергии связи.

Структура спектров валентных электронов. В низкоэнергетической области спектра Тс-НАЖФ стекла наблюдаются линии электронов внешних валентных молекулярных орбиталей (ВМО) от 0 до ~15 эВ и внутренних валентных молекулярных орбиталей (ВВМО) от ~15 до ~50 эВ (рис. 2, б; табл. 1). Наиболее интенсивные максимумы наблюдаются в области энергий связи O2s-, Na2p- электронов.

Спектр электронов ВМО содержит ряд характерных максимумов, но это не позволяет получить количественную информацию об ионном составе образца. Как отмечалось в работе [19], возникновение слабоинтенсивного максимума при 1.9 эВ предположительно обусловлено образованием небольшого количества NaFePO₄, содержащего ионы Fe²⁺(3d⁶).

В работе [19] также было установлено, что в большой степени состояния O2p-электронов образуют

внешнюю валентную зону с шириной 10.4 эВ. Было показано, что в спектр электронов ВМО заметный вклад вносят состояния P3s-электронов при 13.3, 17.0 и 24.2 эВ, а состояния P3p-электронов вносят вклад в максимум при 10.3 эВ (рис. 2, б). Из-за участия в химической связи линия O2s-электронов наблюдается существенно уширенной ($\Gamma(O2s) = 4.2$ эВ) по сравнению с линией O1s-электронов ($\Gamma(O1s) = 2.1$ эВ), которая состоит из нескольких компонент. При 17.0 эВ наблюдается линия, в интенсивность которой вносят вклад P3s-, K3p-, Cl3s-электроны. Интенсивная линия Na2p-электронов наблюдается относительно узкой [$\Gamma(Na2p) = 1.4$ эВ]. Ее ширина сравнима с соответствующим значением для линии Na1s-электронов ($\Gamma(Na1s) = 1.5$ эВ). При 33.6 эВ наблюдается линия K3s-электронов. Спектр валентных электронов качественно отражает элементный состав поверхности изученного стекла.

Структура спектров остовных электронов. Количественный стехиометрический и ионный состав стекла можно определить на основании интенсивностей, энергий связи и структуры линий остовных электронов элементов: Al2p-, P2p-, Tc3d-, Fe2p-, Na1s-, K2p- и O1s-электронов (табл. 1). Отметим, что энергия связи Al2p-электронов для изученных стекол и Al₂O₃ [20] мало отличается по величине. Энергия связи Na1s-электронов изученного стекла на 0.7 эВ меньше, чем для Na₂O. Отсутствие сдвига линии Al2p-электронов, видимо,

связано со слабым изменением строения ближайшего окружения атомов алюминия при образовании стекла. Уменьшение энергии связи $Na1s$ -электронов, обусловленное увеличением заряда на атоме, может быть связано с уменьшением длины ионной связи $Na-O$.

Спектр РФЭС $Fe2p$ -электронов стекла имеет сложную структуру (рис. 3, а). Как отмечалось ранее в работе [19], в этих спектрах наблюдается суперпозиция спектров ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Предполагается, что ионы $Fe^{2+}(3d^6)$ находятся в низкоспиновом ($S=0$) состоянии $Fe^{2+}(t_{2g}^6e_g^0)$ и их спектр состоит из дублета с относительно узкими линиями с $\Delta E_{sl} = 13.2$ эВ. Компоненты этого дублета наблюдаются в общем спектре в виде плеч со стороны меньшей энергии связи от основных линий при $E_b(Fe2p_{3/2}) = 709.7$ эВ с $\Gamma(Fe2p_{3/2}) = 1.5$ эВ. На рис. 3, а отмечены только максимумы этих компонент. Ионы $Fe^{3+}(3d^5)$ находятся в высокоспиновом ($S = 5/2$) состоянии $Fe^{3+}(t_{2g}^3e_g^2)$. В спектре таких ионов возникает сложная структура, связанная с мультиплетным расщеплением [21]. Поэтому возникает дублет с уширенными компонентами ($\Gamma(Fe2p_{3/2}) \sim 5$ эВ), средней величиной $\Delta E_{sl} = 13.2$ эВ и характерными shake-уп сателлитами [22]. Ионный состав железа в образце Тс-НАЖФ равен 83% Fe^{3+} и 17% Fe^{2+} . Это согласуется с данными по удерживанию Тс в работе [11]: при данном соотношении $Fe^{2+}/Fe_{общ}$ удерживалось 50% Тс в стекле, причем отношение $Tc^{4+}/Tc_{общ}$ составляло 50.

Спектр $P2p$ -электронов состоит из одиночной относительно узкой линии (табл. 1). Это согласуется с данными работ [19, 23] и подтверждает содержание в стекле устойчивых тетраэдров PO_4^{3-} .

Линия $O1s$ -электронов изученного образца уширена и асимметрична. Это связано с присутствием на поверхности образца ионов кислорода в различных химических состояниях (рис. 3, б). Вблизи линии $O1s$ -электронов при 536.3 эВ наблюдается линия $Na KLL$ Оже-спектра натрия. Было проведено разделение спектра $O1s$ -электронов на две линии (рис. 3, б; табл. 1), как это обычно делается для спектров стекол на силикатной и фосфатной основах. Величины энергии связи 531.6 эВ относятся кне мостиковым, а 532.8 эВ – к мостиковым ионам кислорода, преимущественно связям $P-O-P$ при наличии определенного вклада связей $P-O-Al$ и

$P-O-Fe$. Длины связей $R_{Э-O}$ (нм) элемент–кислород оценили с учетом выражения (4) [22]:

$$R_{Э-O} \text{ (нм)} = 2.27(E_b - 519.4)^{-1}. \quad (4)$$

Для энергий связи $O1s$ -электронов 531.2 и 532.6 эВ (табл. 1) длины связей соответственно равны 0.186 и 0.169 нм, и они характеризуют длины связей элемент–кислород на поверхности изученных образцов. Указанные значения являются усредненными для всех длин связей ($P-O$, $Al-O$, $Fe-O$, $Na-O$, $Tc-O$), присутствующих в образце.

Для получения зависимости степени окисления $N(Tc^{N+})$ технеция от энергии связи $E_b(Tc3d_{5/2})$ $Tc3d_{5/2}$ -электронов величины этих энергий для известных соединений технеция [24–26] приведены к единой стандартной шкале, в которой энергия связи алифатического углерода адсорбированного загрязнения равна $E_b(C1s) = 285.0$ эВ [20]. Для величин $E_b(Tc3d_{5/2})$ для различных степеней окисления технеция [24] были взяты среднеарифметические значения (табл. 2, столбец а). Эти данные легли в основу линейной аппроксимации зависимости степени окисления технеция от энергии связи $Tc3d_{5/2}$ -электронов согласно уравнению (5):

$$N(Tc^{N+}) = 1.2888E_b(Tc3d_{5/2}) - 328.00, \quad (5)$$

где $R_{xy} = 0.99991$ – коэффициент корреляции по Пирсону (рис. 4).

Величины энергий связи, полученные с использованием уравнения (5), для степени окисления от

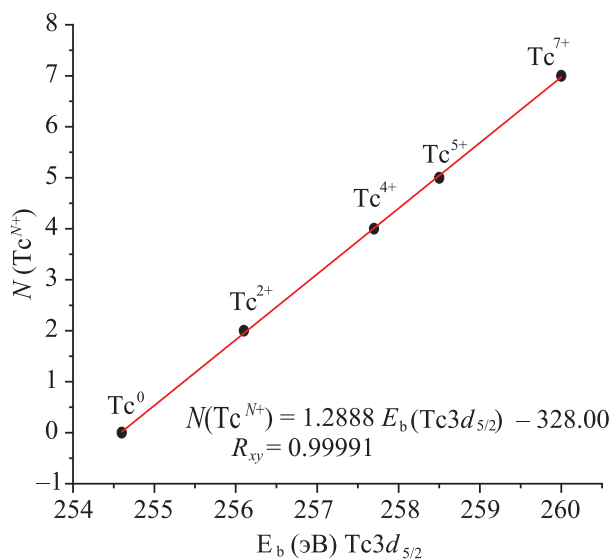


Рис. 4. Корреляция степени окисления $N(Tc^{N+})$ технеция с энергией связи $E_b(Tc3d_{5/2})$ $Tc3d_{5/2}$ -электронов.

Таблица 1. Энергии связи электронов $E_b(\text{эВ})$ и ширины линий Γ (эВ, в скобках) образца Тс-НАЖФ

Образец	Валентная зона	Tс3d _{5/2}	Al2p	P2p	Fe2p _{3/2}	Na1s	K2p _{3/2}	O1s	Cl1s
Тс-НАЖФ	1.9, 5.3, 6.7, 10.3, 13.7, 17.0, 24.2, 27.1, 31.0, 33.6	257.6 (1.7), $\Delta E_{sl} = 3.6$	75.0 (1.5), $\Delta E_{sl} = 0.4$	133.9 (1.8), $\Delta E_{sl} = 1.0$	709.7 Fe ²⁺ (1.4), 710.8 Fe ³⁺ , $\Delta E_{sl} = 13.1$	1071.8 (1.5)	293.3 (1.6), $\Delta E_{sl} = 2.9$	531.6 (1.6), 532.8 (1.6)	285.0 (1.3)
K ₂ TсCl ₆ [15]		257.7 (1.3)							285.0
K ₂ TсOCl ₅ [15]		258.3(1.6)							285.0
KТсO ₄ [15]		259.7(1.8)							285.0
Al ₂ O ₃ [16]			74.8	133.9	711.0				284.8
AlPO ₄ [17]									
α -Fe ₂ O ₃ [16]									
Na ₂ O [16]						1072.5			
K ₃ PO ₄ [16]				133.4			292.7	530.6	

Таблица 2. Зависимость степени окисления технеция $N(\text{Tс}^{N+})$ от энергии связи $E_b(\text{Tс}3d)$ Tс3d_{5/2}-электронов [эВ]. Спин-орбитальное расщепление $\Delta E_{sl}(\text{Tс}3d) = 3.6$ эВ.

$N(\text{Tс}^{N+})$	$E_b(\text{Tс}3d_{5/2})$							e [26]
	d^a	b^b	c [24]	d [25]	e [26]			
0	254.6	254.58	254.6	254.6	254.0			
1	—	255.36	—	—	253.7			
2	256.1	256.13	255.4	—	—			
3	—	256.91	256.5	255.6	—			
4	257.7	257.68	256.7	257.2	255.6			
5	258.5	258.46	258.2	258.3	257.5			
6	—	259.24	—	—	258.3			
7	259.9	259.93	259.9	259.5	—			

^a Величины энергий связи, которые лежат в основе уравнения (5), получены в результате приведения к единой шкале ($E_b(\text{Cl}1s) = 285.0$ эВ), анализа и усреднения данных работ [24–26].

^b Величины, найденные с использованием уравнения (5).

0 до 7 приведены в табл. 2 (столбец *b*). В столбцах *c*, *d* и *e* табл. 2 приведены для сравнения усредненные литературные данные величины энергии связи $Tc3d_{5/2}$ -электронов для соединений технеция различной степени окисления.

В работе [27] при изучении продуктов реакции с технецием методом РФЭС наблюдали три дублета для $Tc3d$ -электронов при энергиях связи $E_b(Tc3d_{5/2})$, равных 256.1, 258.0 и 259.9 эВ, которые отнесли к ионам Tc(IV), Tc(VI) и Tc(VII) соответственно. Согласно уравнению (1), этим энергиям связи соответствуют величины степени окисления +1,96, +4.41 и +6.86. С учетом данных табл. 2 этим величинам степени окисления соответствуют ионы Tc(II), Tc(IV) или Tc(V) и Tc(VII). В этом случае большая ошибка при определении степени окисления связана с калибровкой и расшифровкой спектра, поэтому формула (1) может использоваться только для оценки степени окисления ионов технеция.

Для определения степени окисления Tc использовали линии дублета $Tc3d$ -электронов, связанного со спин-орбитальным расщеплением с $\Delta E_{s/l}(Tc3d) = 3.6$ эВ (рис. 5). В спектре наблюдается основной дублет при $\Delta E_b(Tc3d_{5/2}) = 257.6$ эВ. Согласно уравнению (2), основной дублет соответствует степени окисления технеция 3.99. На основании этого можно заключить, что в основном наблюдаются ионы Tc(IV). Известно, что наиболее устойчивыми являются соединения Tc(VII), однако при высокотемпературном синтезе стекла соединения технеция могут терять кислород и восстанавливаться до состояния Tc(IV) [2].

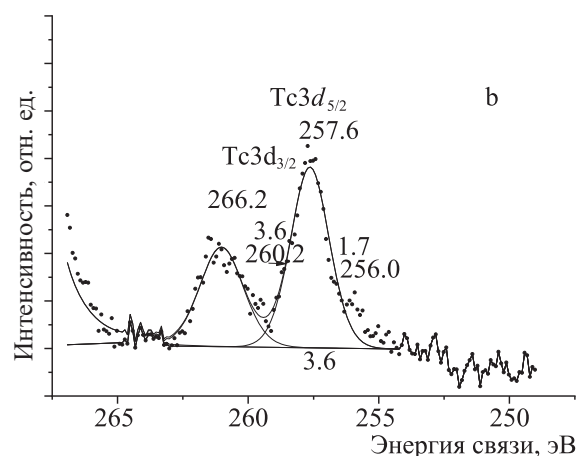


Рис. 5. РФЭС спектр $Tc3d$ -электронов образца Tc-НАЖФ.

На основании интенсивностей линий спектров РФЭС основных электронов было установлено, что включение Tc в состав стекла составило не менее 60%, что подтверждается данными определения количества технеция в растворах ловушек. Также следует отметить, что на поверхности стекла наблюдается уменьшение концентрации ионов Na^+ и увеличение концентрации ионов K^+ , связанное с их более высокой диффузионной подвижностью [28].

Водоустойчивость Tc-НАЖФ стекла. Синтезированные образцы стекла подвергли выщелачиванию в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003 [29]; полученные результаты представлены на рис. 6, а. Установлено, что скорость выщелачивания технеция в течение теста (рис. 6, а) снижается на 10–28-е сутки до значений около $(2-4) \times 10^{-6}$ г/(см²·сут), что сравнимо со значением скорости выщелачивания технеция из высоко-

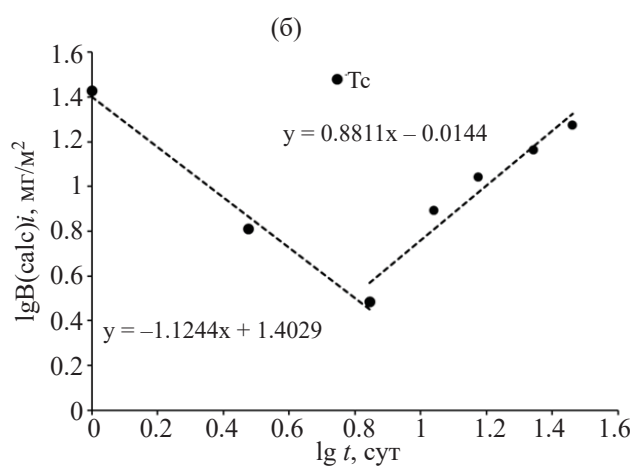
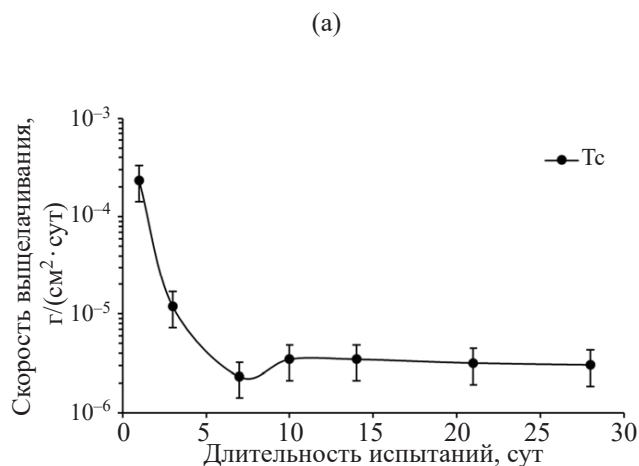


Рис. 6. Дифференциальная скорость выщелачивания Tc (а) и логарифмическая зависимость выхода Tc из Tc-НАЖФ стекла (б).

котемпературного боросиликатного стекла, скорость выщелачивания из которого на 32-е сутки составляла 1.1×10^{-6} г/(см²·сут) при меньшем содержании технеция в исходном стекле (4.6×10^{-3} мас%) [30]. Высокие значения скоростей выщелачивания в первые дни теста характерны для стеклоподобных компаундов и связаны со смывом с поверхности стекла [31].

Для оценки механизма выщелачивания технеция из Тс-НАЖФ стекла была построена зависимость согласно модели [18] (рис. 6, б). Ранее в работах [32–35] было показано, что значениям коэффициента A в уравнении (2) соответствуют следующие механизмы выщелачивания элементов: <0.35 – вымывание с поверхности компаунда; $0.35–0.65$ – диффузия из внутренних слоев; >0.65 – растворение поверхностного слоя компаунда. В результате, согласно данным рис. 6, б, установлено, что выщелачивание технеция в первые 7 сут происходит за счет вымывания технеция с поверхности стекла, а в последующие сутки соответствует механизму растворения поверхности стекла. Следует отметить, что, несмотря на начавшийся процесс растворения, скорость выщелачивания технеция остается ниже, чем из боросиликатного стекла [2].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и изучены образцы НАЖФ стекла, содержащего технеций в весовом количестве. Установлено, что степень окисления технеция равна (IV). Железо присутствует в стекле на 83% в виде Fe(III), остальное количество – Fe(II). Скорость выщелачивания Тс из стекла при 90°C на 28-е сутки в соответствии с полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126-2003 составляет около 3×10^{-6} г/(см²·сут), что сравнимо с боросиликатным стеклом при этих условиях. Таким образом, установлена перспективность использования НАЖФ стекла для решения проблемы обращения с технецийсодержащими радиоактивными отходами.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования проведены в рамках госзадания ГЕОХИ РАН (0137-2019-0022). В работе использовано РАДИОХИМИЯ том 63 № 6 2021

вали оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ogawa T.* Fuels and Materials for Transmutation. OECD/NEA, NEA № 5419. 2005.
2. *Soderquist Ch.Z., Schweiger M.J., Kim D.S., Lukens W.W., McCloy J.S.* // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 449. P. 173.
3. *Stefanovsky S.V., Stefanovskaya O.I., Vinokurov S.E., Danilov S.S., Myasoedov B.F.* // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N. 4. P. 348.
4. *Danilov S.S., Stefanovsky S.V., Stefanovskaya O.I., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F., Teterin Yu.A.* // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N. 4. P. 434.
5. *Stefanovsky S.V., Maslakov K.I., Teterin Y.A., Kalmykov S.N., Danilov S.S., Teterin A.Y., Ivanov K.E.* // Dokl. Phys. Chem. 2018. Vol. 47, N. 1. P. 6.
6. *Stefanovskii S.V., Stefanovskaya O.I., Semenova D.V., Kadyko M.I., Danilov S.S.* // Glass Ceram. 2018. Vol. 75. N 3–4. P. 89.
7. *Stefanovsky S.V., Stefanovskaya O.I., Myasoedov B.F., Vinokurov S.E., Danilov S.S., Nikonov B.S., Maslakov K.I., Teterin Yu.A.* // J. Non-Cryst. Solids. 2017. Vol. 471. P. 421.
8. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Stefanovsky S.V., Kalmykov S.N., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Danilov S.S.* // J. Non-Cryst. Solids. 2018. Vol. 482. P. 23.
9. *Данилов С.С., Фролова А.В., Куликова С.А., Винокуров С.Е., Маслаков К.И., Тетерин Ю.А., Тетерин А.Ю., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 6. С. 512.
10. *Рабинович В.А., Хавин З.Я.* Краткий химический справочник / Под ред. А.А. Потехина, А.И. Ефимова. Л.: Химия, 1991. 432 с.
11. *Lukens W.W., McKeown D.A., Buechele A.C., Muller I.S., Shuh D.K., Pegg I.L.* // Chem. Mater. 2007. Vol. 19, N 3. P. 559.
12. *Muller I.S., Viragh C., Gan H., Matlack K.S., Pegg I.L.* // Hyperfine Interact. 2009. Vol. 191, N 1. P. 17.

13. Бекман И.Н. Неорганическая химия. Радиоактивные элементы: учебник для бакалавриата и магистратуры. М.: Юрайт, 2017. 399 с.
14. Stefanovsky S.V., Prusakov I.L., Stefanovsky O.I., Kadyko M.I., Averin A.A., Makarenkov V.I., Trigub A.I., Nikonov B.S. // *Int. J. Appl. Glass Sci.* 2019. Vol. 10, N 4. P. 479.
15. Shirley D.A. // *Phys. Rev. B.* 1972. Vol. 5, N 12. P. 4709.
16. Немошкаленко В.В., Алешин В.Г. Электронная спектроскопия кристаллов. Киев: Наук. думка, 1976. 335 с.
17. Scofield J.H. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1976. Vol. 8, N 2. P. 129.
18. De Groot G.J., Van der Sloot H.A. // *Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes* / Eds T.M. Gilliam, C.C. Wiles. Philadelphia: ASTM, 1992. Vol. 2. P. 149.
19. Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Stefanovsky S., Kalmykov St.N., Teterin A.Yu., Ivanov K.E. // *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 712. P. 36.
20. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. М.: Химия, 1984. 256 с.
21. Yamashita T., Hayes P. // *Appl. Surf. Sci.* 2008. Vol. 254, N 8. P. 2441.
22. Sosulnikov M.I., Teterin Y.A. // *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 1992. Vol. 59, N 2. P. 111.
23. Lindblad T., Rebenstorf B., Yan Z.-G., Anderson S.L.T. // *Appl. Catal. A: General.* 1994. Vol. 112, N 2. P. 187.
24. Герасимов В.Н., Кузина А.Ф., Кулаков В.М., Крючков С.В. // Тез. докл. IV семинара специалистов соц. стран по электронной спектроскопии. М., 2–16 мая 1982 г. М.: ИОНХ АН СССР, 1982. С. 22.
25. Thompson M., Nunn A. D., Treher E.N. // *Anal. Chem.* 1986. Vol. 58, N 14. P. 3100.
26. Wester D.W., White D.H., Miller F.W., Dean R.T., Schreifels J.A., Hunt J.E. // *Inorg. Chim. Acta.* 1987. Vol. 131, N 2. P. 163.
27. Chatterjee S., Hall G.B., Johnson I. E., Du Y., Walter E.D., Washton N.M., Levitskaia T.G. // *Inorg. Chem. Front.* 2018. Vol. 5, N 9. P. 2081.
28. Frischat G.H. *Ionic Diffusion in Oxide Glasses.* Bay Village, Ohio: Trans Tech, 1975. 181 p.
29. ГОСТ Р 52126-2003: Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России, 2003.
30. Bradley D.J., Harvey C.O., Turcotte R.P. Battelle Pacific Northwest Labs., 1979. N PNL-3152.
31. Власова Н.В., Ремизов М.Б., Козлов П.В., Беланова Е.А. // *Вопр. радиац. безопасности.* 2017. № 3. С. 32.
32. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Krupskaya V.V., Myasoedov B.F. // *Radiochemistry.* 2018. Vol. 60, N 1. P. 70.
33. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Belova K.Yu., Rodionova A.A., Myasoedov B.F. // *Radiochemistry.* 2018. Vol. 60. N 6. P. 644.
34. Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. Vol. 318, N 3. P. 2401.
35. Xue Q., Wang P., Li J.-S., Zhang T.-T., Wang S.-Y. // *Chemosphere.* 2017. Vol. 166. P. 1.

ВЫХОД И ИСТЕЧЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ БЛАГОРОДНЫХ ГАЗОВ ПРИ ПОДЗЕМНЫХ ЯДЕРНЫХ ВЗРЫВАХ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

© 2021 г. Ю. В. Дубасов*

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

*e-mail: dubasov@khlopin.ru

Поступила в редакцию 24.08.2020, после доработки 31.12.2020, принята к публикации 11.01.2021

В период с 1961 по 1990 гг. в СССР было проведено около 500 подземных ядерных испытаний и 124 мирных ядерных взрывов различного назначения и в различных горных породах. В том числе на Семипалатинском полигоне было проведено 340 подземных ядерных взрывов, из них 179 взрывов были полностью камуфлетными, при 145 взрывах наблюдалось слабое истечение радиоактивных благородных газов. На Северном испытательном полигоне, находящемся на архипелаге Новая Земля, было проведено 39 подземных ядерных испытаний, включая испытания мегатонного класса. Рассматриваются случаи истечения газов при проведении подземных ядерных взрывов в мирных целях.

Ключевые слова: подземный ядерный взрыв, радионуклиды ксенона, бывший Семипалатинский полигон, мирные ядерные взрывы, Договор о всеобъемлющем запрещении ядерных испытаний

DOI: 10.31857/S0033831121060113

ВВЕДЕНИЕ

В сентябре 1996 г. на Генеральной Ассамблее ООН был принят для подписания Договор о всеобъемлющем запрещении ядерных испытаний (ДВЗЯИ), резолюция 50/245 [1]. Договор предусматривает в качестве контроля за его соблюдением сейсмологический и радионуклидный мониторинг, в частности, содержания радионуклидов Хе в атмосферном воздухе. Поэтому данные о процессах истечения радионуклидов Хе при подземных ядерных взрывах (ПЯВ) являются необходимыми для разработки методов мониторинга на международных станциях мониторинга (МСМ) и при проведении инспекции на месте (ИНМ) возможного скрытого ПЯВ в случае получения станциями МСМ данных по сейсмическим явлениям и проявлениям радиоактивности.

В период 1961–1990 гг. в СССР было проведено около 500 ПЯВ различного назначения и в различных горных породах на Семипалатинском и Северном испытательных полигонах. Имеющиеся экспериментальные данные по радиационной обстановке

при проведенных ПЯВ являются первичными данными о процессах истечения радиоактивных благородных газов (РБГ).

При ПЯВ в случае истечения газовой фазы происходит изменение радиационной обстановки на технологической площадке. Продукты ядерного деления – радионуклиды Кг и Хе, распадаясь, превращаются соответственно в радионуклиды Sr и Cs, которые в зависимости от массового номера имеют различные периоды полураспада ($T_{1/2}$) и, следовательно, выпадая на местности, задают продолжительность существования очага радиоактивного загрязнения. При проведении ядерных испытаний в СССР существовали предельно допустимые нормы по концентрации РБГ в воздухе на открытой местности для персонала и ограниченной части населения [2], которыми руководствовались службы радиационной безопасности (РБ) полигонов.

В отечественной практике ПЯВ характеризовались следующим образом согласно радиационной обстановке, возникавшей на технологической площадке при взрыве:

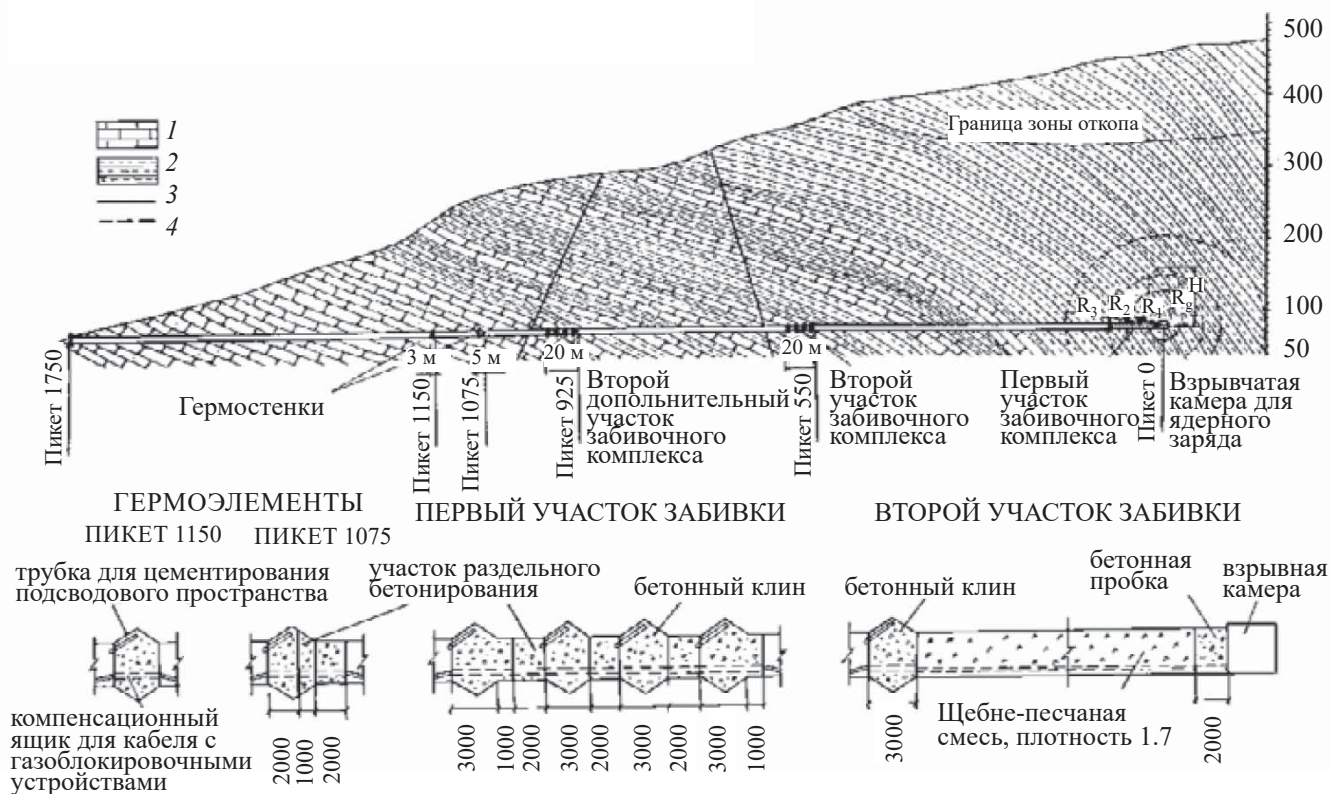


Рис. 1. Типовая горная выработка (штольня) с забивочным комплексом на Северном испытательном полигоне [6]: 1 – кварцевые песчаники; 2 – слоистые сланцы; 3 – тектонические трещины; 4 – прогнозируемые зоны механического воздействия взрыва. R_g – радиус полости взрыва, R_1 – радиус зоны дробления, R_2 – радиус зоны макротрещин, R_3 – радиус зоны микротрещин.

ВКП (взрыв камуфлетный полный) – подземный взрыв полного внутреннего действия, сопровождающийся образованием подземной полости с соответствующим уплотнением, дроблением и растрескиванием горной породы вокруг нее, но породный целик препятствует выходу или истечению газообразных продуктов;

ВНК (РБГ) (взрыв неполного камуфлета) – взрыв полного внутреннего действия, сопровождающийся соединением зон трещиноватости и откольного разрушения поверхности земли в гипоцентральной зоне взрыва и вентиляционным, как правило, незначительным, истечением в атмосферу короткоживущих РБГ. Классификация всех ПЯВ на Семипалатинском полигоне дана в работе [3].

Методы контроля и анализа радиационной обстановки. Контроль за радиационной обстановкой при каждом испытании осуществлялся службами РБ ядерных полигонов Минобороны СССР,

а на площадках проведения мирных ядерных взрывов (МЯВ) – специалистами ВНИПИПромпроект и Радиового института им. В.Г. Хлопина. Время и место истечения радионуклидов определяли как воздушными средствами, так и приборами наземной разведки. В ближней зоне использовали вертолеты дозиметрической разведки Ми-8Т, а для контроля в дальней зоне – летающие лаборатории, размещенные на специальных самолетах АН-24РР и АН-30РР. На вертолетах устанавливались рентгенометры типа «Воздух-2М» с пределами измерения мощности дозы от 0.05 МГр/ч до 5 Гр/ч (5 мР/ч–500 Р/ч) [4]. Автоматизированный аэро-гамма-спектрометрический комплекс АГСК, устанавливавшийся на самолетах, позволял определять радионуклидный состав и место истечения газо-аэрозольной смеси, регистрировать динамику истечения РБГ, определять контуры радиоактивного облака в атмосфере.

Результаты контроля истечения РБГ. Истечение газов, в том числе РБГ, при ПЯВ зависит от многих факторов, к которым относятся глубина заложения заряда $H_{прив} = H/W^{0.33}$ (м/кт^{1/3}), так называемая линия наименьшего сопротивления (ЛНС), составляющая для ядерных испытаний обычно 90–120 м/кт^{1/3}, надежность забивочного комплекса, механические и физико-химические свойства непосредственно прилегающей породы. Для этого выбирали породу с минимальной влажностью и газовостью, отсутствием тектонических трещин и нарушений, а также техногенных трещин [5–7]. На рис. 1 и 2 в качестве примера приведены схемы забивочных комплексов на Северном полигоне (архипелаг Новая Земля) для испытаний в горизонтальной штольне и вертикальной скважине [6]. На Семипалатинском полигоне взрывы в штольнях проводили в гранитоидных породах, а испытания в скважинах на площадке Балапан в породах, представленных песчаниками, алевролитами и глинистыми и углисто-глинистыми сланцами .

Испытания на Семипалатинском полигоне. В соответствии с предметом исследования представляют интерес взрывы ВНК (РБГ), сопровождающиеся незначительным истечением благородных газов. В табл. 1 показано распределение взрывов в соответствии с классом радиационной обстановки при взрыве.

При взрывах типа ВНК наблюдалось как раннее (до ~1 ч) начало истечения РБГ, так и более позднее – от 1 до 28 ч после взрыва. Иногда просачивание газов продолжалось в течение нескольких суток, причем оно протекало попеременно либо через устье штольни, либо через гипоцентральную зону в зависимости от температуры наружного воздуха и атмосферного давления. Истечение РБГ после взрывов в скважине происходило либо через оголовок испытательной скважины по межкабельному пространству, либо по трещинам затрубного пространства или по образовавшимся трещинам в грунте гипоцентральной зоны; иногда газы выпу-

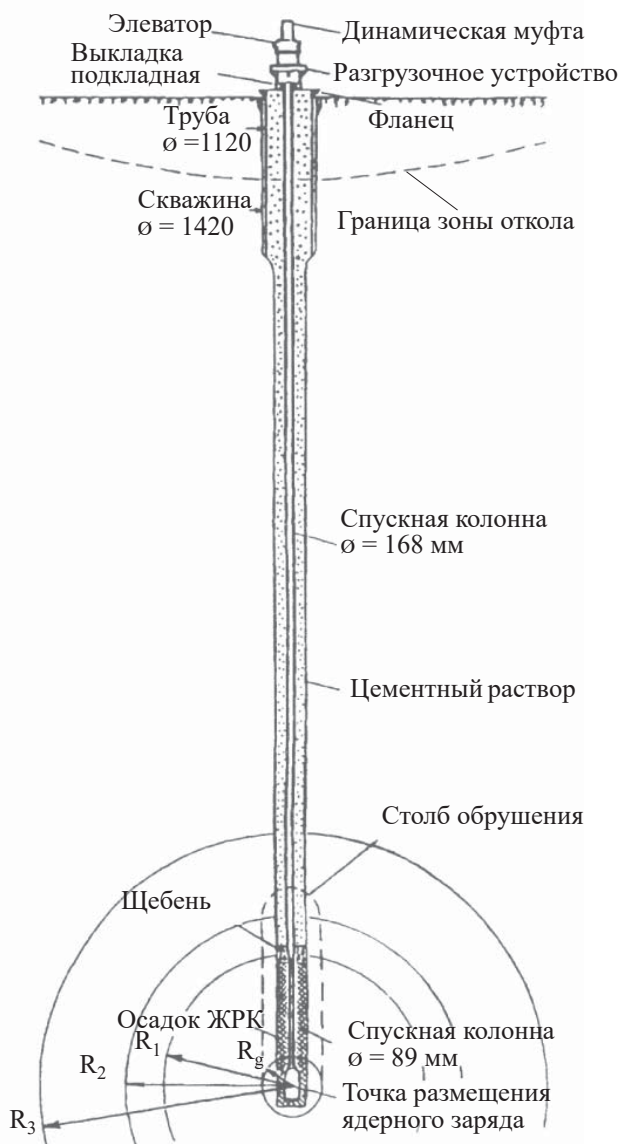


Рис. 2. Типовая вертикальная горная выработка (скважина) для ядерных испытаний на Северном полигоне [6]. R_g – радиус полости взрыва, R_1 – радиус зоны дробления, R_2 – радиус зоны макротрещин, R_3 – радиус зоны микротрещин.

скались через специальную пробоотборную магистраль для анализов.

Испытания в штольнях в горном массиве Дегелен [5, 8]. На примере некоторых испытаний рассмотрим развитие радиационной ситуации при взрывах типа ВНК (РБГ) в штольнях.

Таблица 1. Распределение камуфлетных взрывов на Семипалатинском полигоне по характеру радиационной обстановки [3]

Тип испытания	Количество взрывов	ВКП	ВНК (РБГ)
Взрывы в скважинах	127	56 (44%)	71 (56%)
Взрывы в штольнях	209	126 (60%)	83 (40%)

Таблица 2. Характеристики некоторых испытаний в штольнях

Испытание	Дата	Мощность W , кТ т.э.	Радиационная обстановка и истечение РБГ
Штольня 11П*	28.05.67	2 заряда, $W = 0.001-20$ каждый	Через 1–3 мин произошел динамический прорыв парогазовой смеси продуктов взрыва в штольню. РБГ и некоторые летучие радионуклиды в том числе I, вышли через портал штольни. Мощность дозы (МД) у портала достигала 75 Зв/ч. Остаточное загрязнение в 1996 г. было невелико и обусловлено ^{90}Sr и ^{137}Cs [8]. Взрыв ВНК (НРС).
Штольня 13	19.10.1966	$W = 20-150$	РБГ обнаружены через 11.5 мин в гипоцентральной зоне, МД при импульсном истечении достигала 2.5 мЗв/ч. Взрыв ВНК (РБГ).
Повторный взрыв в штольне 13П	02.09.1967	$W = 0.001-20$	Низкая концентрация энергии и наличие влаги в штольне обусловили прорыв продуктов взрыва в штольню. Порция газов появилась у портала через 15 мин. МД в месте истечения РБГ не превышала 2 мЗв/ч. РБГ обнаружены в атмосфере, но только в пределах полигона. Испытание классифицируется как ВНК (РБГ). В 1996 г. МД у портала штольни равнялась 0.25 мкЗв/ч, плотность загрязнения по ^{137}Cs составляла 0.1 Бк/см ² [8].
Штольня 19	25.03.1967	2 заряда, $W = 0.001-20$ каждый	Выход РБГ был поздним и малоинтенсивным. Испытание характеризуется как ВНК (РБГ), истечение РБГ было в гипоцентральной зоне при температуре наружного воздуха большей, чем внутри штольни. Через 5 ч МД в гипоцентральной зоне не превышала 4 мЗв/ч. Продукты взрыва в атмосфере не обнаружены.
Штольня 19П	04.04.1969	$W = 0.001-20$	Проброс продуктов взрыва в штольню произошел из-за низкой концентрации энергии в концевом (зарядном) боксе. Газообразные продукты через 3 мин достигли портала штольни, МД > 10 Зв/ч. РБГ обнаружены в атмосфере в пределах границ полигона. По радиационному эффекту испытание классифицируется как ВНК (РБГ). МД в 1996 г. около портала штольни составляла 0.025 мкЗв/ч [8].
Штольня 506П	30.10.1969	$W = 0.001-20$	Первая порция РБГ подошла к portalу штольни через ~3 мин, что обусловлено низкой концентрацией энергии в концевом боксе, МД около 0.7 Зв/ч. Струя газов распространилась в СЗ направлении до 19 км. Взрыв классифицируется как ВНК (РБГ). Вследствие раннего истечения газов у портала штольни сохранилось остаточное загрязнение, МД в 1996 г. почти в 10 раз превышала естественный фон [8].
Штольня 18	04.08.1967	2 заряда, $W = 0.001-20$ каждый	Примерно через 7.5 ч произошло позднее истечение РБГ через портал штольни, МД в районе портала достигала 15 мЗв/ч
Штольня 18П	27.11.1977	$W = 0.001-20$	Второй взрыв в штольне спустя 10 лет, классифицируется как ВНК (РБГ). Истечение РБГ произошло через несколько минут, МД у портала штольни < 0.2 Зв/ч. Струя РБГ прослеживалась до 50 км в СЗ направлении в пределах полигона. На площадке около портала штольни МД в 1996 г. не превышала 0.25 мкЗв/ч. Остаточное загрязнение обусловлено в основном, ^{137}Cs и ^{90}Sr [8].

Таблица 2. (Продолжение)

Испытание	Дата	Мощность W , кт т.э.	Радиационная обстановка и истечение РБГ
Штольня 810	07.01.1968	$W = 0.001-20$	Взрыв (ВНК-НРС) с нештатной радиационной ситуацией. Через 1.5 мин произошел динамический прорыв парогазовой смеси. РБГ и некоторые летучие радионуклиды, включая радионуклиды I, вышли через портал штольни. МД около портала была >10 Зв/ч. Остаточное загрязнение в 1996 г. обусловлено в основном ^{137}Cs и ^{90}Sr [8].
Штольня 104	28.07.1978	Одновременный взрыв заряда $W = 20-150$ и 4 зарядов с $W = 0.001-20$	Испытание характеризовалось как ВНК (РБГ) с поздним малоинтенсивным истечением. МД у портала штольни была менее 7 мЗв/ч.
Штольня 204ПП	05.12.1980	$W = 0.001-20$	Третье испытание в штольне 204. Через 1 мин произошло напорное истечение РБГ через гипоцентральную зону, где МД составила ~ 3 Зв/ч. Взрыв классифицирован как ВНК (НРС).
Штольня 184	14.08.1981	Одновременный взрыв 3 зарядов $W = 0.001-20$ каждый	Данное испытание классифицируется как ВНК (РБГ). Через 10 мин после взрыва произошло раннее истечение РБГ в гипоцентральной зоне, МД не превышала 0.12 мЗв/час. Характер истечения был обусловлен недостаточной глубиной заложения заряда и разницей температур наружного и внутреннего воздуха, составлявшей 12°C . Остаточное загрязнение на момент обследования в 1996 г. обусловлено ^{137}Cs , но оно ниже допустимого для помещений постоянного пребывания – 2000 частиц/($\text{см}^2 \times \text{мин}$) [8].

*П – повторное использование штольни для следующего испытания.

Взрыв в штольне В-1 (11.10.61). Это было первое подземное ядерное испытание в СССР, мощность взрыва $W \approx 1$ кт. В связи с поздним малоинтенсивным истечением РБГ (через 3–4 ч) через гипоцентральную зону и забивочный комплекс взрыв В-1 классифицирован как ВНК (РБГ) [4, 7]. Выход РБГ с суммарной активностью $\sim 5 \times 10^{15}$ Бк, (0/07% от всей активности РБГ) произошел через гипоцентральную зону. Существенного остаточного загрязнения вблизи портала штольни и в гипоцентральной зоне не произошло, так как предшественники долгоживущих радионуклидов ^{90}Sr (^{90}Kr , $T_{1/2} = 32.3$ с) и ^{137}Cs (^{137}Xe , $T_{1/2} = 3.84$ мин) к началу истечения значительно распались. В августе 1964 г. через обходной штрек штольни нам удалось проникнуть в центр полости, определить ее радиус и отобрать пробы радиоактивного стекла и шлаков для исследований.

Из приведенных данных следует, что при 8 испытаниях истечение РБГ происходило через портал

штольни, а при 4 – через трещины в гипоцентральной зоне в районе ЛНС.

Испытания на площадке Балапан. Ядерные взрывы на площадке Балапан проводились в скважинах, как правило, на приведенной глубине $H_{\text{прив}} = 120-150$ м/кт^{0.33}.

Из вышеприведенных данных по 16 испытаниям 26 зарядов на Семипалатинском полигоне следует, что при 10 испытаниях наблюдалось истечение в период от 1 до 15 мин после взрыва, а в 5 испытаниях истечение РБГ фиксировалось позже, чем через 15 мин, в основном через 2–8 ч. Истечение газов в большинстве случаев было малоинтенсивным. Радиоактивная составляющая струй в основном была представлена смесью ^{85}Kr , $^{85\text{m}}\text{Kr}$, ^{88}Kr , ^{133}Xe , $^{133\text{m}}\text{Xe}$, ^{135}Xe . В ряде испытаний выход РБГ наблюдался на поверхности, но не был обнаружен приборами авиационной разведки.

Содержание РБГ в грунте и почве испытательной площадки Балапан. Образующиеся при взрыве

Таблица 3. Характеристики некоторых испытаний в скважинах

Испытание	Дата	Мощность W , кт т.э.	Радиационная обстановка и истечение РБГ
Скважина 1355	13.12.1987	2 заряда $W = 0.001-20$ и $W = 20-150$	Данное испытание классифицируется как ВНК (РБГ). Истечение газов началось через 5–10 мин после взрыва, МД = 3 мкГр/ч была зафиксирована через 1 ч на высоте 50 м и на удалении 2 км, ширина струи 2 км. На вторые сутки струя с уровнем 0.01 мкГр/ч обнаруживалась на удалении 50 км
Скважина 1350	14.09.1988	$W = 100-150$	Совместный с США эксперимент по контролю пороговой мощности подземных взрывов (СЭК). Аналогичное испытание прошло на Невадском полигоне США 17.08.1988. Взрыв классифицируется как ВКП, остаточное загрязнение отсутствует.
Скважина 1366	12.02.1989	$W = 20-150$	Данное испытание классифицируется как ВНК (РБГ). Истечение РБГ началось через ~2 ч по пробоотборным магистралям, через 5.5 ч после взрыва газы стали просачиваться в гипоцентральной зоне по трещинам. Струя РБГ распространялась на высоте 50–200 м. На следующий день струя регистрировалась на удалении 230 км от места взрыва, концентрация РБГ была менее 3.7 Бк/л. Истечение прекратилось на 4-й день [4]. Анализ газов, отобранных из трещин в гипоцентральной зоне, показал, что в пробах присутствуют только ^{133}Xe и ^{135}Xe .

РБГ под воздействием возникающего в центральной зоне взрыва давления газов стремятся к выходу на дневную поверхность через создавшуюся систему трещин и микротрещин. Радиус зоны простираения микротрещин от центра взрыва оценивается величиной $R_{\text{тр}} = 70-100 W^{1/3}$ [м/кт^{1/3}] [4]. Если зона откольных явлений, проявляющаяся в виде подъема грунта вокруг оголовка скважины, соединяется с зоной микротрещин, то они могут служить путями миграции РБГ на дневную поверхность.

Проведенные экспедицией Радиевого института в 1989–1990 гг. исследования по поиску и измерению РБГ в подпочвенном газе вокруг испытательных скважин указали на возможность использования данного метода при контроле за соблюдением ДВЗЯИ в порядке проведения ИНМ.

Для отбора подпочвенного воздуха бурились пробоотборные скважины диаметром 130 мм и глубиной 6–12 м на различных расстояниях от испытательных скважин. Скважину закрывали специальной заглушкой, откачивали 2–3 свободных объема воздуха для продувки и после этого отбирали пробу воздуха объемом 0.6–1.0 м³. Результаты анализа отобранных проб подпочвенного газа представлены в табл. 4 и 5.

Из данных, представленных в табл. 4 и 5, следует, что ^{133}Xe обнаружен в подпочвенном газе на

всех площадках на удалениях вплоть до 500 м. Концентрация ^{133}Xe находилась в интервале значений от 0.3 до 2.6 Бк/м³. $^{131\text{m}}\text{Xe}$, образующийся по изобарной цепочке распада из ^{131}I , появлялся в подпочвенном газе не ранее чем через 60 сут. Он присутствовал в подпочвенном газе вплоть до 288 сут, может и дольше.

Отношение активностей $^{133}\text{Xe}/^{131\text{m}}\text{Xe}$ в пробах подпочвенного газа выше, чем ожидаемое значение согласно их кумулятивным выходам, поэтому можно считать, что пробы газа обеднены $^{131\text{m}}\text{Xe}$ [9]. Это могло произойти из-за различия в физико-химических свойствах I и его предшественников, а также времени схлопывания полости. Вышедшие за пределы полости газы содержали в основном фракцию ^{131}I , а ^{131}Te и его предшественники ^{131}Sn и ^{131}Sb были локализованы в полости взрыва, т.е. цепочка радиоактивного распада-накопления (1) оказалась разорванной при схлопывании и обрушении полости.

$$^{131}\text{Sn} [1.38\%](39 \text{ с}) \rightarrow ^{131}\text{Sb} [1.49\%](23 \text{ мин}) \rightarrow ^{131\text{m}}\text{Te} [0.22\%](1.35 \text{ сут}) \rightarrow ^{131}\text{Te} [0.075\%](25 \text{ мин}) \rightarrow ^{131}\text{I} [0.001\%](8.04 \text{ сут}) \rightarrow ^{131\text{m}}\text{Xe} [2.4 \times 10^{-7}\%](11.9 \text{ сут}) \rightarrow ^{131}\text{Xe} (\text{стаб.})$$

После символов радионуклидов в цепочке с массовым числом 131 в квадратных скобках указаны их независимые выходы в случае мгновенного

Таблица 4. Концентрация радионуклидов Хе в подпочвенном газе на различных расстояниях от испытательных скважин 1346, 1350, 1352 и 1410 [9]

Скважина, расстояние, азимут	Мощность взрыва W , кт т.э.	Время после взрыва, сут	Объемная активность, Бк/м ³		Отношение активностей $^{133}\text{Xe}/^{131\text{m}}\text{Xe}$
			$^{131\text{m}}\text{Xe}$	^{133}Xe	
1346, 100 м, З	2 заряда $W = 20\text{--}150$ и $0.001\text{--}20$	185	5.2	0.8	0.15
1346, 500 м, ЮВ	То же	198	16.0	2.6	0.16
1350, 10 м, В	$20\text{--}150$	288	8.6	1.0	0.12
1352, 200 м, З	» »	55	–	0.41	–
1352, 500 м, ЮВ	» »	56	–	≤ 0.037	–
1352, 250 м, З	» »	60	–	0.48	–
1410, 5 м, С	$0.001\text{--}20$	5	–	1.4	–
1410, 100 м, С	» »	5	–	0.34	–

Таблица 5. Концентрация РБГ в подпочвенном газе вокруг скважины 1366 [9]

Расстояние, направление	Время после взрыва, сут	Объемная активность, Бк/м ³			Отношение активности $^{133}\text{Xe}/^{131\text{m}}\text{Xe}$
		^{85}Kr	$^{131\text{m}}\text{Xe}$	^{133}Xe	
110 м, З	131	≤ 3.7	≤ 0.15	1.6	≥ 10
170 м, Ю	132	1×10^6	4.8×10^3	9.5×10^3	2.0
300 м, СВ	135	3.3×10^6	240	1.7×10^3	7.1
Атмосферный воздух, в 5 м от скважины	135	≤ 3.7	≤ 0.15	0.62	≥ 4

деления ^{235}U нейтронами делительного спектра [10], в круглых – периоды полураспада.

В некоторых случаях, например, после взрыва в скважине 1366 (табл. 3), истечение РБГ продолжалось 4 сут, концентрация радионуклидов Kr и Хе в подпочвенном газе была высокой (табл. 5). Неизвестно, когда $^{131\text{m}}\text{Xe}$ появился в подпочвенном газе, но спустя 132 сут после взрыва его объемная активность была в несколько раз меньше, чем ^{133}Xe . В атмосферном воздухе концентрация $^{131\text{m}}\text{Xe}$ была ≤ 0.15 Бк/м³.

Уровень концентраций ^{133}Xe и $^{131\text{m}}\text{Xe}$ в подпочвенном газе оказался намного порядков выше, чем чувствительность нашей мобильной установки РИНГА-Ф по ^{133}Xe , равной 0.35 мБк/м³ [11]. Таким образом, в случае проведения ИНМ в районе возможного скрытого ПЯВ наличие радионуклидов Хе в подпочвенном газе может быть надежно измерено.

Возможность обнаружения РБГ вдали от точки истечения зависит от метеорологической обстановки, объемной активности ^{133}Xe и $^{131\text{m}}\text{Xe}$ и скоро-

сти их истечения. Если доля выходящих РБГ после взрыва мощностью 1 кт составляет от 1 до 10%, то ^{133}Xe с концентрацией 1 мБк/м³ может быть зафиксирован на удалении от 30 до 100 км соответственно [12].

Испытания на Северном испытательном полигоне. На Северном испытательном полигоне СССР, расположенном на архипелаге Новая Земля, в период с 1964 по 1989 гг. было проведено 39 самых мощных подземных ядерных испытаний. Испытаны 118 зарядов различной мощности вплоть до 10 Мт т.э., и в целом общая мощность составила ~ 26 Мт [6]. Испытания в скважинах (6 испытаний) проводили в южной части Южного острова, а в штольнях – в северной части острова в горных массивах Лазарева и Моисеева. В табл. 6 приведена информация о некоторых испытаниях.

Взрывы на Северном полигоне в штольнях 15 были классифицированы как ВКП, случаи истечения отмечались относительно чаще и наблюдались при 27 испытаниях класса ВНК (РБГ). После 14 испытаний РБГ выходили за пределы полигона, при этом общая активность вышедших из горного мас-

Таблица 6. Характеристики некоторых испытаний на Северном полигоне [6]

Испытание	Дата	Мощность W , кт т.э.; $H_{прив} = M/кт^{1/3}$	Радиационная обстановка и истечение РБГ
Скважины Ю-6Н и Ю-7	27.10.1975	2 заряда с $W = 150-1500$ каждый, $W = 150-1500$; $H_{прив} = 110-120$	Взрыв в скважине Ю-7 был ВКП. Просачивание РБГ в гипоцентральной зоне скважины Ю-6Н началось через 30 мин и было незначительным. МД в районе технологической площадки была ~ 4 мЗв/ч.
Штольня А-10	23.08.1975	4 заряда с $W = 150-1500$, 2 заряда с $W = 20-150$ и 2 заряда с $W = 0.001-20$; $H_{прив} = 90$	Класс испытания ВНК (РБГ). Просачивание РБГ в атмосферу было поздним (через 50 мин) и мало-интенсивным. На территории технологической площадки МД не превышала 15 мЗв/ч. За пределами полигона РБГ не обнаружены.
Штольня А-18	10.08.1978	1 заряд с $W = 20-150$ и 5 зарядов с $W = 0.001-20$; $H_{прив} = 110$	Испытание характеризуется как ВНК (РБГ). Просачивание РБГ было через 10 мин в гипоцентральной зоне и через портал штольни на ~ 17 мин, МД на приустьевой площадке до 0.1 Зв/ч. Преимущественное распространение РБГ прослеживалось средствами авиаразведки на ЮВ с последующим разворотом над акваторией Карского моря на СВ.
Штольня А-25	11.10.1980	2 заряда с $W = 20-150$	Класс испытания в штольне А-25 – ВКП. Испытание в штольне А-30 характеризуется как ВНК (РБГ).
Штольня А-30		5 зарядов с $W = 0.001-20$; $H_{прив} = 120, 140$	Малоинтенсивное истечение РБГ через 10 мин в гипоцентре, на ~ 20 мин – через портал штольни. На приустьевой площадке выпало $\sim 1.8 \times 10^{11}$ Бк ^{137}Cs , МД была 80 мЗв/ч.

сива РБГ, была несколько больше чем 3.7×10^{14} Бк, но максимальная активность РБГ не превышала 3.7×10^{17} Бк (испытание 27.10.1966 г. мегатонного класса в штольнях А-1 и А-2, два заряда с $W = 150-1500$ кт каждый). Доля вышедших РБГ при указанном испытании 27.10.1966 г. была менее 0.013% от их общей активности, что эквивалентно 4%-ной доле от взрыва мощностью 1 кт. На рис. 3 представлена статистика распределения количества испытаний по моменту начала истечения РБГ

Мирные камуфлетные ядерные взрывы в СССР. В СССР в период с 1965 по 1989 гг. была осуществлена большая программа по использованию энергии подземного ядерного взрыва в мирных целях. При осуществлении этой программы было проведено 124 ПЯВ; в некоторых случаях происходило истечение РБГ [14, 15]. С 1966 г. на площадке «Галит» (Казахская ССР) осуществлялась программа по проведению ПЯВ в каменной соли с целью разработки технологии получения весовых количеств трансурановых радионуклидов и отработки технологии создания емкостей для хранения углеводородного сырья. При первых взрывах отмечалось истечение РБГ, начинавшееся через 15–40 мин и продолжавшееся от 1 до 20 сут, что было обуслов-

лено проведением специальных технологических операций, а также произвольным заполнением образовавшейся полости подземными водами. Большинство ПЯВ в мирных целях было проведено в вертикальных скважинах, и только 2 взрыва – в горизонтальных штольнях на объекте «Днепр», располагавшемся на апатитовом руднике «Новый» в горном массиве Куэльпорр, Мурманская обл.; целью двух опытно-промышленных взрывов являлось дробление апатитовой руды [16].

Взрыв «Днепр-1» (04.09.1972 г.) в горизонтальной выработке, $W = 2.1$ кт, взрывное устройство с очень малым вкладом в мощность взрыва реакции ядерного деления. Через 20 с после взрыва произо-

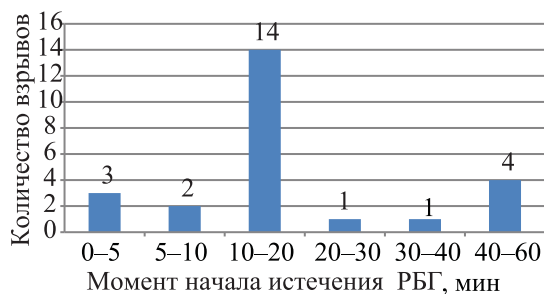


Рис. 3. Распределение ядерных испытаний на Северном испытательном полигоне по моменту начала истечения РБГ.

шло напорное истечение РБГ в районе ЛНС, 130 м от точки взрыва, МД в точке выхода через 3 мин равнялась 8 мГр/ч, а через 9 ч – 3.5 мкГр/ч [16]. Распространение струи контролировалось нами на вертолете МИ-4 в течение 4 сут и сотрудниками Института прикладной геофизики на самолете ИЛ-14. Через 1.5 ч после взрыва на удалении 50 км концентрация ^{135}Xe и ^{133}Xe составляла 1.5×10^5 и 2.6×10^3 Бк/м³ соответственно. Расход РБГ в струе на удалении 45–50 км составил 2.2×10^{15} и 4.1×10^{14} Бк/ч через 4.5 и 24 ч соответственно. Через 9 ч истечение РБГ уменьшилось на 3 порядка, а через 70 ч истечение газов прекратилось совсем.

Второй взрыв «Днепр-2» (27.08.1984 г.) осуществлен в двух горизонтальных выработках, сходящихся в одну общую камеру захоронения (два ядерных изделия с $W = 1.7$ кт с малой долей мощности за счет реакции ядерного деления), приведенная глубина взрывов ЛНС составила 123 и 148 м/кт^{1/3} [16]. Слабонапорное истечение РБГ по трещинам в районе ЛНС, носившее импульсный характер, началось через 8 ч. Мощность источника на удалении 25 км через 24 ч не превышала 4×10^{13} Бк/ч. РБГ на удалении 120 км не обнаруживались. Концентрация ^{135}Xe , ^{133}Xe и ^{133m}Xe через 85 ч на удалении 25 км составила 3.7×10^3 , 1.3×10^5 и 3×10^3 Бк/м³ соответственно. Слабонапорное импульсное истечение прекратилось через 10 сут [16, 17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Специфика проведения ядерных испытаний и мирных взрывов была такова, что контроль за истечением РБГ осуществлялся для контроля радиационной безопасности персонала и населения за границами полигонов и экспериментальных площадок, а также нарушения условий Московского договора 1963 г. о запрещении испытаний в трех средах.

Можно утверждать, что для скрытного проведения ПЯВ, исключая истечение РБГ, необходимо обладать специальными технологиями и большим инженерно-техническим потенциалом, что возможно для страны, имеющей большой опыт в этой области. Первые же испытания как в СССР, так и в других странах, происходили, как правило, с истечением, по крайней мере, РБГ.

В США на Невадском полигоне было проведено 824 подземных испытания, из них только 67 в штольнях, остальные в скважинах [18]. Из 723 ПЯВ, проведенных после подписания Московского договора 1963 г., при 433 испытаниях (~60%) происходило истечение РБГ, при 52 испытаниях РБГ и аэрозоли были обнаружены за пределами полигона [19].

Таким образом, есть основания считать, что в случае проведения скрытного ядерного взрыва, осуществленного в вертикальной скважине и без явного истечения РБГ, пробы подпочвенного газа могут содержать остатки РБГ, что позволит международной инспекционной группе сделать определенные выводы при проведении ИНМ. В случае проведения ИНМ в районе подозреваемого ПЯВ, выполненного в горизонтальных штольнях, следует ориентироваться на анализ проб атмосферного воздуха в инспектируемом районе [20] и состояние горного массива.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Договор о всеобъемлющем запрещении ядерных испытаний (ДВЗЯИ). Подготовительная комиссия Организации по Договору о всеобъемлющем запрещении ядерных испытаний. Вена, 1997.
2. Нормы радиационной безопасности НРБ-69, 1972, 2-е изд., НРБ-76/87, 3-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1988. 2-е изд.
3. Горин, В.В., Красилов Г.А., Куркин А.И. // Бюлл. центра общественной информации по атом. энергии. Спец. вып. № 9. М.: ЦНИИАтоминформ, 1993. С. 21.
4. 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. Илькаева, А.А. Спивака, А.К. Чернышева. ВНИИЭФ, 1997. 302 с.
5. Ядерные испытания СССР / Под ред. В.Н. Михайлова. М.: ИздАт, 1997. 303 с.
6. Ядерные взрывы в СССР. Северный испытательный полигон. Справочная информация / Под ред.

- В.Н. Михайлова, Ю.В. Дубасова, А.М. Матущенко. СПб.: Радиевый ин-т, 1999. 2-е изд. 162 с.
7. Ядерные испытания СССР. Семипалатинский полигон / Под ред. В.А. Логачева, Н.П. Волошина, А.К. Гуськова. М.: ИздАт, 1997. 319 с.
 8. Дубасов Ю.В., Бирюков Е.И., Гаврилин С.С., Баранов Ю.И., Васильев В.И., Малахов П.Б., Матущенко А.М. Радиологическое исследование 30 штольневых порталов в горном массиве Дегелен Республики Казахстан. Итоговый отчет о полевых работах: Отчет Радиевого ин-та им. В.Г. Хлопина, СПб., 1996. 53 с.
 9. Dubasov Yu. Development of radioactive noble gases sampling and measurement system for OSI: Presentation for On-Site Inspection Workshop-9. Hiroshima, 30 June–04 July, 2003. Vienna: Preparatory Commission for CTBTO, 2003.
 10. England T.R., Rider B.F. Yields Evaluated and Compiled for Los Alamos Rep. LA-UR-94-3106 (ENDF-349). October 1994. 295 p.
 11. Dubasov Yu.V., Golubev V., Kamentsev A., Pakhomov S. Mobile laboratory for noble gases analysis in atmospheric air: Presentation T3.2-01 for The CTBT: Science and Technology 2017 Con. (SnT2017). Vienna, 26–30 June, 2017. Vienna: Preparatory Commission for CTBTO, 2017. P. 35.
 12. Chernyshev A.K., Biryukov E.I., Dubasov Yu.V., Pinaev V.S. The assessment of ^{133}Xe and $^{133\text{m}}\text{Xe}$ detection possibility for on-site inspection: Presentation for On-Site Inspection Workshop-8. Vienna, 24–28 June, 2002. Vienna: Preparatory Commission for the CTBTO, 2002.
 13. Грешилов А.А., Колобашкин В.М., Дементьев С.И. Продукты мгновенного деления U-235, U-238, Pu-239 в интервале 0–1 ч. М.: Атомиздат, 1969. 98 с.
 14. Ядерные взрывы в СССР. Вып. 4: Мирное использование ядерных взрывов / Под ред. В.Н. Михайлова, О.Л. Кедровского, А.С. Кривохатского. М.: ВНИПИ-Промтехнологии, 1994. 162 с.
 15. Дубасов Ю.В. Вещественные изменения горных пород при подземных ядерных взрывах и радиоактивное загрязнение горного массива: Заключительный технический отчет по проекту МНТЦ № 520–97. СПб.: Радиевый ин-т им. В.Г. Хлопина, 1998. 50 с.
 16. Ядерные испытания СССР. Мирные ядерные взрывы, обеспечение общей и радиационной безопасности при их проведении / Под ред. Н.П. Волошина, Ю.В. Дубасова, Э.П. Корниловича, Б.В. Литвинова, В.А. Логачева, А.М. Матущенко. М.: ИздАт, 2001. 518 с.
 17. Васильев А.П., Дубасов Ю.В., Ильичев В.А., Касаткин В.В., Приходько Н.К., Солодилов Л.Н., Чернышов А.К. Ядерные взрывные технологии: эксперименты и промышленные применения. Снежинск, ВНИИТФ, 2017. 507 с.
 18. United States Nuclear Tests. July 1945 through September 1992: Rep. US Department of Energy, Nevada Operations Office. DOE/NV-209 (Rev. 14). 1994.
 19. Radiological Effluents Released from US Continental Tests 1961 through 1992: Rep. US Department of Energy, Nevada Operations Office. DOE/NV-317 (Rev. 1). UC-702. 1996.
 20. Dubasov Yu.V., Biryukov E.I., Popov Yu.S. Radionuclide method for detection of clandestine nuclear explosions by on-site inspection: Presentation for On-Site Inspection Workshop-1. Vienna, 30 July–4 August, 1997. Vienna, Preparatory Commission for the CTBTO, 1997.