

# СОДЕРЖАНИЕ

---

Том 63, номер 1, 2021

---

Тенденции применения ионных жидкостей и бинарных экстрагентов в процессах извлечения и разделения лантанидов и актинидов <i>В. В. Белова</i>	3
Поведение Np(V) в растворах HCOOH, содержащих H <sub>2</sub> O и HClO <sub>4</sub> <i>В. П. Шилов, А. В. Гоголев, А. М. Федосеев</i>	13
Сравнительный анализ фазового состава облученного уран-плутониевого нитрида при совместном влиянии примесей углерода, кислорода и β <sup>-</sup> -распаде некоторых продуктов деления <i>Д. Ю. Любимов, Г. С. Булатов, К. Э. Герман</i>	18
Определение растворимости RaF <sub>2</sub> в воде <i>П. С. Буткалюк, И. Л. Буткалюк, А. А. Агапов, А. С. Курпьянов, Е. В. Казакова</i>	23
Экстракция РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из хлорнокислых растворов 2,6-бис(дифенилфосфорилметил)пиридин-N-оксидом <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, В. А. Хвостиков, В. Е. Баулин, А. Ю. Цивадзе</i>	30
Исследование сорбции Eu(III) из различных сред на ТОДГА-содержащем сорбенте AXIONIT MND40T <i>В. В. Милютин, Н. А. Некрасов, А. А. Бессонов</i>	37
Механизмы сорбции цезия и стронция модифицированным ферроцианидами клиноптилолитом в условиях их высокой концентрации в растворах <i>А. В. Воронина, П. А. Орлов</i>	42
Диффузия и сорбция радия и стронция в слое пористого сорбента на основе гидроксиапатита <i>А. В. Северин, А. В. Гопин, А. Н. Васильев, К. И. Еникеев</i>	54
Газообразные продукты взаимодействия CH <sub>3</sub> I с Ag-содержащими сорбентами на основе силикагеля и оксида алюминия <i>С. А. Кулюхин, М. П. Горбачева, И. А. Румер</i>	59
Определение удельной активности трития в образцах облученного ядерного топлива <i>В. Н. Момотов, Е. А. Ерин, А. Ю. Волков, Д. Е. Тихонова, А. С. Курпьянов</i>	69
Дезактивация материалов и изделий в присутствии серебра(II) <i>Е. А. Ерин, В. Н. Момотов, А. Ю. Волков</i>	75
Выщелачивание матриц с радиоактивными отходами в условиях захоронения на примере модельного фосфатного стекла <i>К. В. Мартынов, Е. В. Захарова</i>	80
Формы нахождения урана в грунте на территории сублиматного производства АО «АЭХК» <i>М. А. Маряхин, И. Э. Власова, Г. А. Варлакова, А. В. Германов, А. П. Варлаков, С. Н. Калмыков, В. Г. Петров, А. Ю. Романчук, В. О. Япаскерт, А. Л. Тригуб</i>	93

---



# ТЕНДЕНЦИИ ПРИМЕНЕНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ И БИНАРНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ В ПРОЦЕССАХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ И АКТИНИДОВ

© 2021 г. В. В. Белова\*

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., д. 31  
\*e-mail: belova@igic.ras.ru*

Получена 09.07.2019, после доработки 20.08.2019, принята к публикации 27.08.2019

Проведен обзор литературных данных по использованию ионных жидкостей (ИЖ) и бинарных экстрагентов в процессах извлечения и разделения редкоземельных металлов (РЗМ) и радиоактивных элементов, опубликованных в России и за рубежом за последние 5–10 лет. Анализ опубликованных работ показал, что в настоящее время разрабатываются новые ИЖ, используемые в качестве растворителей или добавок, для улучшения извлечения и разделения актинидов и лантанидов. Для разделения РЗМ большое распространение получили дифункционализированные ИЖ, а также бинарные экстрагенты. Рассмотрены различные экстракционные системы с ИЖ, факторы, влияющие на эффективность извлечения и разделения актинидов и лантанидов, уделено внимание составу экстрагируемых соединений извлекаемых элементов, селективности экстрагентов, возможностей реэкстракции металлов из органической фазы и практическому использованию ИЖ.

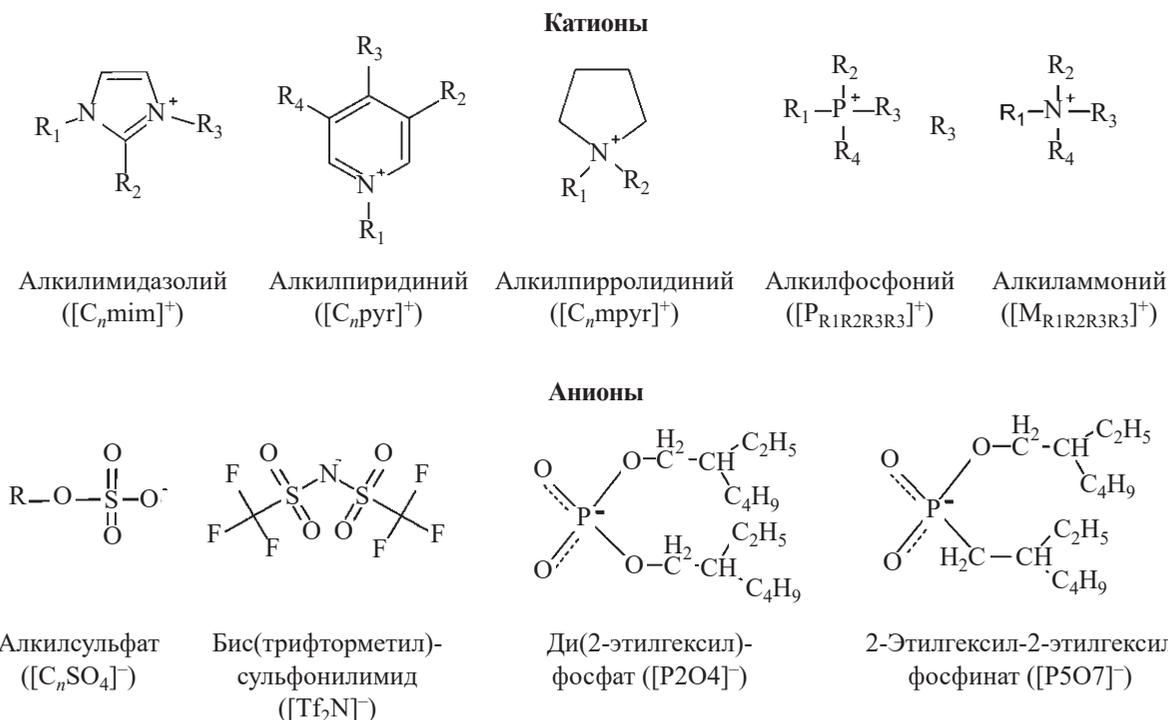
**Ключевые слова:** лантаниды, актиниды, ионные жидкости, бинарные экстрагенты, экстракция, извлечение, разделение, селективность, реэкстракция.

**DOI:** 10.31857/S0033831121010019

Редкоземельные металлы благодаря уникальным физико-химическим свойствам широко используются в высокотехнологичных отраслях промышленности. Разработка процессов извлечения и разделения РЗМ осложняется близкими химическими свойствами этих металлов, а также разнообразным минералогическим составом исходного сырья и различными задачами разделения. Извлечение и разделение актинидов, обладающих, как и лантаниды, близкими химическими свойствами, считается одной из самых сложных проблем в области переработки ядерных отходов. Во многих случаях возникает необходимость в разделении актинидов и лантанидов, так как, например, при ядерном синтезе трансурановых элементов образуются лантаниды. Жидкостная экстракция является эффективным методом извлечения и разделения лантанидов и актинидов из водных растворов. К числу последних

достижений в области экстракции металлов относится замена традиционных летучих органических растворителей ионными жидкостями, что в ряде случаев позволяет избегать загрязнения окружающей среды [1]. ИЖ представляют собой низкотемпературные расплавы органических солей, которые в основном состоят из органических катионов, таких как имидазолий, пиридиний, пирролидиний, фосфоний и аммоний, а их противоанионами могут быть неорганические (тетрафторборат, гексафторфосфат, хлорид, нитрат и другие) или органические (трифторметилсульфонат, бис(трифторметил)сульфонилимид, ди(2-этилгексил)фосфат и другие) анионы (см. ниже). ИЖ обладают многими уникальными физико-химическими свойствами, такими как низкое давление пара, высокая термостабильность, высокая вязкость, хорошая сольватационная способность и т.д., поэтому использование их вместо

## Примеры катионов и анионов ионных жидкостей



традиционных органических растворителей или в качестве растворов экстрагентов в ряде случаев может снизить негативное воздействие на окружающую среду [2].

### ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ КАК РАСТВОРИТЕЛИ И ЭКСТРАГЕНТЫ

ИЖ могут быть использованы в качестве растворителей в экстракционных процессах, что во многих случаях сопровождается улучшением экстракции РЗМ и радиоактивных элементов. Например, экстракция РЗМ, U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов дифенил(диалкилкарбамоилметил)фосфиноксидами значительно возрастает в присутствии бис(трифторметил)сульфонимидов 1-бутил-3-метилимидазолия ([C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]) и лития [3]. При исследовании экстракции U(VI), Th(IV) и РЗМ из азотнокислых и аммиачных сред диарил(диалкилкарбамоилалкил)фосфиноксидами определен состав экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние строения экстрагента и состава водной фазы на эффективность и селективность извлечения металлов. Показано, что введение фрагмента -CH<sub>2</sub>C(O)NAlk<sub>2</sub> в метиленовый мостик молекулы диарил(диалкилкарбамоилметил)фосфиноксида

приводит к существенному увеличению экстракции РЗМ из нейтральных нитратных растворов [4].

Опубликован ряд работ по экстракции лантанидов и актинидов октил(фенил)-*N,N*-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксидом (СМРО) в присутствии ИЖ. Установлено, что использование СМРО в гексафторфосфате 1-бутил-3-метилимидазолия ([C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>]) может значительно повысить экстрагируемость и селективность извлечения РЗМ [5]. Сравнение экстракции Am(III) и Eu(III) с СМРО в ионных жидкостях на основе имидазолия и в *n*-додекане показало, что отношение лиганд/металл в экстрагируемых комплексах в ИЖ намного больше, чем в *n*-додекане, а извлечение металлов протекает по смешанному (катионообменному и сольватному) механизму [6]. Авторами работы [7] также была исследована экстракция Am(III) из азотнокислых растворов смесью ТБФ с СМРО в [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>]. Отмечается высокая эффективность экстракции Am(III) СМРО в ИЖ с извлечением в органическую фазу комплексов состава Am : СМРО = 1 : 3. Изучена экстракция Eu(III) из азотнокислых сред с помощью СМРО в ИЖ – бис(трифторметил)сульфонимиде метилтрибутиламмония ([N<sub>1444</sub>][NTf<sub>2</sub>]) в зависимости от

кислотности водной фазы, концентрации экстрагента и металла и других факторов [8].

В работе [9] установлено, что эффективность экстракции РЗМ, U(VI) и Th(IV) из азотнокислых растворов карбамоилметилфосфиноксидами значительно возрастает в присутствии ионов  $Tf_2N^-$  в водной фазе. Определена стехиометрия экстрагируемых комплексов, рассмотрено влияние строения молекулы карбамоилметилфосфиноксида, природы органического растворителя и состава водной фазы на эффективность извлечения U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в органическую фазу.

В работе [10] установлено, что использование  $[C_4mim][NTf_2]$  в качестве растворителя значительно улучшает экстракцию U(VI), Pu(IV) и Am(III) из азотнокислых сред *N,N*-диметил-*N,N*-диоктил-2-(2-гексилоксиэтил)малонамидом. Определены составы экстрагируемых соединений, которые составляли 1 : 2 для U(VI) и Pu(IV) и 1 : 3 для Am(III).

В системах с *N,N,N',N'*-тетрабутил-3-оксапентандиамином и *N,N,N',N'*-диметилдибутил-3-оксапентандиамином и использовании в качестве растворителей ионных жидкостей ( $[C_nmim][PF_6]$ ,  $n = 4, 6$  и  $8$ ) также происходило повышение извлечения U(VI) из водных растворов [11]. При экстракции актинидов из азотнокислых растворов *N,N*-диоктил-2-гидроксиацетамидом в  $[C_4mim][NTf_2]$  возможно отделение Pu(IV) от U(VI) и Am(III) [12]. Эффективная экстракция Pu(IV) также наблюдалась при использовании *N,N*-дигексилоктанамида в бис(трифторметил)сульфонимиде метилтриоктиламмония ( $[N_{1888}][NTf_2]$ ) [13]. Отделение Pu(IV) от U(VI) с высокими коэффициентами разделения при экстракции из азотнокислых сред наблюдалось в системе с бис(трифторметил)сульфонимидом диэтил-2-(3-метилимидазолий)этилфосфоната [14]. Уран(VI) эффективно извлекается из азотнокислых сред (коэффициенты разделения  $> 600$ ) при экстракции октилфосфитом 1-октил-1-метилморфолина, который используется в неразбавленном виде [15].

Синтезированы ИЖ на основе имидазолия для экстракции U(VI) из азотнокислых сред, которые могут использоваться в качестве растворителей и экстрагентов [16]. В работах [17–19] также предложены ИЖ, которые могут использоваться в неразбавленной форме для экстракции. Изучена экстракция и реэк-

тракция Am(III) в системе с *N,N*-дигексил-2-гидроксиацетамидом в бис(трифторметил)сульфонимиде тригексилтетрадецилфосфония ( $[P_{66614}][NTf_2]$ ), а также с использованием других растворителей, таких как  $[C_4mim][NTf_2]$  и *n*-додекан [20].

В некоторых случаях добавление ИЖ в традиционные органические растворители также может приводить к улучшению экстракции лантанидов и актинидов. Так, наблюдалось повышение извлечения U(VI) в системе с *N,N,N',N'*-тетраоктилдигликольамином (TODGA) при добавлении небольшого количества  $[C_4mim][Tf_2N]$  в органическую фазу за счет координации экстрагируемых комплексов анионами  $Tf_2N^-$  [21]. Было обнаружено, что в системах с TODGA замена растворителя додекана на ионные жидкости приводит к более высоким коэффициентам распределения всех актинидов [22].

Исследование экстракции лантанидов из азотнокислых растворов ди(2-этилгексил)фосфорной кислотой (Д2ЭГФК, P204) с использованием в качестве растворителей гексафторфосфатов алкилимидазолия ( $[C_nmim][PF_6]$ ,  $n = 2, 4$ ) и 1-бутил-4-метилпиридиния ( $[C_4pyr][PF_6]$ ) показало, что экстрагируемость РЗМ увеличивалась в несколько раз по сравнению с экстракционной системой с Д2ЭГФК в гексане [23]. При экстракции Pt(III) из азотнокислых сред смесью нитрата метилтриоктиламмония и ди(2-этилгексил)-2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507) наблюдаемый синергетический эффект авторы [24] объясняли повышением растворимости экстрагируемых соединений в ИЖ – нитрате четвертичного аммониевого основания (ЧАО). В отличие от экстракции легких РЗМ (La–Eu), при извлечении тяжелых РЗМ (Gd–Lu, Y) наблюдался антагонистический эффект, что может быть использовано для разделения этих групп металлов.

Для количественного и селективного отделения иттрия и европия от цинка было предложено использование *N,N*-диоксиламида дигликолевой кислоты (HDGA) в ионных жидкостях с катионами 1-бутил, 1-октил и 1-додецил-3-метилимидазолия. Отмечается, что в присутствии ИЖ экстракция РЗМ протекает по катионообменному механизму, как и в обычном органическом растворителе [25]. В работе [26] также показано, что экстракция европия экстрагентом HDGA в додецилсульфате тетраоктиламмония протекает более эффективно, чем при использовании Д2ЭГФК и Cyanex 272 в аналогичных условиях.

Применение додекана и гидрофобных ИЖ  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  ( $n = 2; 4; 8$ ) в качестве растворителей повышает экстракцию нитратов Nd, Eu, Dy, Y триоктилфосфиноксидом вследствие участия ионов  $[C_n\text{mim}]^+$  и  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  в реакциях экстракции [27]. Показано, что при экстракции солей РЗМ бидентатными нейтральными фосфорорганическими соединениями [28–31], замещенными дигликольамидами [32, 33] краун-эфирами [34], карбамоилметилфосфиноксидами [3, 9, 35–37] в присутствии ионных жидкостей (например, солей 1-бутил-3-метилимидазолия, гексафторфосфатов и бис(трифторметил)сульфонилимидов метилалкилимидазолия) наблюдается значительное увеличение извлечения металлов в органическую фазу.

В отличие от систем с экстрагентами в традиционных органических растворителях в системах с добавлением ИЖ не требуется значительного избытка ионов нитрата или хлорида в водной фазе для количественного извлечения РЗМ. Авторы объясняют синергетические эффекты вхождением гидрофобных анионов ионных жидкостей в состав экстрагируемых сольватов, что приводит к увеличению гидрофобности экстрагируемых соединений.

Коэффициенты распределения скандия, как и коэффициенты разделения скандий/иттрий при экстракции фосфиноксидом Суапех 925 в нитрате метилтриоктиламмония, намного выше, чем в системе Суапех 925– $[C_8\text{mim}][\text{PF}_6]$  [38]. В отличие от катионообменного механизма экстракции скандия с Суапех 925 в ИЖ на основе имидазолия извлечение катионов скандия фосфиноксидом в нитрате ЧАО протекает по сольватному механизму, что препятствует переходу ИЖ в водную фазу. Применение  $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$  ( $n = 2, 6, 8$ ) в качестве растворителя значительно повышает экстракционную способность 2,6-бис(5,6-дигексил-1,2,4-триазин-3-ил)пиридина (изобутил-ВТР) по отношению к La, Eu, Dy, Lu при извлечении из азотнокислых растворов [39].

Проведено сравнение экстракции Eu(III) *N,N*-диоктиламидом дигликолевой кислоты с другими катионообменными экстрагентами – ДЭГФК и Суапех 272 – в ИЖ – додецилсульфате тетраоктиламмония ( $[\text{N}_{8888}][\text{DS}]$ ) – и показано, что HDGA является более эффективным экстрагентом в изученных условиях [39]. В работе [40] для экстракции РЗМ в качестве экстрагента использована кислота HDGA в  $[C_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  ( $n = 4, 8, 12$ ). Показано, что

экстракция металлов значительно повышается при использовании ИЖ с короткой алкильной цепью ( $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ) вместо обычных растворителей. Использование HDGA в  $[C_8\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  позволяет количественно извлекать все РЗМ при pH 1.5–4 из сернокислых растворов, которые часто образуются при выщелачивании этих металлов [41]. Аналогичная система  $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]/\text{HDGA}$  была использована для извлечения РЗМ из отработанных люминесцентных ламп [42].

В тех случаях, когда ИЖ выступают в качестве экстрагентов, извлечение металлов в значительной степени зависит от их гидрофобного характера. Например, при экстракции  $\text{Nd}^{3+}$  нейтральным экстрагентом Суапех 923 наибольшее извлечение наблюдалось при использовании ИЖ с небольшими гидрофильными катионами, таких как  $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  и  $[\text{N}_{1444}][\text{Tf}_2\text{N}]$ , по сравнению с ИЖ с гидрофобными катионами ( $[C_{10}\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ,  $[\text{P}_{66614}][\text{Tf}_2\text{N}]$  или  $[\text{N}_{1888}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ) [43]. Извлечение РЗМ ионными жидкостями также возможно по механизму анионного обмена, как, например, при экстракции неодима и европия 2-теноилтрифторацетатом в  $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  [44]. Повышение селективности экстракционных систем с ИЖ может быть достигнуто путем добавления комплексообразователей в водную фазу. Так, при использовании смеси  $[C_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$  с Суапех 923 отделение иттрия от тяжелых лантанидов происходит при добавлении комплексообразующего агента (ЭДТА) в водную фазу [45]. Смеси Суапех 923 с бис(трифторметилсульфонил)имидными ионными жидкостями различного строения могут быть использованы для отделения легких лантанидов (La, Ce и Pr) от более тяжелых [43]. В работе [46] ИЖ гидросульфат 1-метилимидазолия была использована для выщелачивания редкоземельных и неблагородных металлов из утилизируемых шлаковых порошков никель-металлогидридных батарей.

#### ЭКСТРАКЦИЯ РЗМ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ ИОННЫМИ ЖИДКОСТЯМИ И БИНАРНЫМИ ЭКСТРАГЕНТАМИ

В последние годы увеличивается число публикаций, посвященных исследованию экстракции лантанидов и актинидов функционализированными ионными жидкостями, которые также могут при-

меняться в качестве растворителей и экстрагентов. В ряде случаев функционализация ИЖ приводит к улучшению экстракции и повышению селективности извлечения металлов. Предлагаются различные методы синтеза функционализированных ИЖ, в катионную или анионную часть которых вводятся функциональные группы, способные к взаимодействию с ионами металлов [47–50]. Наличие катиона и аниона в ИЖ позволяет эффективно извлекать ионы металлов как по ионообменному (катионообменному или анионообменному), так и сольватному (координационному) механизмам [51, 52]. Функционализированные ИЖ можно разделить на монофункционализированные и дифункционализированные.

Бинарные экстрагенты на основе ЧАО, которые представляют собой соли органических кислот и органических оснований, также относятся к классу дифункционализированных ИЖ, поскольку в их состав входят органические гидрофобные катионы и анионы [53]. Бинарные экстрагенты на основе ЧАО получают смешиванием исходной соли ЧАО с минеральным анионом и соответствующей органической кислотой в растворителе с последующей реакцией нейтрализации водным раствором щелочи. Бинарные экстрагенты на основе аминов образуются при смешивании эквимольных количеств алкиламинов и органических кислот в органических растворителях.

На основе Д2ЭГФК получен ряд монофункционализированных ИЖ ( $[C_6mim][P204]$ ,  $[C_6mпуг][P204]$ ,  $[N_{4444}][P204]$ ), в системах с которыми экстракция неодима из азотнокислых растворов увеличивается с ростом pH водной фазы [54]. Установлено, что при использовании  $[C_6mim][P204]$  и  $[C_6mпуг][P204]$  возможно разделение РЗМ на две группы. В последнем случае ИЖ не участвуют в процессе экстракции, а выступают исключительно в роли растворителей [55], поэтому коэффициенты распределения неодима существенно ниже, чем при экстракции функционализированными ИЖ.

При использовании монофункционализированной ИЖ бис(трифторметилсульфонил)имида *N,N*-диоктил-2-(3-метилимидазолий)ацетамида в  $[C_nmimNTf_2]$  показана возможность отделения  $Pu(IV)$  от других актинидов с коэффициентами разделения в диапазоне от 40 до 4000 в зависимости от условий экстракции [56].

В работе [57] показано, что экстракция нитрата неодима из нейтральных водных растворов бинарным экстрагентом на основе P507 (НА) и триоктиламина ( $R_3N$ ) протекает в соответствии с законами бинарной экстракции солей с образованием в органической фазе нейтрального комплекса  $NdA_3 \cdot R_3N \cdot HNO_3$ . Добавление высаливателей в водную или органическую фазы позволяет варьировать коэффициенты распределения неодима. В работе [58] отмечается эффективная экстракция неодима из хлоридных растворов с использованием бензоата тригексил(тетрадецил)фосфония в толуоле. Экстракция неодима снижается с увеличением концентрации металла в исходном растворе, а также кислотности водной фазы и протекает по сольватному механизму.

В экстракционной системе, состоящей из смеси коммерческой соли четвертичного фосфония  $[P_{66614}][Cl]$  (Cyphos 101) и P507 без добавления растворителей, наблюдался существенный синергетический эффект при извлечении нитратов легких РЗМ (La–Sm) и антагонистический эффект для Gd–Lu, включая Y [59]. Показано, что ИЖ  $[P_{66614}][P507]$  имеет более высокую экстракционную способность по сравнению со смесью  $[P_{66614}][NO_3]$  и P507.

Возможность селективного извлечения церия(IV) из смеси с Gd, Yb и Th(IV) при использовании ИЖ гексафторфосфата 1-октил-3-метилимидазолия установлена авторами работы [60]. Поскольку гексафторфосфатный анион очень чувствителен к гидролизу, в работе [61] для отделения Ce(IV) от La(III), Nd(III) и Pr(III) применялись две ИЖ  $[C_1C_4пуг][NTf_2]$  и  $[P_{66614}][NTf_2]$ . Предварительно церий(III) окислялся в церий(IV) в щелочном растворе с последующим переводом гидроксидов лантанидов в нитраты.

Ионные жидкости такие как тиоцианаты или нитраты метилтриоктиламмония и тригексил(тетрадецил)фосфония использовались в работе [62] для экстракции РЗМ из хлоридных растворов. Установлено, что коэффициенты распределения и разделения РЗМ зависят от концентрации хлорид-иона, что может быть использовано при разработке схем разделения смесей этих металлов. Нитрат тригексил(тетрадецил)фосфония в чистом виде применялся для извлечения самария и лантана из высококонцентрированных растворов металлов, содержащих кобальт (никель) [63]. Эффективная экстракция про-

текала за счет высаливающего эффекта с получением как переходных металлов, так и РЗМ с чистотой 99.9%. Было установлено, что в условиях насыщения лантан экстрагируется в виде комплексного аниона  $[\text{La}(\text{NO}_3)_6]^{3-}$ , а самарий в виде  $[\text{Sm}(\text{NO}_3)_5]^{2-}$ , что оказывает заметное влияние на вязкость фазы ИЖ. Данная экстракционная система может быть использована для утилизации самарий-кобальтовых магнитов или никель-металлогидридных батарей.

Показано, что экстракция актинидов из азотнокислых растворов ди(2-этилгексил)фосфатом метилтриоктиламмония ( $[\text{N}_{1444}][\text{P204}]$ ) в ТБФ или додекане уменьшается в ряду  $\text{Pu}(\text{IV}) > \text{U}(\text{VI}) \gg \text{Am}(\text{III})$ , что указывает на возможность отделения  $\text{Pu}(\text{IV})$  от других актинидов в данной системе [64].

При использовании экстракционной системы со смесью двух ИЖ  $[\text{N}_{1888}][\text{P204}]$  и  $[\text{P}_{66614}][\text{P507}]$  было показано, что коэффициенты распределения РЗМ из хлоридных сред повышаются с увеличением мольной доли  $[\text{N}_{1888}][\text{P204}]$ , однако коэффициенты разделения РЗМ при этом уменьшаются [65]. Синергетические коэффициенты  $\text{Lu}(\text{III})$  увеличиваются с 1.88 до 8.53 при повышении pH водной фазы от 0 до 4 в системе с 0.01 М раствором смеси ионных жидкостей в толуоле. Количественная реэкстракция  $\text{Lu}(\text{III})$  из органической фазы возможна при использовании 1.5 М  $\text{HCl}$ . Исследована экстракция лантанидов из хлоридных растворов с использованием ИЖ ди(2,4,4-триметилпентил)фосфината тригексил(тетрадецил)фосфония (Cyphos IL 104) и показано, что данный экстрагент имеет более высокую экстракционную способность по сравнению с исходными экстрагентами –  $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$  и Cyanex 272 [66]. Экстрагент  $[\text{N}_{1888}][\text{P507}]$  был использован для отделения  $\text{Lu}(\text{III})$  от других РЗМ при экстракции из хлоридных растворов [67]. Лютеций из органической фазы полностью реэкстрагируется 0.2 М раствором  $\text{HCl}$ , что показывает возможность использования данной системы для промышленного разделения РЗМ.

Неразбавленные хлориды и нитраты ЧАО оказались эффективными экстрагентами для извлечения основных металлов ( $\text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ), присутствующих в магнитах  $\text{Sm-Co}$ , из водных растворов с высокой концентрацией хлорида. Реэкстракция металлов из фазы ИЖ может осуществляться водой [68].

В состав гидрофобных дифункционализированных ИЖ могут входить катионы четвертичного ам-

мония или фосфония с длинными алкильными цепями и анионы алкилфосфорных или карбоновых кислот. В работе [69] сообщается о внутреннем синергетическом эффекте при экстракции  $\text{Eu}(\text{III})$  ИЖ  $[\text{N}_{1888}][\text{P204}]$  в циклогексане или хлороформе. Внутренним синергетическим эффектом при экстракции дифункционализированными ИЖ авторы называют образование экстрагируемых соединений, в состав которых входят катион и анион ионной жидкости (в данном случае  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 3[\text{N}_{1888}][\text{P204}]$ ). ИЖ  $[\text{N}_{1888}][\text{P204}]$  имеет более высокую экстракционную способность по сравнению со смесью хлорида метилтриоктиламмония и Д2ЭГФК при экстракции лантанидов из нитратных и хлоридных сред. В случае использования других дифункционализированных ИЖ на основе метилтриоктиламмония и различных органических кислот – P204, P507, SA-12 (втор-октилфеноксисукусная кислота) и Cyanex 272 – также наблюдался внутренний синергетический эффект, при этом в некоторых случаях коэффициенты распределения были в десятки раз выше, чем в системах с исходными экстрагентами. Однако недостатком ионных жидкостей  $[\text{N}_{1888}][\text{P507}]$  и  $[\text{N}_{1888}][\text{P204}]$  является повышение вязкости органической фазы по мере ее насыщения, что затрудняет практическое применение. Однако ИЖ могут быть повторно использованы после реэкстракции РЗМ из органической фазы слабыми растворами  $\text{HNO}_3$ .

Сообщается [70, 71], что ИЖ на основе метилтриоктиламмония в *n*-гептане могут быть использованы для разделения тяжелых РЗМ из нитратных растворов (ИЖ  $[\text{N}_{1888}][\text{P204}]$ ,  $\beta_{\text{Tm/Er}} = 3.36$ ,  $\beta_{\text{Yb/Tm}} = 7.92$ ,  $\beta_{\text{Lu/Yb}} = 8.55$ ) и разделения легких РЗМ из хлоридных сред (ИЖ  $[\text{N}_{1888}][\text{P507}]$ ,  $\beta_{\text{Nd/Pr}} = 9.52$ ,  $\beta_{\text{Sm/Nd}} = 4.70$ ). При экстракции РЗМ из сернокислых растворов  $[\text{N}_{1888}][\text{P507}]$  установлено, что коэффициенты распределения металлов растут с увеличением равновесных значений pH, но уменьшаются с повышением концентрации  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , и из слабых растворов лантаниды извлекаются практически полностью. Данная экстракционная система может быть использована для извлечения среднетяжелых РЗМ из растворов выщелачивания и отделения их от  $\text{Al}(\text{III})$  и легких РЗМ [72].

В настоящее время около 30% магнитов содержат РЗМ, среди которых неодим занимает ведущее место, поэтому многочисленные исследования на-

правлены на извлечение и разделение этих металлов из отходов магнитов. В работе [73] с использованием ИЖ на основе первичного амина Primene 81R ( $C_{13}H_{27}NH_2$ ) и Cyanex 572 было достигнуто извлечение 99.9% Nd (чистота 99.7%) из хлоридных растворов, содержащих Nd, Tb, Dy – металлы, которые присутствуют в отходах магнитов Nd–Fe–B. В работе [74] ИЖ такого же состава была использована в качестве экстрагента для извлечения Ce(III), Eu(III) и Y(III) (с чистотой 99.9%) из растворов выщелачивания люминесцентных ламп с истекшим сроком службы. РЗМ из органических фаз реэкстрагируются 4 М раствором HCl. Для разделения Nd(III) и Pr(III) из хлоридных растворов, близких по составу растворам выщелачивания магнитов Nd–Fe–B, были использованы бифункциональные ИЖ ди(2-этилгексил)фосфинат ( $[N_{1888}][P227]$ ) и ди(2-этилгексил)фосфат ( $[N_{1888}][P204]$ ) метилтриоктиламмония. Показано, что экстракционная способность ионных жидкостей выше, чем у исходных экстрагентов, и уменьшается в ряду  $[N_{1888}][P227] > [N_{1888}][P204] > \text{Cyanex 272} > [N_{1888}][Cl]$  [75]. Согласно данным диаграммы МакКейба–Тиле, для практически количественного извлечения Nd и Pr в системе с 0.3 М раствором  $[N_{1888}][P227]$  (рН 2.5) необходимо проведение двух ступеней противоточной экстракции с получением 98.97% Nd и 99.02% Pr.

Гадолиний(III) из азотнокислых сред количественно извлекается с использованием ИЖ ди(2-этилгексил)фосфоната *N*-метил-*N,N,N*-триоктиламмония. Реэкстракция гадолиния из органической фазы эффективно осуществляется 0.1 М растворами ЭДТА [76].

ИЖ олеат тетраоктилфосфония ( $[P_{8888}][\text{олеат}]$ ) в неразбавленной форме был исследован для извлечения ряда металлов, в том числе РЗМ, из хлоридных сред [77]. Показано, что  $[P_{8888}][\text{олеат}]$  эффективно экстрагирует большинство исследованных металлов (Li, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, In, La, Nd, Sm, Dy, Er, Yb) при их оптимальных значениях рН. Переходные металлы Mn, Co и Ni извлекаются при рН 6–7, в то время как все РЗМ извлекаются из раствора с рН 5–6, поэтому данный экстрагент может быть использован для отделения переходных металлов от редкоземельных элементов.

Авторы работы [78] исследовали  $[N_{1888}][P227]$  для экстракции РЗМ из азотнокислых и солянокислых сред и показали, что этот экстрагент может

быть использован для отделения иттрия от гольмия и эрбия.

Изучена синергетическая система со смесью *втор*-октилфеноксиацетата метилтриоктиламмония ( $[N_{1888}][C-12]$ ) и Cyphos IL 104 в толуоле для разделения тяжелых РЗМ из хлоридных растворов. В данной системе для лютеция наблюдался синергетический коэффициент, равный 40.5, при отношении экстрагентов 3 : 7, а коэффициенты разделения пар РЗМ уменьшались в ряду:  $\beta_{Lu/Y} > \beta_{Yb/Y} > \beta_{Tm/Y} > \beta_{Er/Y} > \beta_{Ho/Y}$  [79]. Было показано, что использование *втор*-октилфеноксиацетата тригексилтетрадецилфосфония ( $[P_{66614}][C-12]$ ) для извлечения Y(III) более предпочтительно по сравнению с экстракционной системой с исходной *втор*-октилфеноксиуксусной кислотой [80]. Кроме того, в данной системе реэкстракция РЗМ из органической фазы протекает с использованием воды, что способствует снижению потребления минеральных кислот. Бифункциональные ИЖ аналогичного состава –  $[N_{1888}][CA-12]$  и  $[N_{1888}][CA-100]$  (CA-100 – *втор*-нонилфеноксиуксусная кислота) – были испытаны для экстракции РЗМ из нитратных [81] и хлоридных [82] растворов. Экспериментально установлено, что РЗМ из органической фазы легко реэкстрагируются растворами минеральных кислот. Экстракционная способность экстрагентов уменьшается в ряду:  $[N_{1888}][CA-12], [N_{1888}][CA-100] > CA-12, CA-100 > P350 > \text{ТБФ}$  [81]. Авторами работы [83] показано, что ИЖ  $[N_{1888}][CA-12]$  с добавлением ТБФ в качестве модификатора может быть применена для извлечения и отделения иттрия из хлоридных сред.

Дифункционализованные ИЖ – ди(2-этилгексил)фосфаты тетрабутиламмония ( $[N_{4444}][P204]$ ), метилтриоктиламмония ( $[N_{1888}][P204]$ ) и тригексил(тетрадецил)фосфония ( $[P_{66614}][P204]$ ) – показали более высокую экстракционную способность по отношению к РЗМ при использовании в качестве растворителя  $[C_6\text{mim}][NTf_2]$  по сравнению с диизопропилбензолом вследствие большей устойчивости и лучшей растворимости продуктов экстракции [84]. Кроме того, синтезированные ИЖ на основе Д2ЭГФК являются более селективными экстрагентами для РЗМ, чем исходная кислота, вследствие стерических затруднений при образовании экстрагируемых соединений. РЗМ в данных системах эффективно реэкстрагируются растворами  $HNO_3$ .

В литературе описаны экстракционные системы с использованием ИЖ на основе *N,N*-диоктиламида дигликолевой кислоты и метилтриоктиламмония ( $R_4NA$ ) [85, 86]. Показано, что экстракция нитратов неодима и европия растворами  $R_4NA$  в додекане протекает с образованием сольватов  $Eu(NO_3)_3 \cdot (R_4NA)_3$  [86]. Однако при использовании в качестве растворителя ИЖ нитрата метилтриоктиламмония и в присутствии высаливателя  $NaNO_3$  меняется стехиометрия экстракции, и неодим извлекается в органическую фазу в виде соединений  $Nd(NO_3)_3 \cdot R_4NA$  [86]. Отмечается, что ИЖ на основе HDGA имеют более высокую экстракционную способность по сравнению со смесью исходных экстрагентов при одинаковых равновесных значениях pH [85]. Авторами работы [87] исследована экстракция лантана из нейтральных хлоридных и нитратных сред растворами бинарного экстрагента на основе HDGA и триоктиламина в толуоле. Показано, что экстракция хлорида лантана в данной системе протекает в соответствии с механизмом бинарной экстракции солей с образованием в органической фазе экстрагируемого соединения  $LaA_3$ . При экстракции нитрата лантана, как и в системах с ИЖ [86], в органической фазе образуются комплексы другого состава с отношением концентрации металла в органической фазе к исходной концентрации бинарного экстрагента, равным 1 : 1.

Интересные результаты получены при экстракции РЗМ смесями бинарных экстрагентов на основе аминов [88–90]. В системах с бинарными экстрагентами на основе третичных аминов экстракция РЗМ диалкилфосфатами протекает более эффективно, чем каприлатами, а карбоксилаты вторичных аминов экстрагируют РЗМ с более высокими коэффициентами распределения, чем диалкилфосфаты. Так, при использовании смесей ди(2-этилгексил)фосфатов и карбоксилатов аминов экстракция РЗМ смесями солей вторичных аминов протекает с синергетическим эффектом, а смесями третичных аминов – с антагонистическим эффектом. При использовании смесей солей вторичных и третичных аминов экстракция в основном определяется образованием карбоксилатов металлов, сольватированных молекулами ди(2-этилгексил)фосфатов аминов [88–90].

В отличие от систем с ИЖ при экстракции бинарными экстрагентами большое внимание уделяется влиянию природы этих экстрагентов на их экстракционную способность. Показано, что экстракционная способность бинарных экстрагентов

по отношению к РЗМ уменьшается в ряду: диалкилфосфинат > диалкилмоноиофосфинат >> диалкилдитиофосфинат метилтриоктиламмония, который соответствует катионообменному ряду для исходных производных фосфиновых кислот [91, 92]. При экстракции нитратов РЗМ бинарными экстрагентами на основе производных фосфиновых кислот и солей ЧАО экстрагируемость металлов возрастает в ряду  $La < Nd < Er, Yb, Gd$ , который в основном соответствует увеличению порядкового номера лантанидов [93–95]. Отмечается [94], что в системах с бинарными экстрагентами на основе кислородсодержащих кислот наблюдается синергетический эффект, и коэффициенты распределения РЗМ значительно выше значений  $D_{Ln}$ , полученных при экстракции диалкилфосфиновой кислотой и нитратом ЧАО. Сделано предположение, что при бинарной экстракции нитратов РЗМ в органической фазе образуются не только алкилфосфинаты металлов, но и ионные пары, содержащие катионы ЧАО и комплексные металло-содержащие анионы [93–95]. Экстракция нитрата уранила ди(2,4,4-триметилпентил)фосфинатом метилтриоктиламмония так же, как и экстракция РЗМ, характеризуется более высокими коэффициентами распределения по сравнению с исходной системой с нитратом ЧАО. В условиях насыщения емкость бинарного экстрагента в два раза выше по сравнению с емкостью анионообменного экстрагента равной концентрации [96]. Показана принципиальная возможность использования бинарных экстрагентов на основе производных фосфиновых кислот и ЧАО для разделения РЗМ и сопутствующих металлов (U, Th), а также для разделения урана и тория [95].

Таким образом, обзор литературы за последние 5–10 лет показал, что новыми ионными жидкостями, применяемыми в процессах извлечения и разделения лантанидов и актинидов, являются в основном дифункционализированные ИЖ, а также бинарные экстрагенты. Следует отметить, что значительное число исследований также посвящено использованию ИЖ в качестве растворителей или добавок в экстракционные системы с целью повышения извлечения металлов в органическую фазу и (или) улучшения их разделения.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang W., Chen J., Liu H.Z. et al. // Chin. J. Appl. Chem. 2015. Vol. 32. P. 733–742.
2. Shultz Z., Gaitor J.C., Burton R.D. et al. // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 276. P. 334–337.
3. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 314–318.
4. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия, 2016. Т. 58, № 4. С. 336–339.
5. Nakashima K., Kubota F., Maruyama T., Goto M. // Anal. Sci. 2003. Vol. 19. P. 1097–1098.
6. Sun T., Zhang Y., Wu Q. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. Vol. 35. P. 408–422.
7. Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V. // Radiochim. Acta. 2009. Vol. 97. P. 719–725.
8. Rao C.V., Rout A., Venkatesan K.A. // Sep. Purif. Technol. 2019. Vol. 213. P. 545–552.
9. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 153–158.
10. Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V. // J. Hazard. Mater. 2012. Vol. 221–222. P. 62–67.
11. Shen Y., Tan X., Wang L., Wu W. // Sep. Purif. Technol. 2011. Vol. 78. P. 298–302.
12. Rama R., Rout A., Venkatesana K.A., Antony M.P. // Sep. Purif. Technol. 2018. Vol. 196. P. 166–173.
13. Rout A., Chatterjee K., Venkatesan K.A. et al. // Sep. Purif. Technol. 2016. Vol. 159. P. 43–49.
14. Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V. // Desalin. Water Treat. 2012. Vol. 38. P. 179–183.
15. Zarrougui R., Mdimagh R. // J. Hazard. Mater. 2018. Vol. 342. P. 464–476.
16. Li H.Y., Wang B., Zhang L., Shen L.H. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 303. P. 433–440.
17. Hoogerstraete T.V., Wellens S., Verachtert K., Binnemans K. // Green Chem. 2013. Vol. 15. P. 919–927.
18. Parmentier D., Metz S.J., Kroon M.C. // Green Chem. 2013. Vol. 15. P. 205–209.
19. Wellens S., Goovaerts R., Moller C. et al. // Green Chem. 2013. Vol. 15. P. 3160–3164.
20. Rout A., Kumerasan R., Venkatesan K.A., Antony M.P. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 313. P. 505–513.
21. Turanov A.N., Karandashev V.K., Boltoeva M. et al. // Sep. Purif. Technol. 2016. Vol. 164. P. 97–106.
22. Panja S., Mohapatra P.K., Tripathi S.C. et al. // Sep. Purif. Technol. 2012. Vol. 96. P. 289–295.
23. Yoon S.J., Lee J.G., Tajima H. et al. // J. Ind. Eng. Chem. 2010. Vol. 16. P. 350–354.
24. Zhu M.H., Zhao J.M., Li Y.B. et al. // Green Chem. 2015. Vol. 17. P. 2981–2993.
25. Kubota F., Shimobori Y., Baba Y. et al. // J. Chem. Eng. Jpn. 2011. Vol. 44. P. 307–312.
26. Rout A., Souza E.R., Binnemans K. // RSC Adv. 2014. Vol. 4, N 23. P. 11899–11906.
27. Yang F., Kubota F., Kamiya N., Goto M. // Solvent Extr. Res. Dev., Jpn. 2013. Vol. 20. P. 225–232.
28. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // ЖНХ. 2008. Т. 53, № 6. С. 1045–1050.
29. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. и др. // ЖНХ. 2016. Т. 61, № 3. С. 396–402.
30. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. и др. // ЖНХ. 2016. Т. 61, № 11. С. 1537–1540.
31. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 3. С. 229–235.
32. Shimojo K., Kurahashi K., Naganava H. // Dalton Trans. 2008. Vol. 37. P. 5083–5088.
33. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. // Solvent Extr. Ion Exch. 2008. Vol. 26. P. 77–99.
34. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // ЖНХ. 2012. Т. 57, № 2. С. 339–343.
35. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 2. С. 153–158.
36. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 314–318.
37. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 5. С. 439–442.
38. Sun X., Ji Y., Guo L. et al. // Sep. Purif. Technol. 2011. Vol. 81. P. 25–30.
39. Ma G.L., Yuan W.J., Dong Z. et al. // Nucl. Sci. Technol. 2015. Vol. 26. P. S10305.
40. Kubota F., Shimobori Y., Baba Y. et al. // J. Chem. Eng. Jpn. 2011. Vol. 44. P. 307–312.
41. Yang F., Baba Y., Kubota F. et al. // Solvent Extr. Res. Dev., Jpn. 2012. Vol. 19. P. 69–76.
42. Yang F., Kubota F., Baba Y. et al. // J. Hazard. Mater. 2013. Vol. 254–255. P. 79–88.
43. Rout A., Binnemans K. // Dalton Trans. 2015. Vol. 44. P. 1379–1387.
44. Atanassova M., Billard I. // J. Solution Chem. 2015. Vol. 44. P. 606–620.
45. Sun X., Peng B., Chen J. et al. // Talanta. 2008. Vol. 74. P. 1071–1074.
46. Sahin A.K., Vossenkaul D., Stoltz N. et al. // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 169. P. 59–67.
47. Mei X., Yue Z., Ma Q. et al. // J. Mol. Liq. 2018. Vol. 272. P. 1001–1018.

48. Ramos T.J.S., Berton G.H., Cassol T.M., Junior S.A. // J. Mater. Chem. C. 2018. Vol. 6. P. 6270–6279.
49. Zhang Z., Salih A.M., Li M., Yang B. // Energy Fuels. 2014. Vol. 28, N 4. P. 2802–2810.
50. Djellal A., Amirat S. // Orient. J. Chem. 2015. Vol. 31. N 4. P. 2391–2394.
51. Billard I., Ouadi A., Gaillard C. // Dalton Trans. 2013. Vol. 42. P. 6203–6212.
52. Bell T.J., Ikeda Y. // Dalton Trans. 2011. Vol. 40. P. 10125–10130.
53. Кузьмин В.И., Холькин А.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989, № 7. С. 3–7.
54. Rout A., Kotlarska J., Dehaen W., Binnemans K. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15. P. 16533–16541.
55. Rout A., Karmakar S., Venkatesan K.A. et al. // Sep. Purif. Technol. 2011. Vol. 81. P. 109–115.
56. Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V. // Sep. Purif. Technol. 2012. Vol. 97. P. 164–171.
57. Kalyakin S.N., Kuzmin V.I., Mulagaleeva M.A. // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 273. P. 45–49.
58. Panigrahi M., Grabda M., Kozak D. et al. // Sep. Purif. Technol. 2016. Vol. 171. P. 263–269.
59. Xiong Y., Kuang W., Zhao J., Liu H. // Sep. Purif. Technol. 2017. Vol. 179. P. 349–356.
60. Zuo Y., Liu Y., Chen J., Li D.Q. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. Vol. 47. P. 2349–2355.
61. Gras M., Papaiconomou N., Chainet E. et al. // Sep. Purif. Technol. 2017. Vol. 178. P. 169–177.
62. Larsson K., Binnemans K. // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 156. P. 206–214.
63. Hoogerstraete T.V., Binnemans K. // Green Chem. 2014. Vol. 16. P. 1594–1606.
64. Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Rao P.R.V. // Sep. Sci. Technol. 2013. Vol. 48. P. 2576–2581.
65. Zhao Z., Lyu H., Guo X. et al. // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 174. P. 234–47.
66. Kumari A., Sinha M.K., Sahu S.K., Pandey B.D. // Solvent Extr. Ion Exch. 2016. Vol. 34. P. 469–484.
67. Dong Y., Sun X., Wang Y., Chai Y. // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 157. P. 256–260.
68. Sobekova-Foltova S., Hoogerstraete T.V., Banerjee D., Binnemans K. // Sep. Purif. Technol. 2019. Vol. 210. P. 209–218.
69. Sun X., Ji Y., Hu F. et al. // Talanta. 2010. Vol. 81. P. 1877–1883.
70. Guo L., Chen J., Shen L. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2014. Vol. 2, N 8. P. 1968–1975.
71. Quinna J.E., Soldenhoff K.H., Stevens G.W. // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 169. P. 621–628.
72. Shen L., Chena J., Chena L. et al. // Hydrometallurgy. 2016. Vol. 161. P. 152–159.
73. Pavon S., Fortuny A., Coll M.T., Sañte A.M. // J. Environ. Manag. 2018. Vol. 222. P. 359–367.
74. Pavon S., Fortuny A., Coll M.T., Sañte A.M. // Waste Manag. 2018. Vol. 82. P. 241–248.
75. Padhan E., Sarangi K. // Hydrometallurgy. 2017. Vol. 167. P. 134–140.
76. Dutta B., Ruhela R., Yadav M. et al. // Sep. Purif. Technol. 2017. Vol. 175. P. 158–163.
77. Parmentier D., Hoogerstraete T.V., Metz S.J. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. Vol. 54. P. 5149–5158.
78. Chena L., Chena J., Lia H. et al. // Sep. Purif. Technol. 2018. Vol. 207. P. 179–186.
79. Ma L., Zhao Z., Dong Y., Sun X. // Sep. Purif. Technol. 2017. Vol. 174. P. 474–481.
80. Dong Y., Sun X., Wang Y. et al. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. V. 4, N 3. P. 1573–1580.
81. Yang H.L., Wang W., Cui H.M., Chen J. // Chin J. Anal. Chem. 2011. Vol. 39, N 10. P. 1561–1566.
82. Yang H., Chen J., Wang W. et al. // Sci. China Chem. 2016. Vol. 59, N 5. P. 532–537.
83. Chen J., Huang C., Wang Y. et al. // J. Rare Earth. 2016. Vol. 34, N 12. P. 1252–1259.
84. Suna X., Luo H., Dai S. // Talanta. 2012. Vol. 90. P. 132–137.
85. Rout A., Binnemans K. // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. Vol. 53. P. 6500–6508.
86. Rout A., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. // Sep. Purif. Technol. 2012. Vol. 95. P. 26–31.
87. Белова В.В., Мартынова М.М., Баулин В.Е., Баулин Д.В. // ЖНХ. 2019. Т. 64, № 8. С. 894–898.
88. Kalyakin S.N., Kuzmin V.I., Mulagaleeva M.A. // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 151. P. 116–121.
89. Калякин С.Н., Кузьмин В.И., Мулагалева М.А. // Хим. технология. 2015. Т. 16, № 12. С. 746–753.
90. Калякин С.Н., Кузьмин В.И., Мулагалева М.А. // Цв. металлы. 2011, № 3. С. 51–54.
91. Егорова Н.С., Белова В.В., Вошкин А.А. и др. // ЖНХ. 2005. Т. 50, № 11. С. 1902–1905.
92. Belova V.V., Voshkin A.A., Kholkin A.I., Payrtman A.K. // Hydrometallurgy. 2009. Vol. 97. P. 198–203.
93. Belova V.V., Voshkin A.A., Egorova N.S., Kholkin A.I. // J. Mol. Liq. 2012. Vol. 172. P. 144–146.
94. Белова В.В., Вошкин А.А., Егорова Н.С., Холькин А.И. // ЖНХ. 2010. Т. 55, № 4. С. 679–683.
95. Белова В.В., Егорова Н.С., Вошкин А.А., Холькин А.И. // Хим. технология. 2014. Т. 15, № 2. С. 106–111.
96. Егорова Н.С., Белова В.В., Вошкин А.А. и др. // Хим. технология. 2007. Т. 8, № 10. С. 460–454.

# ПОВЕДЕНИЕ Np(V) В РАСТВОРАХ НСООН, СОДЕРЖАЩИХ H<sub>2</sub>O И НСlO<sub>4</sub>

© 2021 г. В. П. Шилов\*, А. В. Гоголев, А. М. Федосеев

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

Получена 03.07.2019, после доработки 03.10.2019, принята к публикации 16.10.2019

Методом спектрофотометрии изучена кинетика диспропорционирования Np(V) в растворах НСООН, содержащих H<sub>2</sub>O и НСlO<sub>4</sub>, при температуре 20–45°C. Скорость реакции на начальном участке описывается уравнением  $-d[Np(V)]/dt = k[Np(V)]_2$ . Константа скорости  $k$  резко увеличивается с ростом [НСlO<sub>4</sub>] (порядок  $n = 3.5$ ) и уменьшением содержания H<sub>2</sub>O (порядок  $n = -2.3$ ). Возникающий Np(VI) медленно восстанавливается до Np(V) муравьиной кислотой. Энергия активации реакции диспропорционирования 54 кДж/моль. Механизм включает отщепление молекулы H<sub>2</sub>O от иона H<sub>aq</sub><sup>+</sup> присоединение протона к NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Протонированные ионы Np(V) образуют димер, который является активированным комплексом. Перенос H в этом комплексе приводит к Np(IV) и Np(VI).

**Ключевые слова:** нептуний(V), муравьиная кислота, вода, хлорная кислота, диспропорционирование, кинетика

**DOI:** 10.31857/S0033831121010020

Исследование поведения нептуния в различных степенях окисления в органических и смешанных растворителях представляет интерес в связи с использованием экстракции в технологии выделения актинидов из облученных материалов, с применением таких сред в аналитической практике и при синтезе некоторых соединений. Одной из ключевых реакций в химии нептуния является реакция диспропорционирования



В зависимости от условий она протекает вправо либо влево. Увеличение концентрации H<sup>+</sup> обеспечивает диспропорционирование. Анионы, образующие комплексы с Np<sup>4+</sup> и NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, сдвигают равновесие вправо. По аналогичной причине реакция идет в этом же направлении в слабокислых растворах. К тем же результатам приводит снижение содержания H<sub>2</sub>O. Например, в метанольных растворах в присутствии 1.5 моль/л НСl нептуний(V) устойчив, если концентрация H<sub>2</sub>O ниже 0.1 мас%. Добавление H<sub>2</sub>O до 1% вызывает диспропорци-

онирование. Реакция не идет при замене НСl на НСlO<sub>4</sub> [1].

В рамках систематических исследований реакций актинидов в растворах карбоновых кислот в настоящей работе изучено диспропорционирование Np(V) в растворах НСООН, содержащих H<sub>2</sub>O и НСlO<sub>4</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

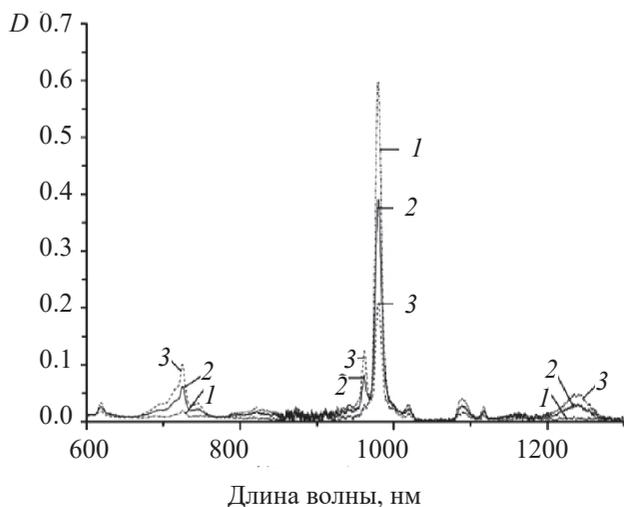
Опыты выполняли с <sup>237</sup>Np. Очистку, получение запасного раствора NpO<sub>2</sub>СlO<sub>4</sub> и его стандартизацию проводили по известной методике [2]. В работе использовали НСlO<sub>4</sub> квалификации х.ч., НСООН ч.д.а. (99.7% основного вещества). Для приготовления рабочих растворов применяли дважды дистиллированную воду. Концентрацию НСlO<sub>4</sub> в исходном растворе определяли титрованием. Содержание H<sub>2</sub>O и НСООН в рабочих растворах оценивали по расчету.

**Методика эксперимента.** В термостатированную кварцевую кювету ( $l = 1$  см) с фторопластовой пробкой вносили НСООН, H<sub>2</sub>O и НСlO<sub>4</sub>, через

**Таблица 1.** Зависимость  $\epsilon$  от состава раствора

[H <sub>2</sub> O], моль/л	[HClO <sub>4</sub> ], моль/л	$\epsilon_{981.4}$ , л/(моль·см)
3.5	1.0	481
5.5	1.0	462
9.5	1.0	430
15.4	1.0	376
15.4	1.99	365
15.4	2.98	357
15.4	4.97	338

10 мин добавляли аликвоту раствора Np(V) и регистрировали спектр поглощения в диапазоне 340–1300 нм по отношению к кювете сравнения с раствором того же состава, но без Np(V), с помощью спектрофотометра Shimadzu PC 3100 (Япония). Кинетические исследования проводили по убыли Np(V) и накоплению Np(IV) при выбранных длинах волн, где расположены главные полосы поглощения Np(V) и Np(IV), с помощью спектрофотометра СФ-46 (ЛМОМО, Россия). После прекращения реакции регистрировали спектр поглощения на спектрофотометре Shimadzu PC 3100, чтобы оценить содержание Np(VI). Каждый опыт повторяли 1–2 раза.



**Рис. 1.** Изменение спектра раствора, содержащего 13.1 моль/л НСООН, 15.44 моль/л Н<sub>2</sub>О, 4.97 моль/л НСlО<sub>4</sub> и 1.80 ммоль/л Np(V)<sub>0</sub>, во времени. Время после смешивания, мин: 1 – 0, 2 – 75, 3 – 337.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты показали, что изменение состава раствора в пределах, указанных в табл. 1, мало влияет на положение максимума полосы поглощения Np(V) при 980–982 нм, но несколько отражается на величине молярного коэффициента погашения  $\epsilon$  ( $T = 24\text{--}25^\circ\text{C}$ ) в растворах НСООН (измеренного на спектрофотометре СФ-46).

Видно, что увеличение концентрации Н<sub>2</sub>О снижает величину  $\epsilon$  из-за вытеснения водой молекул НСООН из смешанной координационной сферы Np(V). Подобное явление наблюдали ранее [3]. В безводном метаноле  $\epsilon_{977} = (650 \pm 20)$  л/(моль·см), в водном растворе  $\epsilon = 390$  л/(моль·см). Рост концентрации НСlО<sub>4</sub> также влияет на координационную сферу и снижает вероятность f–f-перехода.

В растворе, содержащем 18 моль/л НСООН, 15.4 моль/л Н<sub>2</sub>О и 1 моль/л НСlО<sub>4</sub>, при 25°C наблюдается медленное исчезновение Np(V). Реакция останавливается, когда убыло около 13% Np(V). С ростом концентрации НСlО<sub>4</sub> и одинаковом содержании Н<sub>2</sub>О скорость исчезновения Np(V) увеличивается, повышается доля прореагировавшего Np(V). В растворе 5 моль/л НСlО<sub>4</sub> в конце реакции остается около 4% Np(V). На рис. 1 приведены спектры поглощения раствора с начальной концентрацией  $[\text{Np(V)}]_0 = 1.80$  ммоль/л в разные моменты времени.

Убыль Np(V) сопровождается появлением Np(IV) и Np(VI), т.е. имеет место реакция (1). Поэтому кинетическое уравнение должно выглядеть следующим образом:

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

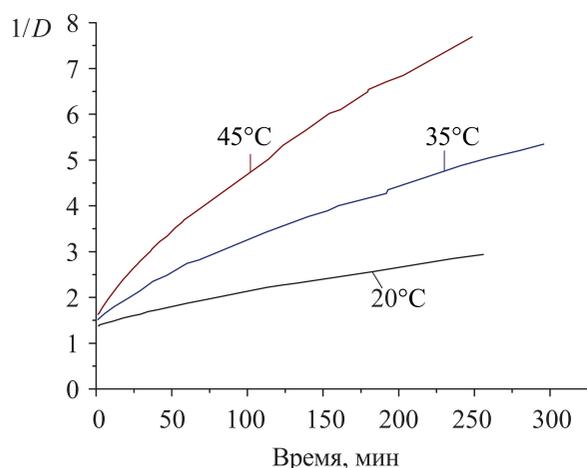
или в интегральной форме

$$1/[\text{Np(V)}] = kt + \text{const}, \quad (3)$$

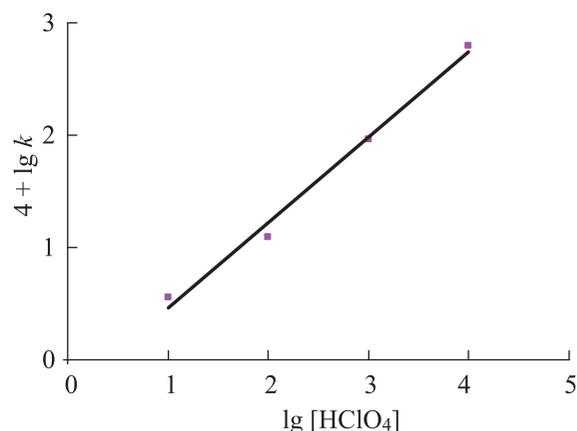
где  $k$  – константа скорости диспропорционирования. Кинетика реакции после замены  $[\text{Np(V)}]$  на пропорциональную величину  $D = \epsilon l[\text{Np(V)}]$  может быть представлена в координатах время– $1/D$ .

На рис. 2 приведены кинетические кривые исчезновения Np(V) в смешанном растворе НСООН + Н<sub>2</sub>О, содержащем 4.97 моль/л НСlО<sub>4</sub>, при температуре 20, 35 и 45°C.

Начальные участки спрямляются, но примерно через 50 мин (20°C), а при 35 и 45°C раньше, на-

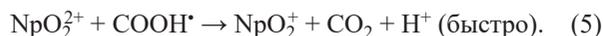
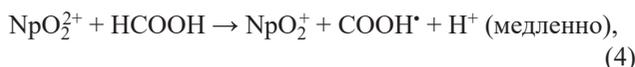


**Рис. 2.** Анаморфозы кинетических кривых исчезновения Np(V). Концентрация, моль/л: НСООН 13.1, H<sub>2</sub>O 15.4, НСlO<sub>4</sub> 4.97, Np(V)  $1.80 \times 10^{-3}$ . T, °C: 1 – 20, 2 – 35, 3 – 45.



**Рис. 3.** Влияние [HClO<sub>4</sub>] на константу скорости диспропорционирования в растворах НСООН, содержащих 15.4 моль/л H<sub>2</sub>O. T = 25.5°C.

блюдается отклонение вниз, т.е. по мере протекания реакции диспропорционирования происходит ее замедление. Вызвано это восстановлением Np(VI)



Уменьшение содержания H<sub>2</sub>O при сохранении концентрации НСlO<sub>4</sub> 1 моль/л ускоряет диспропорционирование и увеличивает долю исчезнувшего Np(V). Например, в растворе 23.6 моль/л НСООН, 3.5 моль/л H<sub>2</sub>O и 1 моль/л НСlO<sub>4</sub> через 96 ч остается около 21% Np(V) и никаких следов Np(VI).

Необходимо отметить, что максимум полосы поглощения Np(V) мало зависит от состава раствора. Максимумы полос поглощения Np(IV) и Np(VI) в растворе, содержащем 5 моль/л НСlO<sub>4</sub>, расположены почти при длинах волн в чисто хлорноокислых средах. Снижение концентрации НСlO<sub>4</sub> и уменьшение содержания H<sub>2</sub>O сдвигают полосы вправо.

Для нахождения константы скорости диспропорционирования  $k$  использовали начальные участки кинетических кривых убыли Np(V). В кювете с длиной оптического слоя  $l = 1$  см и при  $\lambda = 981.4$

$$k = \varepsilon \Delta(D^{-1})/\Delta t.$$

В некоторых случаях константу скорости находили по соотношению

$$k = V/[\text{Np(V)}]^2,$$

где  $V$  – скорость убыли Np(V)

$$V = \Delta D/(\varepsilon \Delta t).$$

В табл. 2 представлены значения  $k$ , полученные в разных условиях.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что константа скорости увеличивается с ростом концентрации НСlO<sub>4</sub> и температуры или уменьшением содержания воды. В координатах  $\lg [\text{НСlO}_4] - \lg k$  экспериментальные точки лежат вблизи прямой, имеющей наклон  $n = \Delta \lg k / \Delta [\text{НСlO}_4] = 3.5$  (рис. 3).

Известно, что в растворах НСlO<sub>4</sub> + NaClO<sub>4</sub> ( $l > 5$  моль/л) в интервале 72–92°C скорость убыли Np(V) пропорциональна  $[\text{H}^+]^2$  [4]. Более резкая зависимость  $k$  от  $[\text{НСlO}_4]$  связана с дополнительным влиянием увеличивающейся ионной силы, что характерно для взаимодействия двух одинаково заряженных частиц.

Влияние свободной воды (ион H<sub>аф</sub><sup>+</sup> как видно из дальнейшего, отщепляет одну молекулу воды, поэтому принимаем, что он связывает одну молекулу H<sub>2</sub>O) можно проследить по рис. 4.

В координатах  $\lg [\text{H}_2\text{O}]_{\text{свободн}} - \lg k$  экспериментальные точки лежат вблизи прямой, наклон ее  $n = \Delta \lg k / \Delta [\text{H}_2\text{O}]_{\text{свободн}} = -2.3$ . Найденная зависимость показывает, что реакция протекает с отщеплением 2 молекул H<sub>2</sub>O. Более резкая, чем  $n = -2$ , зависи-

**Таблица 2.** Влияние состава раствора и температуры на константу скорости диспропорционирования в растворах с  $[\text{Np(V)}]_0 = 1.80$  ммоль/л

$T, ^\circ\text{C}$	Концентрация, моль/л			$k \times 10^4,$ л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
	НСООН	H <sub>2</sub> O	НСlO <sub>4</sub>	
20	13.1	15.4	4.97	504
25.5	17.9	15.5	1.0	3.7
	16.7	15.4	1.99	12.6
	15.5	15.5	2.98	96.2
	13.1	15.4	4.97	649
	20.7	9.5	1.0	19/0
	22.6	5.5	1.0	69
	23.6	3.5	1.0	339
	35	13.1	15.4	4.97
45	13.1	15.4	4.97	2618

мость  $\lg k$  от  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{свободн}}$  вызвана, вероятно, увеличением ионной силы раствора с уменьшением  $[\text{H}_2\text{O}]$ .

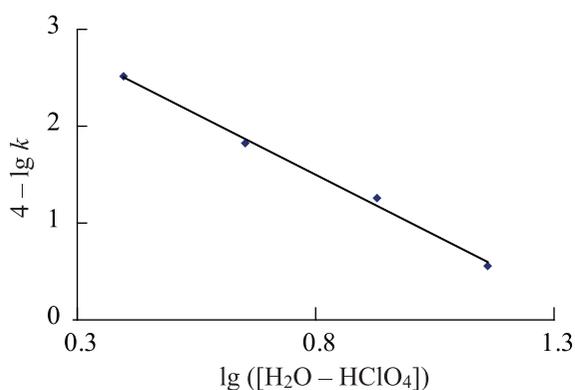
В некоторых работах, например, [5, 6], предполагается, что в хлорнокислых растворах  $\text{H}^+$  существует в виде иона  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ . В координатах  $\lg([\text{H}_2\text{O}]_0 - 2[\text{HClO}_4]) - \lg k$  наклон прямой  $n = -1.87$ . При использовании разных моделей для структуры иона  $\text{H}_{\text{aq}}^+$  и, следовательно, для концентрации свободной (несвязанной) воды результат близкий, т.е. скорость-определяющая стадия реакции протекает с отщеплением 2 молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .

Необходимо отметить, что при исследовании зависимости  $k$  от  $[\text{HClO}_4]$  концентрация свободной  $\text{H}_2\text{O}$  убывала от 14.4 до 10.4 моль/л. С учетом умень-

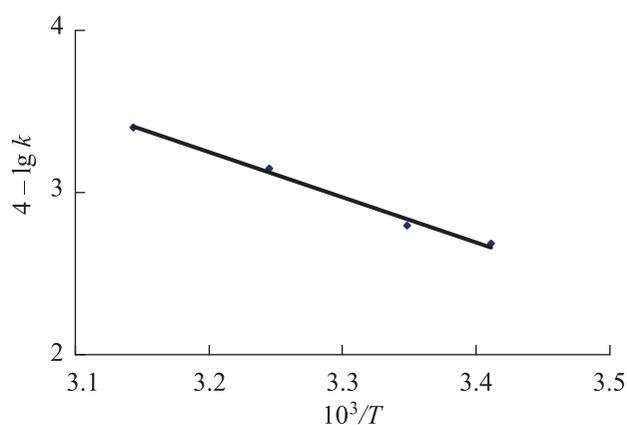
шения  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{свободн}}$  величина  $k$  выросла в 3 раза. Поэтому на резкую зависимость  $k$  от  $[\text{HClO}_4]$  влияет рост ионной силы раствора и снижение концентрации свободной воды.

Из температурной зависимости  $k$  в координатах Аррениуса (рис. 5) была оценена энергия активации реакции диспропорционирования  $\text{Np(V)}$  в растворах НСООН, содержащих 15.4 моль/л  $\text{H}_2\text{O}$  и 4.97 моль/л  $\text{HClO}_4$ . Ее значение составляет  $54 \pm 3$  кДж/моль, что несколько меньше энергии активации в хлорнокислых растворах.

Механизм процесса включает присоединение протона к иону  $\text{NpO}_2^+$  с одновременным отщеплением  $\text{H}_2\text{O}$ , т.е. существует равновесие



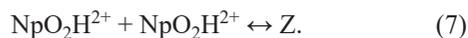
**Рис. 4.** Влияние свободной воды  $[\text{H}_2\text{O}]_{\text{свободн}} = [\text{H}_2\text{O}]_0 - 2[\text{HClO}_4]$  в растворах, содержащих 1 моль/л  $\text{HClO}_4$ , при  $25.5^\circ\text{C}$  на константу скорости диспропорционирования  $\text{Np(V)}$ .



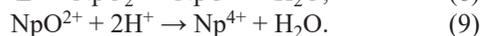
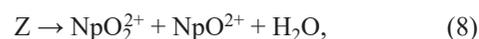
**Рис. 5.** Зависимость  $\lg k$  реакции диспропорционирования  $\text{Np(V)}$  в растворе НСООН, содержащем 15.4 моль/л  $\text{H}_2\text{O}$  и 4.97 моль/л  $\text{HClO}_4$ , от обратной температуры.



Далее образуется катион-катионный комплекс (Z)



В результате термического активирования происходит перенос атома Н в комплексе Z



В координационной сфере каждого иона имеются молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{НСООН}$ .

Скорость реакции передается уравнением

$$\begin{aligned} -[\text{Np(V)}]/dt &= k_8[\text{Z}] = k_8K_7[\text{NpO}_2\text{H}^{2+}]^2 \\ &= k_8K_7(K_6[\text{NpO}_2^+][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{O}])^2. \end{aligned}$$

Обратная квадратичная зависимость скорости реакции от концентрации  $\text{H}_2\text{O}$  близка к эмпирически найденной зависимости.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны д. х. н. Г.В. Сидоренко за участие в обсуждении результатов работы и полезные советы.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Асланишвили Н.А., Мефодьева М.П., Крот Н.Н. // Радиохимия. 1974. Т. 16, № 6. С 817–822.
2. Шилов В. П., Федосеев А. М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, N 4. С. 348–351.
3. Шилов В.П., Бухтиярова Т.Н. //Радиохимия. 1991. Т. 33, № 5. С. 87– 91.
4. Колтунов В.С., Тихонов М.Ф. // ЖФХ. 1974. Т. 48, № 4. С. 860–864.
5. Kazansky V.B. // Top. Catal. 2000. Vol. 11/12. P. 55–60.
6. Jones D.J., Rosiere J. // J. Mol. Struct. 1989. Vol. 195. P. 283–291.

# СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФАЗОВОГО СОСТАВА ОБЛУЧЕННОГО УРАН-ПЛУТОНИЕВОГО НИТРИДА ПРИ СОВМЕШТНОМ ВЛИЯНИИ ПРИМЕСЕЙ УГЛЕРОДА, КИСЛОРОДА И $\beta^-$ -РАСПАДЕ НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТОВ ДЕЛЕНИЯ

© 2021 г. Д. Ю. Любимов<sup>а,\*</sup>, Г. С. Булатов<sup>б,\*\*</sup>, К. Э. Герман<sup>б,\*\*\*</sup>

<sup>а</sup> Научно-исследовательский институт НПО «Луч»,

142100, Подольск Московской обл., Железнодорожная ул., д. 24;

<sup>б</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,

119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

e-mail: \*dlubimov46@gmail.com; \*\*bulatov-gs@yandex.ru; \*\*\*guerman\_k@mail.ru

Получена 28.08.2019, после доработки 30.08.2020, принята к публикации 31.08.2020

Термодинамическое моделирование показало, что накопление продуктов деления при облучении уран-плутониевого нитрида с примесью углерода и кислорода ( $U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}O_{0.02625}C_{0.02625})$  приводит к формированию многокомпонентного оксикарбонитридного твердого раствора, содержащего U, Pu, Am, Np, Zr, Y и лантаниды, а также отдельных оксидных ( $BaUO_3$ ,  $SrPuO_3$ ), карбидных ( $URu_3C_{0.7}$ ,  $Mo_2C$ ), нитридных ( $U_2N_3$ ) фаз и интерметаллидов  $U(Rh,Pd)_3$ .  $\beta^-$ -Распад металлических радионуклидов в отдельных оксидных и карбидных фазах ОЯТ приводит к изменению их химических и фазовых составов. Рассчитана кинетика превращения отдельных фаз  $^{99}Mo_2C \rightarrow 1/3^{99}Tc_6C + 2/3C$ ,  $^{140}BaUO_3 \rightarrow 1/2^{140}Ce_2UO_6 + 1/2U$ .

**Ключевые слова:** ядерное топливо, нитрид, уран, плутоний, примесь, кислород, углерод

**DOI:** 10.31857/S0033831121010032

Переработка анодных шламов электрорафинирования отработанного нитрида урана и плутония [1], содержащего примеси кислорода и углерода, требует предварительного проведения термодинамического моделирования химического и фазового составов топлива и определения наиболее устойчивых химических форм продуктов деления с примесями. Термодинамическое моделирование позволяет предсказать концентрацию фаз в зависимости от выгорания и температуры и осуществить выбор соединений для экспериментального исследования их электрохимических свойств.

Настоящая статья является продолжением ранее выполненных нами исследований [1] и посвящена термодинамическому моделированию совместного влияния примесей кислорода и углерода в облучен-

ном быстрыми нейтронами нитриде урана и плутония на фазовый состав при температуре 600 К и выгорании 80 ГВт·сут/т (9.05% тяжелых атомов), а также оценке влияния  $\beta^-$ -распада радионуклидов  $^{99}Mo$ ,  $^{140}Ba$  на кинетику изменения состава образовавшихся включений отдельных фаз отработанного ядерного топлива (ОЯТ).

Термодинамическое моделирование фазового состава уран-плутониевого нитрида, содержащего примеси углерода и кислорода

При термодинамическом моделировании фазового состава облученного быстрыми нейтронами нитридного топлива необходимо знать концентрации продуктов деления, основных и примесных компонентов при заданных температуре, давлении и выгорании. С этой целью в

модельных расчетах изменения химического и фазового составов уран-плутониевых нитридов ( $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.9475}C_{0.0525}$ ), ( $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.9475}O_{0.0525}$ ) и ( $U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}O_{0.02625}C_{0.02625}$ ) использовали данные работ [2, 3] для  $U_{0.8}Pu_{0.2}N$ . Расчет проводили с помощью программного комплекса АСТРА-4 [4]. База данных программного комплекса АСТРА-4 была дополнена термодинамическими данными конденсированных веществ: UC, PuC, ZrC, BaC<sub>2</sub>, SrC<sub>2</sub>, UMoC<sub>2</sub>, URu<sub>3</sub>C<sub>0.7</sub>, BaUO<sub>3</sub>, SrUO<sub>3</sub>, SrPuO<sub>3</sub> и др.

Основные конденсированные фазы, включенные в расчет системы ( $U_{0.8}Pu_{0.2}$ )N с продуктами деления, без примесей описаны в работе [2], с примесью углерода – в работе [1], кислорода – в работе [3]. Углерод и кислород в таком топливе в зависимости от концентрации и температуры растворяются в твердом растворе, образуя смешанный оксикарбонитрид урана и плутония, в котором растворены Zr, Nb, Y и лантаниды, и выделяются в виде отдельных карбидных и оксидных фаз [5–8]. В расчеты были включены оксиды и карбиды бария и стронция, а также сложные оксиды и карбиды типа BaUO<sub>3</sub>, SrUO<sub>3</sub>, SrPuO<sub>3</sub>, UMoC<sub>2</sub>, U<sub>2</sub>(Ru,Rh)C<sub>2</sub>, U(Ru,Rh)<sub>3</sub>C<sub>1-x</sub>. Расчеты проводили при постоянном давлении 0.101 МПа. Плотность 14.32 г/см<sup>3</sup> принята как теоретическая для  $U_{0.8}Pu_{0.2}N$  [9]. Исходное содержание углерода и кислорода в нитридах  $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.9475}C_{0.0525}$  и  $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.9475}O_{0.0525}$  принимали равным соответственно 0.25 и 0.33 мас%. Результаты расчетов состава и концентрации основных конденсированных фаз в  $U_{0.8}Pu_{0.2}N$ ,  $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.9475}C_{0.0525}$  и  $U_{0.8}Pu_{0.2}N_{0.9475}O_{0.0525}$  при выгорании 80 ГВт·сут/т (9.05% тяжелых атомов) и температуре 600 К приведены в табл. 1. Из расчетов следует, что содержание матричного твердого раствора (U,Pu,Np,Am,Me)(N<sub>y</sub>C<sub>1-y</sub>)<sub>z</sub>, где Me = Zr + Y + лантаниды, в топливе с выгоранием 80 ГВтсут/т при 600 К существенно зависит от наличия или отсутствия примесей. Присутствие примеси углерода приводит к увеличению доли матричного твердого раствора (до 95.105 мас%) в топливе и существенному снижению доли полуторного нитрида (до 0.05 мас%) по сравнению с топливом, не содержащим примесей. Вместо нитридов щелочноземельных металлов Ba<sub>3</sub>N<sub>2</sub> и Sr<sub>3</sub>N<sub>2</sub> образуются карбиды BaC<sub>2</sub> и SrC<sub>2</sub>. Концентрации интерметаллидов UPd<sub>3</sub>, URh<sub>3</sub> не изменяется, так же как иодида цезия в присутствии примеси углерода в топливе. Следует отметить вы-

деление фазы сложного карбида URu<sub>3</sub>C<sub>0.7</sub>, карбида молибдена Mo<sub>2</sub>C. Отсутствие фазы интерметаллида CeRu<sub>2</sub> говорит о том, что церий остается в твердом растворе (U,Pu,Me)N<sub>1-y</sub>C<sub>y</sub>. В присутствии примеси углерода вместо отдельной фазы BaTe выделяется фаза Cs<sub>2</sub>Te. Необходимо обратить внимание на то, что цезий находится в топливе в жидком состоянии.

Наличие отдельной примеси кислорода в топливе также приводит к увеличению доли матричного твердого раствора (до 87.069 мас%) и снижению доли полуторного нитрида (до 6.08 мас%) по сравнению с топливом, не содержащим примеси. Однако это снижение не так сильно, как в случае с примесью углерода. Щелочноземельные продукты деления выделяются в виде отдельных фаз уранатов и плутонатов: BaUO<sub>3</sub>, SrPuO<sub>3</sub>. Необходимо отметить, что при температуре 600 К происходит выделение отдельных фаз оксидов неодима и лантана, а также диоксида урана.

В табл. 2 приведены результаты термодинамического моделирования фазового состава уран-плутониевого нитрида ( $U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}O_{0.02625}C_{0.02625}$ ), содержащего примеси углерода (0.125 мас% C) и кислорода (0.166 мас%), при облучении быстрыми нейтронами. Видно, что накопление продуктов деления в результате облучения быстрыми нейтронами нитрида урана и плутония с примесями C и O приводит к формированию многокомпонентного оксикарбонитридного твердого раствора, содержащего U, Pu, Am, Np, Zr, Y и лантаниды, а также отдельных карбидных (URu<sub>3</sub>C<sub>0.7</sub>, Mo<sub>2</sub>C), оксидных (BaUO<sub>3</sub>, SrPuO<sub>3</sub>, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и нитридной (U<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) фаз, а также интерметаллидов U(Rh,Pd)<sub>3</sub>. Карбиды щелочноземельных продуктов деления в этом случае не образуются.

Влияние примесей углерода и кислорода на кинетику превращения фаз в облученном быстрыми нейтронами уран-плутониевом нитриде при β<sup>-</sup>-распаде продуктов деления

С течением времени β<sup>-</sup> распад металлических радионуклидов в отдельных карбидных и оксидных фазах ОЯТ приводит к изменению их химических и фазовых составов. В данной работе были рассмотрены следующие цепочки β<sup>-</sup>-распада важнейших продуктов деления в составе отдельных включений в отработанном нитридном ядерном топливе с периодом полураспада более суток [10, 11]:

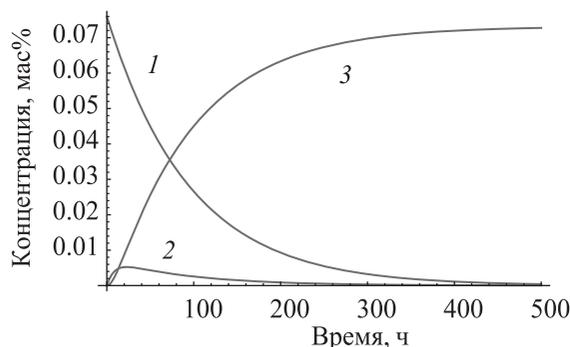
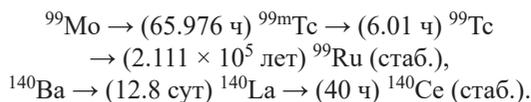


Рис. 1. Кинетика превращения для реакции  $^{99}\text{Mo}_2\text{C} \rightarrow 1/3^{99\text{m}}\text{Tc}_6\text{C} + 2/3\text{C} \rightarrow 1/3^{99}\text{Tc}_6\text{C} + 2/3\text{C}$ : 1 –  $^{99}\text{Mo}_2\text{C}$ , 2 –  $^{99\text{m}}\text{Tc}_6\text{C}$ , 3 –  $^{99}\text{Tc}_6\text{C}$ .



Рассмотрим превращения радионуклидов, находящихся в отдельных фазах. Расчет кинетики превращения соединений радионуклидов проводили по системе уравнений  $\beta^-$ -распада для выгорания 80 ГВт·сут/т.

$$\begin{aligned} \frac{dy_i(t)}{dt} &= -\delta_i \cdot \lambda_i \cdot y_i(t) + \eta_{i-1} \cdot \lambda_{i-1} \cdot y_{i-1}(t), \\ y_i(0) &= y_i^0, \end{aligned}$$

где  $y_i(t)$  – концентрация фазы, содержащей  $i$ -й радионуклид,  $y_{i-1}(t)$  – концентрация фазы, содержащей предшествующий по цепочке  $\beta^-$  распада радионуклид,  $\lambda_i$  – постоянная  $\beta^-$  распада  $i$ -ого радионуклида,  $\delta_i$  и  $\eta_i$  – стехиометрические коэффициенты химических реакций превращения фаз,  $t$  – время,  $y_i^0$  – начальные концентрации соединений радионуклидов.

Начальные концентрации соединений радионуклидов рассчитывали с учетом их относительных кумулятивных выходов при делении  $^{238}\text{U}$  и  $^{239}\text{Pu}$  быстрыми нейтронами [12].

Расчет кинетики превращения отдельных фаз карбидов и оксидов  $^{99}\text{Mo}_2\text{C} \rightarrow ^{99}\text{Tc}_2\text{C} \rightarrow ^{299}\text{Ru} + \text{C}$ ,  $\text{U}^{103}\text{Ru}_3\text{C}_{0.7} \rightarrow \text{U}^{103}\text{Rh}_3\text{C}_{0.7}$ ,  $^{140}\text{BaUO}_3 \rightarrow ^{140}\text{La}_2\text{UO}_6 + \text{U} \rightarrow ^{140}\text{Ce}_2\text{UO}_6 + \text{U}$  показал, что  $\text{U}^{103}\text{Ru}_3\text{C}_{0.7}$  переходит в фазу  $\text{U}^{103}\text{Rh}_3\text{C}_{0.7}$  за 280 сут [13], а  $^{140}\text{BaUO}_3$  в  $^{140}\text{Ce}_2\text{UO}_6$  – за 2000 ч.  $^{99}\text{Mo}_2\text{C}$  переходит в  $^{99}\text{Tc}_2\text{C}$  за 470 ч, однако эта фаза является при данных условиях углерод-избыточной [14], а ее структурная мо-

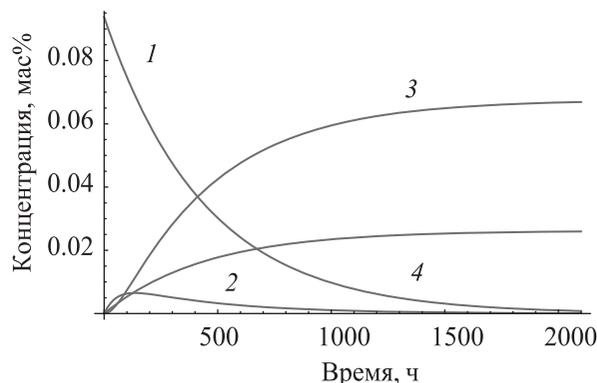
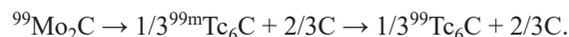


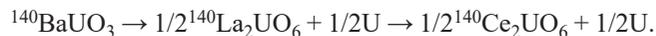
Рис. 2. Кинетика превращения для реакции  $^{140}\text{BaUO}_3 \rightarrow 1/2^{140}\text{La}_2\text{UO}_6 + 1/2\text{U} \rightarrow 1/2^{140}\text{Ce}_2\text{UO}_6 + 1/2\text{U}$ : 1 –  $^{140}\text{BaUO}_3$ , 2 –  $^{140}\text{La}_2\text{UO}_6$ , 3 –  $^{140}\text{Ce}_2\text{UO}_6$ , 4 – U.

дификация, описанная в работе [15], в условиях невысокого давления и высокого радиационного фона не может быть стабильной. Удельный объем ячейки, измеренный в эксперименте [14] ( $15.756 \text{ \AA}^3$ ), отлично согласуется с прогнозируемым [15] удельным объемом ячейки  $\text{Tc}_6\text{C}$ , и он не увеличивается с содержанием C (выше 17 ат%). Эти результаты показывают, что образование карбидов Tc зависит от содержания C, а максимальная концентрация C, связанного с Tc, составляет около 17 ат%, что соответствует  $\text{Tc}_6\text{C}$ . Таким образом,  $\text{Tc}_2\text{C}$ , образующийся при  $\beta^-$ -распаде молибдена в условиях реакторного облучения, переходит в более устойчивый кубический  $\text{Tc}_6\text{C}$  [14, 16] с освобождением небольшого количества углерода, который может повторно участвовать в образовании указанных выше карбидных фаз. В связи с этим мы рассмотрели кинетику превращения карбида молибдена по реакции



Результаты расчета кинетики  $\beta^-$ -распада  $^{99}\text{Mo}_2\text{C}$  приведены на рис. 1.

На рис. 2 приведены результаты расчета кинетики превращения для реакции



Данные по изменению химического и фазового составов вследствие  $\beta^-$ -распада ряда других соединений, находящихся в табл. 1 и 2, представлены в работах [17, 18].

Следует отметить, что кинетика  $\beta^-$ -распада металлов в металлических, карбидных и оксидных фа-

**Таблица 1.** Состав и концентрации основных конденсированных фаз в уран-плутониевом нитриде ( $U_{0.8}Pu_{0.2}N$ ), карбонитриде ( $U_{0.8}Pu_{0.2}(N_{0.9475}C_{0.0525})$ ) и оксинитриде ( $U_{0.8}Pu_{0.2}(N_{0.9475}O_{0.0525})$ ) при выгорании 80 ГВт·сут/т и температуре 600 К

$(U_{0.8}Pu_{0.2})N$		$(U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}C_{0.0525})$		$(U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}O_{0.0525})$	
конденсированная фаза	концентрация, мас%	конденсированная фаза	концентрация, мас%	конденсированная фаза	концентрация, мас%
Твердый раствор $(U,Pu,Me)N_z$	84.878	Твердый раствор $(U,Pu,Me)N_{1-y}C_y$	95.105	Твердый раствор $(U,Pu,Me)N_{1-y}O_y$	87.069
$U_2N_3$	10.472	$U_2N_3$	0.050	$U_2N_3$	6.080
$CeRu_2$	1.165	$URu_3C_{0.7}$	1.280	$CeRu_2$	1.164
$UPd_3$	0.877	$UPd_3$	0.878	$UPd_3$	0.877
$URh_3$	0.359	$URh_3$	0.359	$URh_3$	0.359
$URu_3$	0.032	$URu_3$	$<10^{-4}$	$URu_3$	0.032
Mo	0.690	$Mo_2C$	0.738	Mo	0.690
$BaTe$	0.305	$Cs_2Te$	0.454	$Cs_2Te$	0.453
$CsI$	0.150	$CsI$	0.149	$CsI$	0.150
Cs	0.789	Cs	0.492	Cs	0.491
$Ba_3N_2$	0.165	$BaC_2$	0.367	$BaUO_3$	0.962
$Sr_3N_2$	0.111	$SrC_2$	0.128	$Nd_2O_3$	0.866
				$La_2O_3$	0.273
				$UO_2$	0.099
				$SrPuO_3$	0.436

**Таблица 2.** Состав и концентрации основных конденсированных фаз в уран-плутониевом нитриде, содержащем примеси углерода и кислорода ( $U_{0.8}Pu_{0.2}(N_{0.9475}O_{0.02625}C_{0.02625})$ ) при выгорании 9% и температуре 600 К

Конденсированная фаза	Концентрация, мас%
Твердый раствор $(U,Pu,Me)N_{1-y}O_yC_{y1}$	91.723
$U_2N_3$	2.498
$URu_3C_{0.7}$	1.283
$BaUO_3$	0.965
$Mo_2C$	0.736
$SrPuO_3$	0.437
$Nd_2O_3$	0.039
$UPd_3$	0.879
$URh_3$	0.359
Cs	0.485
$Cs_2Te$	0.447
$CsI$	0.148

зах одинакова, но в последних возможно изменение не только химического, но и фазового состава. Происходящее с течением времени изменение химического состава фаз и структуры топлива приводит к изменению мольного объема фаз, возникновению напряжений, а также к изменению электрохимических свойств ОЯТ [19], что, в свою очередь, может влиять на технологию переработки анодных шламов. Косвенные данные, показывающие подобные изменения электрохимических свойств при изменении относительного содержания Тс и Ру, содержатся в работах [20, 21].

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о необходимости учета указанных превращений при хранении и переработке отработанного ядерного топлива.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием программного комплекса АСТРА-4 выполнен термодинамический анализ химического и фазового составов облученного

быстрыми нейтронами уран-плутониевого нитрида с примесями углерода и кислорода ( $U_{0.8}Pu_{0.2})(N_{0.9475}O_{0.02625}C_{0.02625})$  при температуре 600 К и выгорании 9% тяжелых атомов. Показано, что накопление продуктов деления приводит к формированию многокомпонентного оксикарбонитридного твердого раствора, содержащего U, Pu, Am, Np, Zr, Y и лантаноиды, а также отдельных оксидных ( $BaUO_3$ ,  $SrPuO_3$ ), карбидных ( $URu_3C_{0.7}$ ,  $Mo_2C$ ), нитридных ( $U_2N_3$ ) фаз, интерметаллидов U(Rh, Pd)<sub>3</sub>, Cs и его соединений Cs<sub>2</sub>Te, CsI. Рассчитано количество этих фаз при указанных температуре и выгорании. Установлено, что  $\beta^-$ -распад металлических радионуклидов в отдельных фазах ОЯТ приводит к изменению их химических и фазовых составов. Показано, что  $^{99}Tc_2C$ , образующийся первоначально из  $^{99}Mo_2C$  при  $\beta^-$ -распаде  $^{99}Mo$ , будет освобождать лишний углерод, стабилизируясь в виде фазы  $^{99}Tc_6C$ . Рассчитана кинетика превращения фаз:  $^{99}Mo_2C$  переходит в  $1/3^{99}Tc_6C + 2/3C$  за 470 ч, а  $^{140}BaUO_3$  в  $1/2^{140}Ce_2UO_6 + 1/2U$  – за 2000 ч.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Масленников А.Г., Любимов Д.Ю. // Радиохимия. 2017. Т. 59. №1. С. 50–52.
2. Любимов Д.Ю., Андросов А. В., Булатов Г.С., Гедговд К.Н. // Атом. энергия. 2013. Т. 114. Вып. 4. С. 198–202.
3. Любимов Д.Ю., Дерябин И.А., Булатов Г.С., Гедговд К. Н. // Атом. энергия. 2015. Т. 118. Вып. 1. С. 24–29.
4. Синярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 264 с.
5. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. // Материаловедение. 2006. № 10 (115). С.34–37.
6. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. // Материаловедение. 2007. № 7 (124). С. 11–13.
7. Deryabin I.A., Lyubimov D.Yu. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017, Vol. 891. Paper 012184.
8. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю. // Материаловедение. 2008. № 5 (134). С. 2–6.
9. Бобков В.П., Блохин А.И., Забудько Л.М., Казанцев Г.Н. Румянцев В.Н., Смогалева И.П., Соловьев В.А., Тарасиков В.П. Справ. по свойствам материалов для перспективных реакторных технологий / Под общ. ред. В.М. Поплавского. М.: ИздАТ, 2014. Т. 6. 368 с.
10. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1985. 184 с.
11. Гусев Н.Г., Дмитриев П.П. Радиоактивные цепочки: Справ. М.: Энергоатомиздат, 1988. 2-е изд. 112 с.
12. Горбачев В.М., Замятин Ю.С., Лбов А.А. Взаимодействие излучений с ядрами тяжелых элементов и деление ядер: Справ. М.: Атомиздат, 1976. 464 с.
13. Бондаренко Г.Г., Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю., Якункин М.М. // Металлы. 2009. №5. С. 69–73.
14. German K.E., Peretrukhin V.F., Gedgovd K.N., Grigoriev M.S., Tarasov A.V., Plekhanov Yu.V., Maslennikov A.G., Bulatov G.S., Tarasov V.P., Lecomte M. // J. Nucl. Radiochem. Sci. 2005. Vol. 6. N 3. P. 211–214.
15. Wang Y.X. // Phys. Status Solidi (RRL). 2008. Vol. 2, N 3. P. 126–128. DOI 10.1002/pssr.200802051.
16. Wang Q., German K.E., Oganov A.R., Dong H., Feys O.D., Zubavichus Ya.V., Murzin V.Yu. // RSC Adv. 2016. N 6. P. 16197–16202. <https://doi.org/10.1039/C5RA24656C>.
17. Бондаренко Г.Г., Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю., Якункин М.М. // Металлы. 2011. № 6. С. 59–64.
18. Бондаренко Г.Г., Любимов Д.Ю., Булатов Г.С., Гедговд К.Н. // Металлы. 2018. №3. С. 68–72.
19. Заварзин С.В., Масленников А.Г., Заварзин С.В., Масленников А.Г., Гедговд К. Н., Булатов Г., Власова И. Э. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 5. С. 403–408.
20. Пуано Ф., Кури Д.Дж., Бертуа Дж., Колман Д.Г., Маусольф Э.Дж., Гофф Дж.С., Ким Э., Ярвинен Г., Герман К.Э., Червинский К.Р. // Радиохимия. 2017. Т. 59. № 1. С. 39–44.
21. Перетрухин В.Ф., Муази Ф., Масленников А.Г., Сержант К., Герман К.Э., Давид Ф., Фурест Б., Симонофф М., Цивадзе А.Ю. Леконт М. // ЖРХО им. Д.И. Менделеева. 2007. Т. 51. № 6. С. 12–24.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ $\text{RaF}_2$ В ВОДЕ

© 2021 г. П. С. Буткалюк<sup>а</sup>, И. Л. Буткалюк<sup>а,\*</sup>, А. А. Агапов<sup>б</sup>, А. С. Куприянов<sup>а</sup>, Е. В. Казакова<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Научно-исследовательский институт атомных реакторов,  
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9

<sup>б</sup> Димитровградский инженерно-технологический институт Национального исследовательского ядерного  
университета «МИФИ»,

433511, Димитровград Ульяновской обл., ул. Куйбышева, д. 294

\*e-mail: Butkaluk-IL@yandex.ru

Получена 28.08.2019, после доработки 24.12.2019, принята к публикации 27.12.2019

Определена растворимость фторида радия в воде. Очистку радия проводили хроматографическим способом с использованием сорбента BioRad AG-50×8 ( $\text{NH}_4^+$ ) 200–400 меш. Осаждение проводили добавлением к водному раствору очищенного  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  спиртового раствора  $\text{NH}_4\text{F}$ , полученный осадок промывали этанолом, высушивали на воздухе. К сухому  $\text{RaF}_2$  добавляли бидистиллированную воду и выдерживали 24 ч при термостатировании и перемешивании до наступления равновесия осадок–раствор. От маточного раствора отбирали аликвоты для альфа-спектрометрического определения  $^{226}\text{Ra}$ . Растворимость в воде составила  $0.763 \pm 0.153$  г на 100 г раствора. Дополнительно была оценена растворимость фторида радия в 96% этиловом спирте –  $\sim 7.4 \times 10^{-5}$  г на 100 г раствора.

**Ключевые слова:** фторид радия, растворимость

**DOI:** 10.31857/S0033831121010044

## ВВЕДЕНИЕ

В НИИАР разрабатывается технология получения короткоживущих альфа-излучающих нуклидов путем наработки их материнских изотопов  $^{227}\text{Ac}$  и  $^{228,229}\text{Th}$  облучением  $^{226}\text{Ra}$  в реакторе СМ [1, 2]. Вследствие особенности конструкции оболочек мишени в раствор облученного материала в значимых количествах попадают примеси радиоактивных изотопов хрома, железа и кобальта [3]. Для отделения радия, тория и актиния от указанных примесей используется осаждение их фторидов с использованием фторида свинца в качестве носителя. Фторид тория имеет низкую растворимость [4], достоверные литературные данные о производстве растворимости фторида актиния отсутствуют, но известно, что он малорастворим в воде [5]. Согласно полученным ранее экспериментальным данным, фторид актиния практически количественно соосаждается с фторидом свинца при  $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) \geq 100$  мг/л и концентрации фторид-ионов, превышающей концентрацию азотной кислоты [3]. Так как в литературе известны

примеры соосаждения очистки актиния методом соосаждения с фторидом бария [6], авторы данной работы рассматривали возможность исключения из данной методики фторида свинца и использования фторида радия в качестве носителя для актиния и тория.

Согласно работе [4], производство растворимости фторида радия при 25°C составляет  $\sim 2 \times 10^{-4}$ , данное значение было вычислено из термодинамических данных [7]. Экспериментальных данных о растворимости фторида радия в воде не было найдено. Растворимость фторида бария (как ближайшего аналога фторида радия) в воде составляет 0.1607 г/л при 20°C [8]. Целью работы было экспериментальное определение растворимости фторида радия в воде и уточнение его произведения растворимости.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Материалы и методы

В работе использовали азотную кислоту квалификации ос.ч. 27-5, нитрат бария и фторид ammo-

ния квалификации х.ч., 96% этанол квалификации «люкс» ГОСТ 5962–2013.

Взвешивание аликвот и навесок проводили при помощи аналитических весов Sartorius BP 210 S. Показания массы записывали с точностью до 0.0001 г, погрешность взвешивания составляла  $\pm 0.3$  мг.

Для разделения осадка и раствора использовали лабораторную центрифугу периодического действия ОПн-3.02 с частотой вращения до 3000 об/мин.

Для перемешивания растворов использовали лабораторный шейкер с регулятором скорости вращения LOIP LS-220. Для термостатирования использовали термостат LOIP LT-200.

Для определения объемной активности гамма-излучающих радионуклидов  $^{131}\text{Ba}$  и  $^{226}\text{Ra}$  использовали гамма-спектрометр SBS-50 с полупроводниковым Ge–Li детектором типа ДГДК 150. Источники для измерения представляли собой растворы объемом 1.00 мл в стеклянных пробирках диаметром 12 мм.

Содержание  $^{226}\text{Ra}$  определяли с помощью альфа-спектрометра на основе кремниевых PIPS-детекторов ПДПА-1К (Институт физико-технических проблем, Дубна, Россия) и амплитудного анализатора импульсов АЦП-8К-И2. Образцы (источники) для измерения активности альфа-излучения  $^{226}\text{Ra}$  готовили нанесением 10–25 мкл анализируемого раствора на подложку из нержавеющей стали с последующим упариванием и прокалкой на электроплитке с открытой спиралью для отгонки  $^{222}\text{Rn}$ . Перед измерением альфа-спектра подготовленный образец выдерживали в течение 1.5 ч, что необходимо для снижения активности короткоживущих дочерних продуктов распада  $^{222}\text{Rn}$ . Для градуировки спектрометров использовали образцовые спектрметрические альфа-источники (ОСАИ).

Содержание нерадиоактивных примесей в препаратах  $^{226}\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  определяли методом атомно-эмиссионного анализа с использованием установки, представляющей собой искровой источник возбуждения спектров ИВС-28, смонтированный внутри радиационно-защитного бокса, и спектрограф ИСП-1, соединенный с этим источником при помощи оптического выхода.

**Определение растворимости фторида бария в воде.** Так как работа с  $^{226}\text{Ra}$  является радиацион-

но-опасной, то целесообразно проводить работу с его миллиграммовыми количествами. При осаждении, а также промывке осадка неизбежны большие потери радия вследствие его растворимости в воде. В спиртовых растворах степень гидратации ионов уменьшается, что приводит к смещению равновесия в сторону недиссоциированной формы вещества, следовательно, растворимость солей в спиртовых растворах закономерно уменьшается. Поэтому решено было проводить осаждение из водно-спиртового раствора и промывать осадок фторида радия этанолом. Для отработки методики осаждения фторида радия предварительно провели эксперименты с имитатором радия – барием.  $\text{RaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  имеют кубическую кристаллическую решетку, образованы катионами металлов с близким радиусом и одинаковым зарядом, поэтому с позиции электростатических взаимодействий данные соли являются аналогами.

Для подтверждения данных о растворимости  $\text{BaF}_2$  был проведен эксперимент по определению растворимости  $\text{BaF}_2$  в воде. Осадок  $\text{BaF}_2$  готовили двумя способами – осаждением спиртовым и водным растворами фторида аммония. 2 г  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  растворяли в 100 мл бидистиллированной воды, разделяли раствор на 2 порции по 50 мл. Насыщенный раствор  $\text{NH}_4\text{F}$  в этаноле готовили следующим образом. В 150 мл этанола вносили 20 г  $\text{NH}_4\text{F}$ , перемешивали, выдерживали осадок над раствором в течение 24 ч для установления равновесия. Полученный маточный раствор фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». К первой порции раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  добавляли 100 мл раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  с концентрацией 4 моль/л, ко второй – 150 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  в этаноле, полученного ранее. Выдерживали полученные осадки  $\text{BaF}_2$  над маточными растворами в течение 24 ч для установления равновесия, затем осадки промывали тремя порциями бидистиллированной воды, сушили на воздухе в течение 24 ч. К полученным высушенным осадкам добавляли 120 мл бидистиллированной воды, выдерживали маточный раствор над осадком в течение 24 ч. Осадки отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента». По 100 мл полученных маточных растворов упаривали досуха. По массе полученных сухих остатков определяли растворимость  $\text{BaF}_2$  в воде в обоих случаях.

**Определение растворимости фторида бария в этаноле.** Для определения растворимости  $\text{BaF}_2$

в этаноле готовили насыщенный раствор  $\text{BaF}_2$  в этаноле, который затем упаривали и определили массу сухого остатка. К 150 мл этанола добавляли 2 г  $\text{NH}_4\text{F}$ , перемешивали. Выдерживали в течение 24 ч для установления равновесия осадок–раствор. Маточный раствор фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». К 100 мл раствора  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией 0.077 моль/л добавляли 150 мл насыщенного раствора  $\text{NH}_4\text{F}$  в этаноле, полученного ранее. Осадок промыли тремя порциями этанола объемом по 20 мл и сушили на воздухе в течение 24 ч. К просушенному осадку добавляли 1100 мл этанола, выдерживали раствор над осадком в течение 24 ч для установления равновесия осадок–раствор. Осадок отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента». 1000 мл полученного маточного раствора упаривали досуха. Для определения массы сухого остатка, полученного в результате упаривания этанола, проводили контрольный опыт с упариванием 1000 мл этанола и определением массы сухого остатка.

**Определение кинетики растворения фторида бария.** Для определения времени, необходимого для наступления равновесия осадок–раствор при осаждении  $\text{BaF}_2$ , был проведен эксперимент по определению кинетики растворения  $\text{BaF}_2$  в бидистиллированной воде. 1.0610 г  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  растворяли в 15 мл бидистиллированной воды, вносили радиоизотопную метку  $^{131}\text{Ba}$ . К раствору добавляли 60 мл раствора, содержащего 1 г  $\text{NH}_4\text{F}$  в этаноле. Выдерживали раствор над осадком в течение 24 ч, осадок центрифугировали в течение 10 мин, промывали тремя порциями этанола с последующим центрифугированием осадка, осадок сушили в течение 24 ч. Затем для полного удаления воды и спирта осадок прокаливали в течение 4 ч при  $300^\circ\text{C}$ . Удельная активность фторида бария на начало эксперимента составила  $9.13 \times 10^7$  Бк/г.

В полипропиленовую пробирку вносили 70 мг  $\text{BaF}_2$ , содержащего радиоизотопную метку  $^{131}\text{Ba}$ , затем 10 мл бидистиллированной воды с температурой  $\sim 95^\circ\text{C}$ . Продолжали нагрев пробирки на водяной бане в течение 4 ч, не доводя раствор до кипения, каждый час отбирая аликвоты для определения объемной активности  $^{131}\text{Ba}$  методом гамма-спектрометрии.

Через 4 ч прекращали нагрев и термостатировали раствор и осадок при  $25^\circ\text{C}$  с одновременным

перемешиванием на лабораторном шейкере. Отбирали аликвоты для определения объемной активности  $^{131}\text{Ba}$  методом гамма-спектрометрии через каждый час.

**Очистка препарата  $^{226}\text{Ra}$ .** Был проведен эксперимент по определению растворимости  $\text{BaF}_2$  в воде при термостатировании и перемешивании при  $25^\circ\text{C}$ . Исходный препарат  $^{226}\text{Ra}$  был взят после радиохимической переработки облученных радиевых мишеней [1] и содержал значительные количества примесей солей железа, свинца, бария и др. Очистку радия проводили методом катионообменной хроматографии с использованием сорбента BioRad AG-50x8 ( $\text{NH}_4^+$ ) 200–400 меш на самотечной хроматографической колонке объемом 2 см<sup>3</sup> (высота  $h = 55$  мм, диаметр  $d = 7$  мм). Предварительно сорбент замачивали в бидистиллированной воде в течение 24 ч, затем полученной суспензией заполняли хроматографическую колонку. Колонку промывали 20 к.о. (колоночный объем) бидистиллированной воды, затем 10 к.о. 8 моль/л  $\text{HNO}_3$ , затем 20 к.о. бидистиллированной воды и 10 к.о. ацетатно-аммиачного буферного раствора с pH 4.5 с концентрацией 1 моль/л для перевода сорбента в  $\text{NH}_4^+$ -форму. Во всех хроматографических процессах скорость элюирования составляла 1 мл/(мин см<sup>2</sup>). Для контроля очистки от примесей в раствор радия вводили радиоизотопную метку  $^{131}\text{Ba}$ . Сорбцию радия проводили из аммиачно-ацетатного буферного раствора с pH 4.5 с концентрацией 1 моль/л. Затем промывали колонку 20 к.о. раствора 0.02 моль/л ЭДТУ (этилендиаминтетрауксусная кислота) в ацетатно-аммиачном буферном растворе с pH 4.5 с концентрацией 1 моль/л. Примеси и радий элюировали 40 к.о. раствором ЭДТУ с концентрацией 0.02 моль/л с pH 8.0, контрольное элюирование проводили 20 к.о. раствором ЭДТУ с концентрацией 0.02 моль/л с pH 9.5. Элюат собирали фракциями, затем объединяли фракции, содержащие радий и не содержащие  $^{131}\text{Ba}$  и после корректировки pH буферным раствором с pH 4.5 проводили дополнительную очистку радия сорбцией на второй колонке объемом 2 см<sup>3</sup> (высота  $h = 55$  мм, диаметр  $d = 7$  мм) с сорбентом BioRad AG-50x8 ( $\text{NH}_4^+$ ) 200–400 меш. Колонку промывали 10 к.о. раствором ЭДТУ с концентрацией 0.02 моль/л в ацетатно-аммиачном буферном растворе с концентрацией 1 моль/л. Затем промывали

5 к.о. буферным раствором с pH 4.5 и концентрацией 1 моль/л, затем 5 к.о. бидистиллированной воды, примеси элюировали 40 к.о. 0.5 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Радий элюировали 20 к.о. 8 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Элюат упарили досуха в кварцевом стакане, сухой остаток растворяли в бидистиллированной воде.

**Определение растворимости  $\text{RaF}_2$  в воде и этаноле.** Был проведен эксперимент по определению растворимости  $\text{RaF}_2$  в воде с термостатированием и интенсивным перемешиванием раствора при 25°C. Кроме того, была определена растворимость  $\text{RaF}_2$  в этаноле при той же температуре.

Сухой остаток  $\text{Ra}(\text{NO}_3)_2$  растворяли в 200 мкл бидистиллированной воды, вносили в полиэтиленовую пробирку Эппендорфа, содержащую 800 мкл насыщенного раствора фторида аммония в этаноле. Выдерживали осадок в течение 24 ч для кристаллизации  $\text{RaF}_2$ , затем отделили его от раствора центрифугированием. Осадок промывали 3 порциями этанола объемом по 0.5 мл. От промывного спиртового раствора отбирали аликвоту массой 0.1019 г, разбавляли бидистиллированной водой до 0.7253 г и отбирали аликвоту для альфа-спектрометрического анализа. Затем осадок сушили в течение 24 ч на воздухе. В пробирку вносили 0.35 мл бидистиллированной воды и перемешивали, выдерживали 24 ч для установления химического равновесия осадок–раствор при термостатировании при 25°C. Как показали предварительные эксперименты по установлению равновесия осадок–раствор, проведенные с  $\text{BaF}_2$ , равновесие наступает менее, чем за 10 ч выдержки маточного раствора над осадком. Поэтому по аналогии было принято допущение о том, что равновесие осадок–раствор для  $\text{RaF}_2$  наступает менее, чем через 24 ч после выдержки и при этом не происходит существенного радиолиза раствора. Более длительное выдерживание осадка над раствором нецелесообразно из-за неизбежного радиолиза осадка и возможного изменения кислотности раствора и растворимости  $\text{RaF}_2$ .

Отделяли осадок от раствора центрифугированием. От раствора отбирали аликвоту массой 0.0444 г, которую после разбавления  $\text{HNO}_3$  с концентрацией 1 моль/л до 10.3531 г использовали для определения активности  $^{226}\text{Ra}$  методом альфа-спектрометрии. Через 4 сут отобрали повторно аликвоту

раствора массой 0.0568 г, которую после разбавления  $\text{HNO}_3$  с концентрацией 1 моль/л до 10.3579 г также использовали для определения активности  $^{226}\text{Ra}$  методом альфа-спектрометрии.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Определение растворимости фторида бария в воде.** Найденное из первого эксперимента значение растворимости  $\text{BaF}_2$  при 25°C составило 0.1725 г/100 г, из второго – 0.1739 г/100 г. Полученные значения близки к литературным данным (0.169 г/100 г). Способ получения  $\text{BaF}_2$  (из водного или спиртового раствора) не влияет на его растворимость. Следовательно, методику осаждения фторида с использованием спиртовых растворов можно рекомендовать для получения  $\text{RaF}_2$  с целью снижения его потерь при осаждении и промывке осадка  $\text{RaF}_2$ .

**Определение растворимости фторида бария в этаноле.** В табл. 1 приведены экспериментальные данные по определению растворимости фторида бария в 96%-ном этаноле. Концентрацию этанола определяли по плотности (0.802 при 27°C). Согласно полученным экспериментальным, данным масса сухого остатка при упаривании 1000 мл этанола составила 0.0059 г, в то время как масса сухого остатка при упаривании насыщенного спиртового раствора  $\text{BaF}_2$  составила 0.0057 г. Растворимость  $\text{BaF}_2$  в этаноле настолько низкая, что можно лишь оценить ее значение как не более 0.00009 г (3 $\sigma$ , где  $\sigma = 0.0003$  г – погрешность определения массы на аналитических весах) на 100 г раствора при 25°C.

**Определение кинетики растворения  $\text{BaF}_2$ .** На рис. 1 представлена полученная зависимость растворимости  $\text{BaF}_2$  в воде в зависимости от времени выдержки осадка над маточным раствором. Равновесие устанавливается менее чем за 10 ч.

**Очистка препарата  $^{226}\text{Ra}$ .** Характеристики полученного препарата радия определяли методами альфа-, гамма- и атомно-эмиссионной спектрометрии; они представлены в табл. 2.

Согласно результатам атомно-эмиссионной спектрометрии, общее содержание примесей в препарате составило 0.9 мас% относительно радия.

**Определение растворимости  $\text{RaF}_2$ .** При вычислении молярных концентраций ионов  $\text{Ra}^{2+}$  и  $\text{F}^-$

**Таблица 1.** Результаты эксперимента по определению растворимости  $\text{BaF}_2$  в этаноле

Состав раствора	$m$ (пустого стакана), г	$V$ (р-ра), мл	$m$ (стакан+р-р), г	$m$ (сухого остатка), г
Насыщенный $\text{BaF}_2$ в 95%-ном $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	96.1331	100	172.7021	Ниже предела обнаружения
Насыщенный $\text{BaF}_2$ в 95%-ном $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	195.3489	1000	997.8	0.0057
Контрольный опыт – 95%-ный $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	193.9410	1000	995.4	0.0059

плотность насыщенного раствора  $\text{RaF}_2$  была взята равной  $\sim 1.0 \text{ г/см}^3$ .

При вычислении растворимости  $\text{RaF}_2$  учитывали следующие компоненты погрешности: погрешность отбора аликвот из исходного и разбавленного растворов и разбавления (0.4–1.3%), погрешность эталона  $^{226}\text{Ra}$  и погрешность обработки  $\alpha$ -спектра 4%. Для снижения случайной погрешности, возникающей за счет статистической природы  $\alpha$ -распада, набор спектра проводили до получения статистики в  $10^5$ – $10^6$  импульсов. Для снижения погрешности отбора аликвот источники для  $\alpha$ -спектрометрии готовили весовым методом. При этом вводили поправку на испарение раствора с поверхности источника за время взвешивания путем построения градуировочного графика зависимости массы от времени и экстраполяции его на момент нанесения раствора на источник. При нанесении аликвоты раствора на подготовленную подложку капля занимает большую площадь, в результате чего начинается интенсивное испарение азотной кислоты. Таким образом, концентрация раствора достаточно быстро меняется, и за время стабилизации показаний весов ошибка может достигнуть нескольких процентов. Массу аликвоты раствора, нанесенную на подложку, определяли следующим методом: после отбора раствора с заданным объемом и нанесения его на подложку начали отсчет времени по секундомеру, каждые 30 с фиксировали массу аликвоты, по достижении 3 мин останавливали секундомер, зависимость массы раствора от времени аппроксимировали методом наименьших квадратов и определяли массу в момент времени  $t = 0$ .

Суммирование погрешностей отдельных величин проводили по закону сложения ошибок [9]. Иные потенциальные погрешности, связанные с

**Таблица 2.** Характеристики препарата  $^{226}\text{Ra}$ 

$m(^{226}\text{Ra})$ , мг	14.45
Масса примесей, мкг	
Ba	5.5
Ca	44
Cr	<5.5
Fe	<16.5
Ni	<5.5
Pb	<16.5
Pt	<16.5
Si	28

сорбцией радионуклида на стенках посуды, поверхности наконечников пипеток принимали пренебрежимо малыми и не включали в суммарную погрешность определения. На рис. 2 представлено изображение полученного осадка  $\text{RaF}_2$ .

В результате экспериментов получили данные о растворимости фторида радия, представленные в табл. 3.

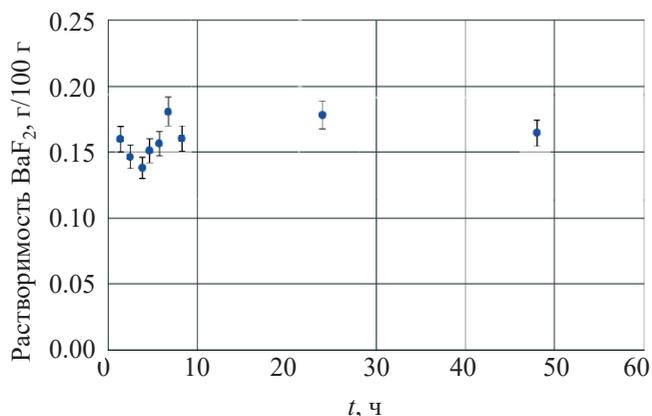
**Рис. 1.** Зависимость растворимости фторида бария в воде от времени контакта фаз.



Рис. 2. Осадок фторида радия.

Расчет растворимости фторида радия проводили по формуле

$$s(\text{RaF}_2) = \frac{A \cdot m_{\text{к-та}} \cdot M(\text{RaF}_2)}{m_{\alpha} \cdot m_{\text{Ra}} \cdot 3.6577 \cdot 10^8 \cdot M(\text{Ra})},$$

где  $m_{\text{Ra}}$  – масса аликвоты раствора над осадком  $\text{RaF}_2$ , отобранная для определения содержания радия;  $m_{\text{к-та}}$  – масса разведенной аликвоты раствора

**Таблица 3.** Результаты экспериментов по определению растворимости фторида радия в воде

Параметр	Значение при времени выдержки, сут	
	1	4
$T, ^\circ\text{C}$	25	25
$m_{\text{Ra}}, \text{г}$	0.0444	0.0568
$m_{\alpha}$	0.0199	0.0171
$m_{\text{к-та}}$	10.3531	10.3579
$A, \text{Бк}$	21890	30267
$s(\text{RaF}_2), \text{г}/100 \text{г}$ раствора	$0.819 \pm 0.043$	$1.03 \pm 0.054$
Ионная сила, моль/л	0.079	0.099
$\gamma(\text{Ba}^{2+})$	0.37	0.34
$\gamma(\text{F}^-)$	0.78	0.76
$K_s^0(\text{RaF}_2)$	$1.64 \times 10^{-5}$	$2.87 \times 10^{-5}$

**Таблица 4.** Растворимость фторидов щелочноземельных элементов в воде

Соединение	Растворимость, г на 100 г р-ра
$\text{CaF}_2$	0.0016 при $18^\circ\text{C}$
$\text{SrF}_2$	0.012 при $27^\circ\text{C}$
$\text{BaF}_2$	0.1607 при $20^\circ\text{C}$
$\text{RaF}_2$	0.925 (среднее значение) при $25^\circ\text{C}$

над осадком  $\text{RaF}_2$ ;  $m_{\alpha}$  – масса разведенной аликвоты для альфа-спектрометрического определения содержания радия;  $A$  – активность радия, определенная методом альфа-спектрометрии. При расчетах  $K_s^0(\text{RaF}_2)$  приняли допущение, что коэффициент активности для радия равен коэффициенту активности для бария.

Ионную силу раствора рассчитывали по формуле

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2,$$

где  $c_i$  – концентрация иона, моль/л;  $z_i$  – заряд иона.

Коэффициент активности иона рассчитывали по формуле (уравнение Девис):

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ z_-| \left[ \frac{I^{\frac{1}{2}}}{1 + B \cdot I^{\frac{1}{2}}} + CI \right] + \delta I,$$

где  $A, B, C, \delta$  – коэффициенты (константы), зависящие от температуры и состава раствора;  $I$  – значение ионной силы раствора;  $z$  – заряд иона.

Константу растворимости рассчитывали по формуле

$$K_s^0 = \gamma(\text{Ba}^{2+}) \times [\text{Ra}^{2+}] \times (\gamma(\text{F}^-) [\text{F}^-])^2$$

Оцененная из экспериментальных величин растворимость фторида радия в воде как среднее значение двух точек составила  $0.925 \pm 0.049$  г на 100 г раствора. В рамках работы было принято допущение о том, что равновесие осадок–раствор наступает менее, чем через 24 ч после выдержки маточного раствора над осадком и что за это время не происходит существенного радиолиза, способного повлиять на рН раствора.

Экспериментально определенная растворимость фторида радия в воде значительно выше растворимости фторида бария, что является ожидаемым результатом, так как растворимость фторидов в ряду  $\text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2$  в воде возрастает. В табл. 4 представлены результаты по растворимости фторидов щелочноземельных элементов в воде с учетом полученных данных.

**Оценка растворимости  $\text{RaF}_2$  в этаноле.** Согласно полученным экспериментальным данным,

оценочные значения растворимости  $RaF_2$  в этаноле при  $25^\circ C$  составили  $\sim 7.43 \times 10^{-5}$  г на 100 г раствора при допущении, что равновесие в системе осадок–раствор достигается менее, чем за 24 ч, при этом для  $BaF_2$  растворимость оценивается как менее  $9 \times 10^{-5}$  г на 100 г раствора.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проделанные эксперименты показали, что растворимость фторида радия намного выше растворимости фторида бария и составляет  $\sim 0.925 \pm 0.195$  г на 100 г раствора при  $25^\circ C$ , тогда как для фторида бария она составляет 0.16 г на 100 г раствора при  $20^\circ C$ . Оцененная растворимость фторида радия в этаноле составляют  $\sim 7.43 \times 10^{-5}$  г на 100 г раствора.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Тарасов В.А., Романов Е.Г., Кузнецов Р.А., Курьянов А.В., Курьянов А.С. // Сб. трудов АО «ГНЦ НИИАР». Дмитровград: НИИАР, 2018, Вып. 2. С. 80–92.
2. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Тарасов В.А., Баранов А.Ю., Буткалюк И.Л., Романов Е.Г., Курьянов В.Н., Казакова Е.В. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 4. С. 352–356.
3. Кузнецов Р.А., Буткалюк П.С., Щербакова К.О. // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР». 2017. С. 174–177.
4. Новый справочник химика технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: Профессионал, 2004. С. 375.
5. Meyer G., Morss L.R. Synthesis of Lanthanide and Actinide Compounds. Springer, 2012. 368 p.
6. Волынский Л.Д., Гарбузов В.М., Цирлин В.А. // Радиохимия. 1987. Т. 29, № 5. С. 660–662.
7. Кумок В.Н., Кулешова О.М., Карабин Л.А. Произведения растворимости. Новосибирск: Наука, 1983. 264 с.
8. Химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1988. Т. 1. С. 462.
9. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. М.: Высш. шк., 2004. Т. 1. С. 38.

# ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ(III), U(VI) И Th(IV) ИЗ ХЛОРНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ 2,6-БИС(ДИФЕНИЛФОСФОРИЛМЕТИЛ)ПИРИДИН- N-ОКСИДОМ

© 2021 г. А. Н. Туранов<sup>а,\*</sup>, В. К. Карандашев<sup>б</sup>, В. А. Хвостиков<sup>б</sup>,  
В. Е. Баулин<sup>в,з</sup>, А. Ю. Цивадзе<sup>з</sup>

<sup>а</sup> Институт физики твердого тела РАН, 142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, д. 2

<sup>б</sup> Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,  
142432, Черноголовка Московской обл., ул. Акад. Осипьяна, д. 6

<sup>в</sup> Институт физиологически активных веществ РАН,  
142432, Черноголовка Московской обл., Северный проезд, д. 1

<sup>з</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,  
119991, Москва, Ленинский пр., д. 31., корп. 4

\*e-mail: turanov@issp.ac.ru

Получена 28.07.2019, после доработки 23.09.2019, принята к публикации 30.09.2019

Изучена экстракция микроколичеств РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) из растворов HClO<sub>4</sub> растворами 2,6-бис(дифенилфосфорилметил)пиридин-N-оксида (**I**) в 1,2-дихлорэтаноле в зависимости от концентрации HClO<sub>4</sub> в равновесной водной фазе, определена стехиометрия экстрагируемых комплексов. Показано, что из разбавленных растворов HClO<sub>4</sub> соединение **I** экстрагирует РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) значительно более эффективно, чем из растворов HNO<sub>3</sub>. При увеличении концентрации кислот величина “перхлоратного” эффекта при экстракции РЗЭ(III) и U(VI) снижается, а Th(IV) экстрагируется соединением **I** из растворов HClO<sub>4</sub> менее эффективно, чем из растворов HNO<sub>3</sub>.

**Ключевые слова:** экстракция, редкоземельные элементы(III), уран(VI), торий(IV), 2,6-бис(дифенилфосфорилметил)пиридин-N-оксид

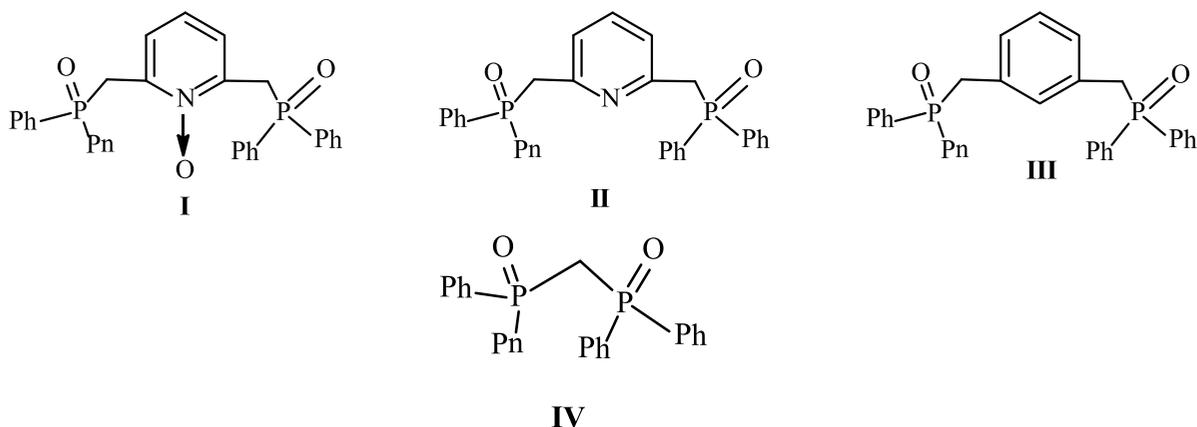
DOI: 10.31857/S0033831121010056

Бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения (БНФОС), такие как диоксиды замещенных алкилендифосфинов (ДОДФ) и оксиды диарил(диалкилкарбамоилметил)фосфинов (КМФО), обладают высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам и редкоземельным элементам (РЗЭ) в азотнокислых средах и используются для их концентрирования и разделения в экстракционных [1–3] и сорбционных системах [4]. Было показано, что при переходе от азотнокислых к хлорнокислым средам экстракция U(VI), Am(III) и РЗЭ(III) растворами ДОДФ [5–7], КМФО [8–10], другими БНФОС [11], а также замещенными дигликольамидами [12, 13] и дипиколинамидами [14] значительно возрастает. Возможные причи-

ны такого “перхлоратного” эффекта обсуждались в ряде работ [5, 6, 15, 16]. Этот эффект использован для увеличения эффективности концентрирования U(VI), Am(III) и РЗЭ(III) из растворов азотной и фосфорной кислот при добавке небольших количеств HClO<sub>4</sub> или перхлоратов щелочных металлов в водную фазу [7, 8].

Высокой экстракционной способностью по отношению к Am(III), U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в азотнокислых и солянокислых средах обладает 2,6-бис(дифенилфосфорилметил)пиридин-N-оксид (**I**) [17–19]. Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что соединение **I** является тридентатным лигандом при комплексообразовании с ионами РЗЭ(III) и Th(IV) [20]. Тетраалкилзамещенные ана-

Схема 1



логи соединения **I** экстрагируют РЗЭ(III) из азотно-кислых растворов значительно менее эффективно [21–23], что указывает на проявление эффекта аномального арильного упрочнения экстрагируемых комплексов (ЭААУ) [24] в системах с этими соединениями. По своей экстракционной способности по отношению к Th(IV) и РЗЭ(III) в азотнокислых средах триоксид **I** существенно превосходит диоксид тетрафенилметилendiоксида **IV** – один из наиболее эффективных экстрагентов актинидов и РЗЭ(III) [19].

Влияние аниона  $\text{ClO}_4^-$  на эффективность экстракции ионов металлов соединением **I** ранее не исследовалось. В настоящей работе рассмотрены некоторые закономерности распределения ионов U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) между водными растворами  $\text{HClO}_4$  и  $\text{NaClO}_4$  и растворами триоксида **I** в 1,2-дихлорэтане. Для сравнения приведены данные по экстракции диоксидами **II–IV** (схема 1).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез 2,6-бис(дифенилфосфорилметил)пиридина (**II**) описан в работе [25], 2,6-бис(дифенилфосфорилметил)пиридин N-оксид (**I**) получен окислением соединения **II** пероксидом водорода согласно методике [20]. Диоксид тетрафенилметилendiдифосфина (**IV**) и 2,6-бис(дифенилфосфорилметил)бензол (**III**) получены по известным методикам [26, 27].

В экспериментах по экстракции в качестве органического растворителя использовали 1,2-дихлорэтан х.ч. без дополнительной очистки. Растворы реагентов готовили по точным навескам.

Межфазное распределение ионов U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) изучали на модельных растворах 0.003–6 моль/л  $\text{HClO}_4$  или 0.01 моль/л  $\text{NaClO}_4$ . Исходная концентрация ионов U(VI), Th(IV) и каждого из РЗЭ(III) составляла  $2 \times 10^{-6}$  моль/л. Опыты по экстракции проводили в пробирках с пришлифованными пробками при комнатной температуре и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1. Контакт фаз осуществляли на аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (*D*).

Концентрацию U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра X-7 (Thermo Elemental, США) по ранее описанной методике [28]. Содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты, которая образует устойчивые комплексы с ионами металлов в водной фазе [29]. Коэффициенты распределения элементов (*D*) рассчитывали как отношение их концентраций в равновесных фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 5%. Концентрацию  $\text{HClO}_4$  в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием стандартизированным раствором NaOH. Концентрацию ионов  $\text{ClO}_4^-$  в органической фазе определяли экстракционно-фотометрическим методом с метиленовым синим при  $\lambda = 655$  нм [30] с использованием спектрофотометра UNICO

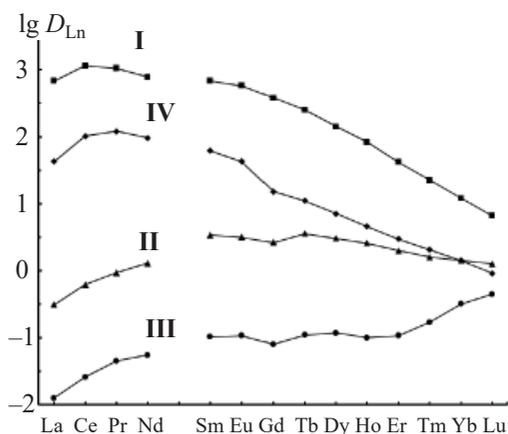


Рис. 1. Экстракция РЗЭ (III) из раствора 0.01 моль/л  $\text{NaClO}_4$  растворами 0.001 моль/л соединения I, 0.005 моль/л соединений II и IV и 0.01 моль/л соединения III в дихлорэтане. pH 4.1.

1201 (United Products & Instruments Inc., США). Параллельно определяли содержание  $\text{HClO}_4$  в органической фазе при экстракции чистым дихлорэтаном (холостой опыт). Результаты холостого опыта учитывали при расчете общей концентрации комплексов экстрагентов с  $\text{HClO}_4$  в органической фазе.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставлена эффективность экстракции РЗЭ(III) соединениями I–IV из слабокислых (pH 4.1) перхлоратных растворов, когда ограничено влияние связывания экстрагента в результате соэкстракции  $\text{HClO}_4$ . При экстракции из растворов 0.01 моль/л  $\text{NaClO}_4$  триоксид I значительно превосходит по своей экстракционной способности диоксиды II–IV (рис. 1). 2,6-Бис(дифенилфосфорилметил)пиридин II экстрагирует РЗЭ(III) значительно более эффективно, чем диоксид III, что указывает на участие пиридинового атома азота в комплексообразовании с ионами  $\text{Ln}^{3+}$ . Участие фосфорильных групп и пиридинового атома азота молекулы 2,6-бис(дифенилфосфорил)пиридина в комплексообразовании с ионом  $\text{La}^{3+}$  установлено методом ЯМР [31]. Диоксид IV существенно превосходит соединение II по своей экстракционной способности по отношению к легким РЗЭ(III), однако различие в экстракционной способности этих соединений,  $D_{\text{Ln}}(\text{IV})/D_{\text{Ln}}(\text{II})$ , снижается по мере увеличения атомного номера (Z) РЗЭ (рис. 1). Структура мостика между фосфорильными группами в моле-

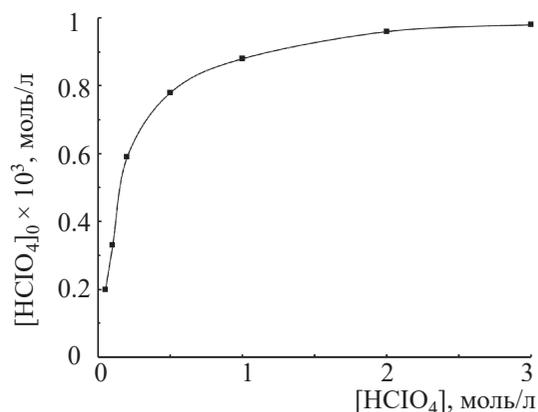


Рис. 2. Экстракция  $\text{HClO}_4$  раствором 0.001 моль/л соединения I в дихлорэтане.

кулах соединений I–IV заметно влияет на внутригрупповую селективность экстракции РЗЭ(III) (рис. 1). Для соединений I и IV наблюдается уменьшение  $D_{\text{Ln}}$  по мере увеличения Z. Такой же характер зависимости  $\lg D_{\text{Ln}}-Z$  отмечался при экстракции РЗЭ(III) из нитратных растворов БНФОС с метиленовым мостиком между фосфорильными группами [32–34]. Ранее отмечалось, что увеличение длины алкиленового мостика в молекулах диоксидов  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{O})\text{Ph}_2$  приводит к инверсии зависимости  $\lg D_{\text{Ln}}-Z$  [35]. Следствием этого является последовательное уменьшение величины фактора разделения La и Lu ( $\beta_{\text{La/Lu}} = D_{\text{La}}/D_{\text{Lu}}$ ) в ряду этих диоксидов по мере увеличения n [35]. При экстракции диоксидом III наблюдается тенденция увеличения  $D_{\text{Ln}}$  в ряду РЗЭ(III) от La(III) к Lu(III) (рис. 1).

Поскольку экстракция ионов металлов из растворов кислот нейтральными экстрагентами сопровождается взаимодействием экстрагента и кислоты, приводящим к снижению концентрации свободного экстрагента в равновесной органической фазе, рассмотрено распределение  $\text{HClO}_4$  между фазами в процессе экстракции. Из данных, представленных на рис. 2, видно, что хлорная кислота образует с триоксидом I комплекс состава 1 : 1. Отметим, что экстракционная способность соединения I по отношению к  $\text{HClO}_4$  значительно превышает таковую оксида дифенил(дибутилкарбамоилметил)фосфина (КМФО  $\text{Ph}_2\text{Bu}_2$ ) и диоксида IV: при равной кислотности водной фазы концентрация  $\text{HClO}_4$  в равновесной органической фазе, содержащей со-

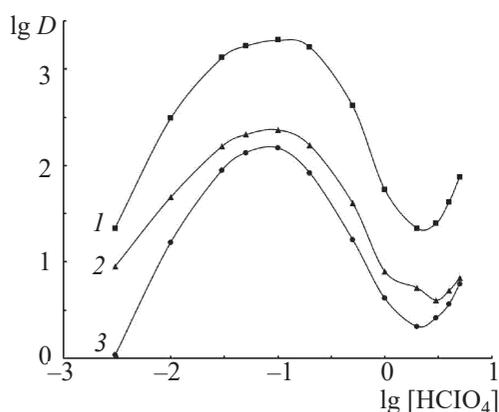


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2) и Eu(III) (3) от концентрации  $\text{HClO}_4$  в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.0001 моль/л соединения **I** в дихлорэтано.

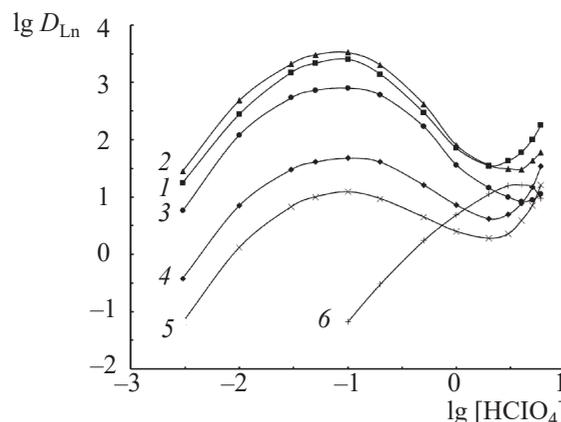


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Eu(III) (1, 6), Nd(III) (2), Tm(III) (3), Lu(III) (4) и La(III) (5) от концентрации  $\text{HClO}_4$  в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.0003 моль/л соединений **I** (1–5) и **IV** (6) в дихлорэтано.

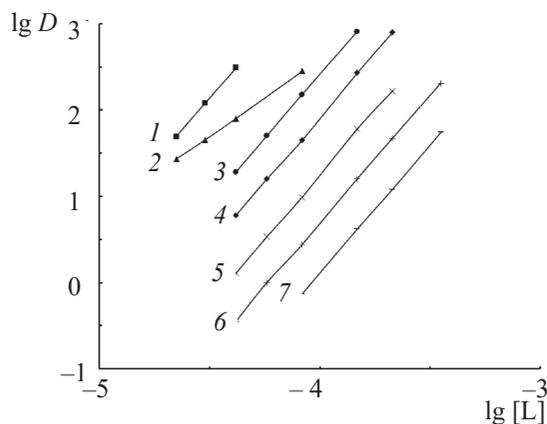
единение **I**, существенно выше, чем при экстракции растворами КМФО  $\text{Ph}_2\text{Bu}_2$  [9, 36] и диоксида **IV** [6]. Более высокая экстракционная способность 2-нонилпиридин-*N*-оксида по сравнению с триизоамилфосфиноксидом отмечалась при экстракции хлорной кислоты растворами этих соединений в дихлорэтано [37].

Рассмотрено влияние концентрации  $\text{HClO}_4$  в водной фазе на экстракцию U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) растворами реагента **I** в дихлорэтано. При этом наблюдаются две области концентрации  $\text{HClO}_4$ , резко отличающиеся характером зависимости  $\lg D$ – $[\text{HClO}_4]$  (рис. 3, 4). В области концентрации  $\text{HClO}_4$  от 0.003 до 2 моль/л наблюдаются зависимости  $\lg D$ – $[\text{HClO}_4]$  с максимумами, что связано с высаливающим действием ионов  $\text{ClO}_4^-$  и связыванием экстрагента хлорной кислотой. Влияние последнего фактора особенно заметно проявляется при  $[\text{HClO}_4] > 0.1$  моль/л. По-видимому, в диапазоне концентрации  $\text{HClO}_4$  от 0.003 до 2 моль/л экстракция U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) осуществляется по механизму координационной сольватации ионов металлов нейтральным экстрагентом. Дальнейшее увеличение концентрации  $\text{HClO}_4$  в водной фазе от 2 до 6 моль/л сопровождается ростом коэффициентов распределения U(VI), Th(IV) и Eu(III)–Lu(III). При экстракции Nd(III) и La(III) рост  $D_{Ln}$  наблюдается при  $[\text{HClO}_4]$  выше 3 и 4 моль/л соответственно (рис. 4). По-видимому, при экстракции из растворов с  $[\text{HClO}_4] > 2$  моль/л в комплексообразовании с

ионами металлов участвуют комплексы триоксида **I** с  $\text{HClO}_4$ , концентрация которых в органической фазе растет с ростом концентрации  $\text{HClO}_4$  в водной фазе. Поскольку увеличение  $[\text{HClO}_4]$  в водной фазе в большей степени влияет на увеличение  $D_{Ln}$  при экстракции тяжелых РЗЭ(III), с ростом  $[\text{HClO}_4]$  от 0.1 до 6 моль/л величина фактора разделения  $\beta_{La/Lu}$  снижается от 63 до 0.6. Эффективность экстракции U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) соединением **I** из слабых кислотных (0.05–0.3 моль/л) растворов  $\text{HClO}_4$  значительно выше, чем при экстракции из растворов 3 моль/л  $\text{HClO}_4$  (рис. 3, 4). Это может быть связано с более высокой устойчивостью комплексов, образуемых в результате координационной сольватации ионов металлов нейтральным лигандом **I**.

Отметим, что характер зависимости  $\lg D_{Ln}$ – $[\text{HClO}_4]$  при экстракции растворами триоксида **I** и БНФОС существенно различается: в случае экстракции Eu(III) раствором диоксида **IV** наблюдается увеличение  $D_{Eu}$  с ростом  $[\text{HClO}_4]$  от 0.1 до 3–4 моль/л, после чего  $D_{Eu}$  снижается с увеличением  $[\text{HClO}_4]$  (рис. 4). Аналогичные зависимости наблюдались при экстракции Am(III) растворами диоксида **IV** [6] или КМФО  $\text{Ph}_2\text{Bu}_2$  [9].

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в экстрагируемых комплексах определено методом разбавления. Полученные данные (рис. 5) показывают, что соединение **I** экстрагирует РЗЭ(III) и Th(IV) из растворов 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$  в основном в форме трисольватов, а U(VI) – в форме моно- и

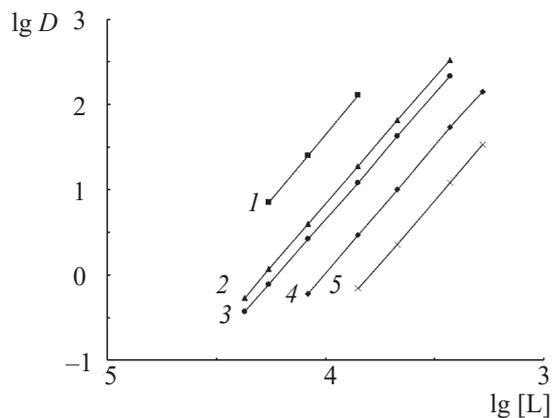


**Рис. 5.** Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2), Eu(III) (3), La(III) (4), Ho(III) (5), Tm(III) (6) и Lu(III) (7) от концентрации соединения **I** в дихлорэтано при экстракции из раствора 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$ .

дисольватов. Ранее было показано [19], что из азотнокислых растворов соединение **I** в дихлорэтано экстрагирует РЗЭ(III) и Th(IV) в виде дисольватов, а U(VI) – в форме моно- и дисольватов. Различие в стехиометрии комплексов РЗЭ(III) и Th(IV), экстрагируемых из растворов  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ , связано со слабой координирующей способностью ионов  $\text{ClO}_4^-$ , что исключает их непосредственную координацию с ионами экстрагируемых металлов, в то время как при экстракции из нитратных сред отмечалась координация ионов  $\text{NO}_3^-$  с катионами  $\text{Ln}^{3+}$  [20].

Стехиометрическое соотношение металл : экстрагент в комплексах РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) с триоксидом **I**, экстрагируемых из растворов 3 моль/л  $\text{HClO}_4$ , близко к 1 : 3 (рис. 6).

Проведено сопоставление экстракционной способности триоксида **I** и диоксида **IV** по отношению к РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV). При экстракции Eu(III) из раствора 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$  растворами  $3 \times 10^{-4}$  моль/л соединений **I** и **IV** в дихлорэтано значения  $\lg D_{\text{Eu}}$  составляют 3.4 и –1.15 соответственно, а величина  $D_{\text{Eu}}(\text{I})/D_{\text{Eu}}(\text{IV})$  равна  $3.5 \times 10^4$ . При экстракции Th(IV) в этих условиях  $D_{\text{Th}}(\text{I})/D_{\text{Th}}(\text{IV}) = 165$ . Эти данные указывают на то, что триоксид **I** существенно превосходит диоксид **IV** по своей экстракционной способности по отношению к Th(IV) и РЗЭ(III). Одной из причин этого может быть увеличение в молекуле **I** числа координирующих групп, принимающих участие в комплексообразовании с извлекаемыми ионами. При экстракции U(VI) из раствора 0.1 моль/л  $\text{HClO}_4$  различие в экстракцион-



**Рис. 6.** Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1), U(VI) (2), Eu(III) (3), La(III) (4) и Lu(III) (5) от концентрации соединения **I** в дихлорэтано при экстракции из раствора 3 моль/л  $\text{HClO}_4$ .

ной способности соединений **I** и **IV** проявляется в значительно меньшей степени:  $D_{\text{U}}(\text{I})/D_{\text{U}}(\text{IV}) = 4.2$ . Это может быть связано с линейным строением катиона  $\text{UO}_2^{2+}$ , препятствующим его взаимодействию со всеми тремя координирующими группами лиганда **I**.

В области умеренной и высокой концентрации  $\text{HClO}_4$  различие в экстракционной способности соединений **I** и **IV** по отношению к РЗЭ(III) значительно снижается. При экстракции Eu(III) из раствора 3 моль/л  $\text{HClO}_4$  растворами  $3 \times 10^{-4}$  моль/л соединений **I** и **IV** в дихлорэтано значения  $\lg D_{\text{Eu}}$  составляют 1.64 и 1.19 соответственно, а  $D_{\text{Eu}}(\text{I})/D_{\text{Eu}}(\text{IV}) = 2.8$ . В аналогичных условиях U(VI) и Th(IV) экстрагируются триоксидом **I** значительно менее эффективно, чем диоксидом **IV**:  $D_{\text{U}}(\text{IV})/D_{\text{U}}(\text{I}) = 130$ , а  $D_{\text{Th}}(\text{IV})/D_{\text{Th}}(\text{I}) = 8.5$ .

Сопоставление значений  $D_{\text{Ln}}$  при экстракции РЗЭ(III) триоксидом **I** из растворов  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  [19] показало, что из растворов хлорной кислоты РЗЭ(III) экстрагируются более эффективно, чем из растворов азотной кислоты. Величина “перхлоратного” эффекта, обычно выражаемая как отношение коэффициентов распределения ионов металлов при экстракции из растворов, содержащих ионы  $\text{ClO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$ , в сопоставимых условиях,  $K(\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-) = D_{\text{Ln}}(\text{ClO}_4)/D_{\text{Ln}}(\text{NO}_3)$ , снижается с ростом концентрации соответствующих кислот. Так при экстракции Eu(III) растворами триоксида **I** в дихлорэтано увеличение концентрации кислот от 0.3 до 3 моль/л сопровождается снижением величины  $K(\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-)$

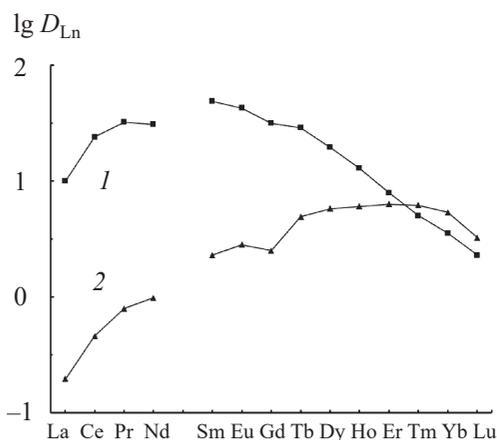


Рис. 7. Экстракция РЗЭ (III) из растворов 3 моль/л  $\text{HClO}_4$  (1) и 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  (2) растворами 0.0003 моль/л соединения **I** в дихлорэтаноле.

от 3400 до 16. При экстракции из растворов 3 моль/л  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  значения  $K(\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-)$  уменьшаются в ряду РЗЭ(III) от 51 для La(III) до 1.3 для Er(III), а Tm(III), Yb(III) и Lu(III) экстрагируются из раствора  $\text{HNO}_3$  даже несколько более эффективно, чем из раствора  $\text{HClO}_4$  (рис. 7). Поскольку стехиометрическое соотношение  $L_n : I$  увеличивается от 2 до 3 при переходе от азотнокислых сред к хлорноокислым, увеличение концентрации экстрагента в органической фазе приводит к увеличению величины “перхлоратного” эффекта в системе с триоксидом **I**. При экстракции Eu(III) и U(VI) раствором  $1 \times 10^{-4}$  моль/л соединения **I** в дихлорэтаноле из растворов 3 моль/л  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  величины  $K(\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-)$  составляют 5.5 и 8.7 соответственно. Th(IV) в этих условиях экстрагируется из раствора  $\text{HClO}_4$  менее эффективно, чем из раствора  $\text{HNO}_3$  [ $K(\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-) = 0.02$ ].

В системах с БНФОС “перхлоратный” эффект проявляется в значительно большей степени, чем в системе с триоксидом **I**: при экстракции Eu(III) растворами КМФО  $\text{Ph}_2\text{Bu}_2$  или диоксида **IV** из растворов 3 моль/л  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  величины  $K(\text{ClO}_4^-/\text{NO}_3^-)$  составляют  $3 \times 10^5$  [38] и  $>1000$  [16] соответственно. Резкое различие в экстракционном поведении триоксида **I** и БНФОС в растворах  $\text{HClO}_4$  может быть связано с более высокой устойчивостью протонированного комплекса, образуемого соединением **I**, приводящей к более заметному снижению  $D_{Eu}$  в результате соэкстракции  $\text{HClO}_4$ . Отмечалось, что изменение структуры БНФОС, приводящее к увеличению основности реагента, например, при за-

мене фенильных радикалов при атоме фосфора на алкильные или при увеличении длины алкиленового мостика между группами P(O) молекулы ДОДФ, способствует повышению экстракции  $\text{HNO}_3$  и  $\text{HClO}_4$  [9, 39], что приводит к значительному снижению величины “перхлоратного” эффекта [7, 16].

Представленные данные показали, что структура фрагмента, соединяющего фосфорильные группы в молекуле экстрагента, оказывает существенное влияние как на экстракционную способность в перхлоратных средах, так и на порядок экстрагируемости в ряду РЗЭ(III). 2,6-Бис(дифенилфосфорилметил)пиридин-*N*-оксид обладает высокой экстракционной способностью по отношению к РЗЭ(III), U(VI) и Th(IV) в перхлоратных средах. Из слабых растворов  $\text{HClO}_4$  триоксид **I** экстрагирует эти элементы значительно более эффективно, чем диоксид тетрафенилметилendifосфина. “Перхлоратный” эффект в системе с соединением **I** заметно проявляется при экстракции U(VI), Th(IV) и РЗЭ(III) только в области низкой концентрации  $\text{HClO}_4$  в водной фазе. По мере увеличения концентрации кислот величина “перхлоратного” эффекта снижается, а при концентрациях кислот выше 1 моль/л ионы Th(IV) экстрагируются соединением **I** из растворов  $\text{HClO}_4$  менее эффективно, чем из растворов  $\text{HNO}_3$ , что связано с высокой экстракционной способностью этого соединения по отношению к  $\text{HClO}_4$ .

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках Государственного задания 2019 г. ИФТТ РАН, ИПТМ РАН, ИФАВ РАН и ИФХЭ РАН при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-29-24069).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розен А.М., Волк В.И., Вахрушин А.Ю. и др. // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 3. С. 205–211.
2. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Прибылова Г.А. и др. // Радиохимия. 1999. Т. 41, № 4. С. 331–335.
3. Мастрюкова Т.А., Артюшин О.И., Одинец И.Л., Тананаев И.Г. // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, № 2. С. 86–96.

4. Мясоедова Г.В. // Рос. хим. журн. 2005. Т. 49, № 2. С. 72–75.
5. Mrochek J.E., Banks C.V. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1965. Vol. 27. P. 589–601.
6. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Большакова А.С. // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 5. С. 725–734.
7. Smirnov I.V., Babain V.A., Shadrin A.Yu. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23. P. 1–21.
8. Чмутова М.К., Юссонюа М., Литвина М.Н. и др. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 4. С. 56–61.
9. Чмутова М.К., Литвина М.Н., Нестерова Н.П. и др. // Радиохимия. 1990. Т. 32, № 5. С. 88–95.
10. Chmutova M.K., Litvina M.N., Nesterova N.P. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1992. Vol. 10, N 3. P. 439–458.
11. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Яркевич А.Н., Сафронова З.В. // Радиохимия. 2011. Т. 53, № 3. С. 225–228.
12. Tachimori S., Sasaki Y., Suzuki S. // Solvent Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20. P. 687–699.
13. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. // Solvent Extr. Ion Exch. 2008. Vol. 26, p. 77–99.
14. Аляпьев М.Ю., Бабаин В.А., Антонов Н.Г., Смирнов И.В. // ЖПХ. 2006. Т. 79, № 11. С. 1827–1835.
15. Nash K. // Sep. Sci. Technol. 1999. Vol. 34. P. 911–929.
16. Смирнов И.В. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 1. С. 40–49.
17. Bond E.M., Engelhardt U., Deere T.P. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1997. Vol. 15. P. 381–400.
18. Bond E.M., Engelhardt U., Deere T.P. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 1998. Vol. 16. P. 967–983.
19. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Калашикова И.П. и др. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 3. С. 213–216.
20. Rapko V.M., Duesler E.N., Smith P.H. et al. // Inorg. Chem. 1993. Vol. 32. P. 2164–2174.
21. Nash K.L., Lavallette C., Borkowski M. et al. // Inorg. Chem. 2002. Vol. 41. P. 5849–5858.
22. Sulakova J., Paine R.T., Chakravarty M., Nash K.L. // Sep. Sci. Technol. 2012. Vol. 47. P. 2015–2023.
23. Rosario-Amorin D., Ouizem S., Dickie D.A. et al. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. P.3063–3083.
24. Розен А.М., Николотова З.И., Карташева Н.А., Юдина К.С. // ДАН СССР. 1975. Т. 222, № 5. С. 1151–1154.
25. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // ЖНХ. 1998. Т. 43, № 2. С. 332–338.
26. Чаузов В.А., Студнев Ю.Н., Износткова М.Г., Фокин А.В. // ЖОХ. 1987. Т. 57, № 1. С. 54–58.
27. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. и др. // ЖНХ. 2015. Т. 60, № 8. С. 1117–1123.
28. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Цветков Е.Н. // ЖНХ. 1995. Т. 40, № 11. С. 1926–1930.
29. Nash K.L. // Radiochim. Acta. 1991. Vol. 54. P. 171–179.
30. Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. М.: Мир. 1979. 752 с.
31. Matveev P.I., Borisova N.E., Andreadi N.G. et al. // Dalton Trans. 2019. Vol. 48. P. 2554–2559.
32. Литвина М.Н., Чмутова М.К., Мясоедов Б.Ф., Кабачник М.И. // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 6. С. 525–530.
33. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // Радиохимия. 2001. Т. 43, № 1. С. 66–71.
34. Horwitz E.P., Martin K.A., Diamond H., Kaplan L. // Solvent Extr. Ion Exch. 1986. Vol. 4, N 3. P. 449–494.
35. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2009. Vol. 27, N 4. P. 551–578.
36. Стоянов Е.С., Воробьева Т.П., Смирнов И.В. // ЖСХ. Т. 44, № 3. С. 414–424.
37. Торгов В.Г., Николаева И.В., Дроздова М.К. // ЖНХ. 1999. Т. 44, № 6. С. 1043–1049.
38. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е., Баулин Д.В. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 2. С. 117–121.
39. Розен А.М., Беркман З.А., Бертина Л.Э. и др. // Радиохимия. 1976. Т. 18, № 4. С. 493–501.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ $\text{Eu(III)}$ ИЗ РАЗЛИЧНЫХ СРЕД НА ТОДГА-СОДЕРЖАЮЩЕМ СОРБЕНТЕ AXIONIT MND40T

© 2021 г. В. В. Милютин\*, Н. А. Некрасова, А. А. Бессонов

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

\*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Получена 19.08.2019, после доработки 24.12.2019, принята к публикации 27.12.2019

Определены зависимости статической емкости (СЕ) сорбента марки AXIONIT MND40T на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) по  $\text{Eu(III)}$  от концентрации  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$ . Показано, что значения СЕ увеличиваются при повышении концентрации кислоты. В диапазоне концентраций 2–4 моль/дм<sup>3</sup> в азотнокислых, солянокислых и хлорнокислых растворах СЕ сорбента AXIONIT MND40T по европию примерно одинакова, в сернокислых средах емкость сорбента значительно ниже. В результате обработки изотерм сорбции европия сорбентом AXIONIT MND40T получены значения максимальной емкости и констант адсорбции ( $K_{ад}$ ) в разных средах. На основании данных ИК спектроскопии предложен механизм извлечения европия из азотнокислых сред сорбентом AXIONIT MND40T.

**Ключевые слова:** сорбция, ТВЭКСы, тетраоктилдигликольамид, РЗЭ

**DOI:** 10.31857/S0033831121010068

## ВВЕДЕНИЕ

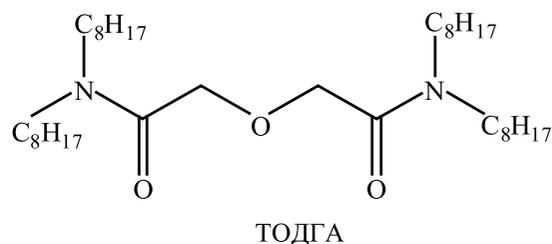
В предыдущей работе [1] нами были изучены сорбционные характеристики различных сорбентов на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА, TODGA) по отношению к ионам  $\text{Eu(III)}$ ,  $\text{Th(IV)}$  и  $\text{U(VI)}$  в азотнокислых растворах. Установлено, что статическая емкость сорбентов увеличивается с ростом содержания ТОДГА в сорбенте и с ростом концентрации азотной кислоты в исходном растворе. Была показана стабильность сорбционных характеристик исследованных сорбентов при их использовании в режиме повторяющихся циклов сорбция–десорбция. Определено, что сорбенты (ТВЭКСы), полученные путем совместной сополимеризации мономеров и экстрагента, обладают лучшими сорбционными и кинетическими характеристиками по сравнению с сорбентами, полученными методом импрегнирования готовой полимерной матрицы.

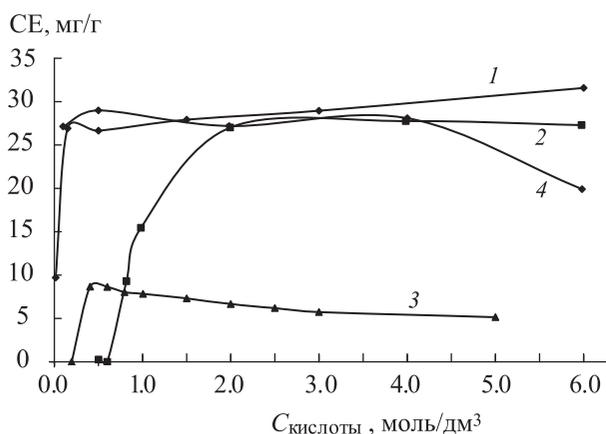
В работе [2] была изучена химическая и радиационная стойкость импрегнатов и ТВЭКСов на основе ТОДГА российского производства. В настоящей работе были исследованы сорбционные ха-

рактеристики ТОДГА-содержащего ТВЭКСа марки AXIONIT MND40T производства российской компании «Аксион РДМ» при сорбции  $\text{Eu(III)}$  из различных сред, а также предложен механизм сорбции  $\text{Eu(III)}$  на основании ИК спектров полученных образцов сорбентов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбент AXION MND40T представляет собой экстрагент  $N,N,N',N'$ -тетра-*n*-октиламид дигликолевой кислоты (ТОДГА, см. ниже), в полимерную матрицу сополимера стирола с дивинилбензолом. Размер гранул 0.315–0.8 мм. Содержание экстрагента – 40 мас% (0.76 ммоль/г).





**Рис. 1.** Зависимость статической емкости (СЕ) сорбента AXIONIT MND40T по европию от концентрации кислоты: 1 – HNO<sub>3</sub>, 2 – HCl, 3 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 – HClO<sub>4</sub> (C<sub>Eu</sub> = 0.3 г/дм<sup>3</sup>).

Сорбционные характеристики сорбента определяли на примере сорбции макроколичеств ионов Eu<sup>3+</sup>.

При проведении экспериментов в статических условиях навеску воздушно-сухого сорбента (0.05–0.100 г) перемешивали с аликвотой раствора (20 см<sup>3</sup>) в герметичной пластиковой емкости в течение 48 ч. Затем сорбент отделяли от раствора путем фильтрования через бумажный фильтр «синяя лента». В полученном фильтрате определяли концентрацию ионов европия. По результатам анализов рассчитывали значения статической емкости (СЕ) по формуле (1):

$$CE = (C_0 - C_p) \times \frac{V_p}{m_c}, \quad (1)$$

где C<sub>0</sub> и C<sub>p</sub> – концентрации иона в исходном растворе и в фильтрате соответственно, мг/см<sup>3</sup>; V<sub>p</sub> – объем жидкой фазы, см<sup>3</sup>; m<sub>c</sub> – масса сорбента, г.

Изотермы сорбции были получены в статическом режиме и обработаны по уравнению Ленгмюра (2):

$$E = \frac{K_{ад} \cdot E_0 \cdot C_p}{1 + K_{ад} \cdot E_0 \cdot C_p}, \quad (2)$$

где E – статическая обменная емкость сорбента, мг/г; E<sub>0</sub> – максимальная емкость сорбента, мг/г; C<sub>p</sub> – равновесная концентрация компонента в растворе, г/дм<sup>3</sup>; K<sub>ад</sub> – константа адсорбции, дм<sup>3</sup>/г.

Концентрацию ионов Eu<sup>3+</sup> в растворах определяли объемным комплексонометрическим методом [3].

Образцы сорбентов для измерения ИК спектров готовили по следующей методике. Навеску сорбента массой 1.0 г помещали в емкость, заливали 200 см<sup>3</sup> раствора, содержащего 0.3 г/дм<sup>3</sup> Eu(III) и 3.0 моль/дм<sup>3</sup> кислоты (HNO<sub>3</sub>, HCl, HClO<sub>4</sub> или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Перемешивали в течение 2–3 сут, после чего фильтровали на бумажном фильтре, сорбент отмывали от раствора минимальным количеством дистиллированной воды и высушивали. Для сравнения в аналогичных условиях обрабатывали сорбент растворами кислот (без металла).

ИК спектры образцов сорбента измеряли при комнатной температуре на спектрометре Spesord M80 в диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Для ИК спектров образцы получали путем приготовления гомогенной смеси плавленого NaCl с навеской ~1 мас% изучаемого сорбента и последующим прессованием.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости статической емкости (СЕ) сорбента AXIONIT MND40T по европию от концентрации азотной, соляной, серной и хлорной кислот. Результаты экспериментов показывают, что в случае азотнокислых растворов максимальная емкость сорбента AXIONIT MND40T по европию наблюдается при концентрации азотнокислых растворов выше 0.15, солянокислых – выше 2.0, хлорнокислых – от 0.15 до 4.0 моль/дм<sup>3</sup>. В сернокислых средах емкость по европию максимальна при концентрациях кислоты более 0.4 моль/дм<sup>3</sup>, однако величина емкости в 2.5–3 раза меньше значений емкости в среде азотной, хлорной и соляной кислот.

**Таблица 1.** Сорбционные характеристики сорбента AXIONIT MND40T по европию при сорбции из различных сред

Параметр	HNO <sub>3</sub>	HCl	HClO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
E <sub>max</sub> , мг/г	27	19	21	7.4
K <sub>ад</sub> , дм <sup>3</sup> /г	470	570	530	7400

Высокие значения емкости при извлечении европия из хлорной кислоты можно объяснить так называемым, перхлоратным эффектом, наблюдаемым при экстракции бидентатными нейтральными соединениями [4, 5].

На рис. 2 представлены изотермы сорбции европия на сорбенте AXIONIT MND 40T из растворов азотной, серной и соляной кислот (концентрация кислоты в исходном растворе 3 моль/дм<sup>3</sup>). В результате обработки изотерм сорбции по уравнению Ленгмюра (2) были определены максимальная емкость сорбента по европию в данных условиях ( $E_{\max}$ , мг/г) и константа адсорбции ( $K_{ад}$ ), которые приведены в табл. 1

Для объяснения механизма удержания европия сорбентом AXIONIT MND40T были получены ИК спектры образцов сорбента, обработанных кислотами (HNO<sub>3</sub>, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HClO<sub>4</sub>), а также образцов, насыщенных европием из этих кислот (рис. 3–6 соответственно).

Предполагаемыми донорными центрами в молекуле ТОДГА могут быть как атомы азота, так и атомы кислорода. Однако отсутствие изменений на ИК спектрах образцов, обработанных кислотой и насыщенных европием, в области 1650–1620 или 1570–1515 см<sup>-1</sup> указывает, что атомы азота не принимают участия в координации с европием. *N,N,N',N'*-Тетра-*n*-октилдигликольамид имеет в своем составе два карбоксамидных атома кислорода и один эфирный, т.е. центрами комплексообразования являются только «жесткие» доноры. Атомы кислорода карбоксамидных групп образуют прочные комплексы с металлами, а присутствие в его составе эфирного кислорода между двумя амидными группами повышает извлечение РЗЭ и низших актинидов вследствие активной тридентантной координации. Свидетельством этого является появление полосы при 668 см<sup>-1</sup> в спектрах образцов после насыщения европием, которую можно отнести к валентным симметричным колебаниям металл–кислород.

Из экстракционной практики известно, что диамиды дигликолевой кислоты экстрагируют металлы из азотнокислых сред по сольватному механизму [6]:



где  $Me^{n+}$  – ион металла, ТОДГА – дигликольамид.

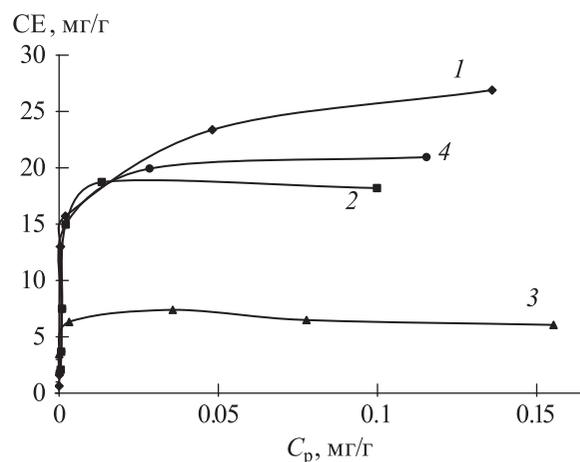
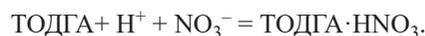


Рис. 2. Изотермы сорбции европия на сорбенте AXIONIT MND40T из растворов кислот: 1 – HNO<sub>3</sub>, 2 – HCl, 3 – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 4 – HClO<sub>4</sub> (концентрация кислоты 3 моль/дм<sup>3</sup>).

Из уравнения реакции видно, что с увеличением концентрации азотной кислоты увеличивается концентрация нитрат-ионов, которые образуют комплексы с металлами, тем самым происходит более полное извлечение целевого компонента дигликольамидом.

С другой стороны, увеличение концентрации азотной кислоты может снизить наличие свободного ТОДГА в связи с формированием комплекса ТОДГА·HNO<sub>3</sub>.



При этом могут образовываться различные аддукты: (ТОДГА)<sub>2</sub>·HNO<sub>3</sub>, ТОДГА·HNO<sub>3</sub>, ТОДГА·(HNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ТОДГА·(HNO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> для азотной кислоты и (ТОДГА)<sub>2</sub>·HClO<sub>4</sub> и ТОДГА·HClO<sub>4</sub> – для хлорной

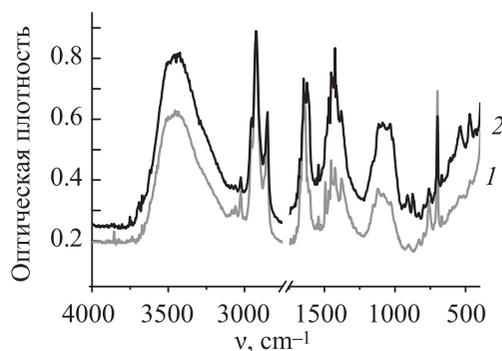


Рис. 3. ИК спектры образцов сорбента, обработанных HNO<sub>3</sub> (1) без Eu и (2) насыщенных Eu.

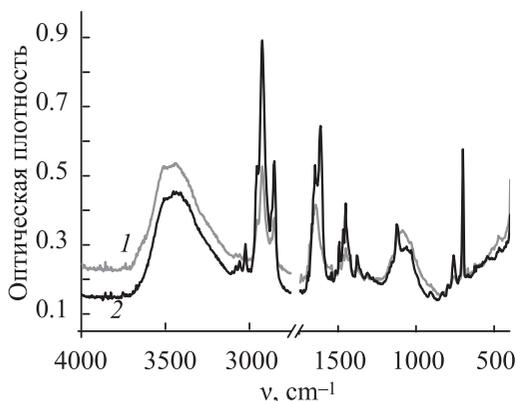


Рис. 4. ИК спектры образцов сорбента, обработанных HCl (1) без Eu и (2) насыщенных Eu.

[7]. В работе [8] методом сдвига равновесия был определен состав экстрагируемых комплексов для трехвалентных элементов при экстракции из азотнокислых сред –  $M(\text{TODGA})_3(\text{NO}_3)_n$ , мольное соотношение TODGA/M = 3.

При сорбции европия на сорбенте AXIONIT MND40T из азотнокислых сред максимальная емкость сорбента составляет 27 мг/г (0.18 ммоль/г), что соответствует мольному соотношению TODGA/Eu в фазе сорбента ~4. Данное соотношение свидетельствует о том, что часть молекул ТОДГА (~1/3) недоступна для координации с европием, по-видимому, вследствие стерических затруднений в матрице сорбента. ИК спектры образцов сорбента AXIONIT MND40T, обработанных азотной кислотой (рис. 3), указывают на координацию молекул  $\text{HNO}_3$  с ТОДГА – появляются полосы валентных колебаний группы  $\text{NO}_3^-$  (1410–1340  $\text{cm}^{-1}$ ) и деформационных колебаний группы O–N–O (860–800  $\text{cm}^{-1}$ ).

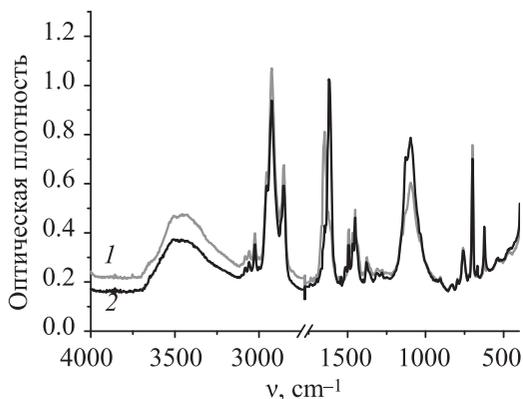
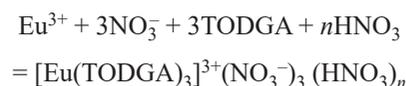


Рис. 5. ИК спектры образцов сорбента обработанных  $\text{HClO}_4$  (1) без Eu и (2) насыщенных Eu.

Что касается изменений, происходящих с молекулой ТОДГА, то очевидно, что происходит комплексобразование по группе C=O, о чем свидетельствует смещение «амидной» полосы с 1650  $\text{cm}^{-1}$  на 20–15  $\text{cm}^{-1}$ . При этом валентные колебания эфирной группы C–O–C в областях 1120 и 1030  $\text{cm}^{-1}$  меняют свою интенсивность [9–13]. В образцах сорбента, насыщенных европием, появляется пик, характерный для связи Eu–O (550  $\text{cm}^{-1}$ ).

На основании полученных результатов предполагаемый механизм извлечения европия из азотнокислых сред на сорбенте AXIONIT MND40T можно описать следующим уравнением:



В ИК спектрах образцов сорбента AXIONIT MND40T, обработанных соляной, серной и хлорной кислотами (рис. 4–6), также появляются полосы, соответствующие анионам кислот: Cl (2886  $\text{cm}^{-1}$ ), S=O (1150 и 613  $\text{cm}^{-1}$ );  $\text{ClO}_4^-$  (1096 и 630  $\text{cm}^{-1}$ ), что подтверждает координацию молекул соответствующих кислот с ТОДГА. Аналогично азотнокислым средам, в образцах сорбента, насыщенных европием из вышеперечисленных сред, появляется пик Eu–O (550  $\text{cm}^{-1}$ ). Все это может свидетельствовать о том, что механизм извлечения европия из солянокислых, хлорнокислых и сернокислых сред сорбентом AXIONIT MND40T аналогичен азотнокислым средам. Очевидно, что механизм извлечения европия на ТОДГА-содержащем сорбенте AXIONIT MND40T из различных сред

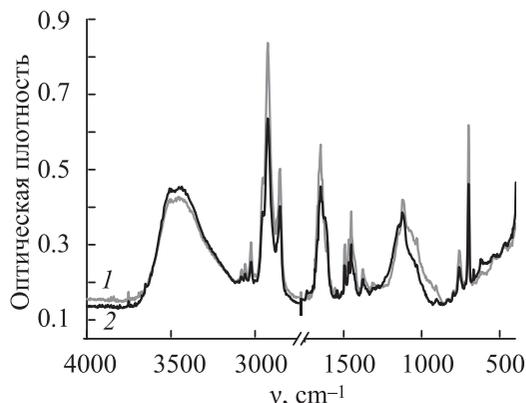


Рис. 6. ИК спектры образцов сорбента, обработанных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1) без Eu и (2) насыщенных Eu.

носит сложный характер и требует дальнейшего изучения.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены зависимости статической емкости (СЕ) сорбента AXIONIT MND40T на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) по европию от концентрации  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HClO}_4$ . Показано, что значения СЕ увеличиваются при повышении концентрации кислоты. В диапазоне концентраций 2–4 моль/дм<sup>3</sup> в азотнокислых, солянокислых и хлорнокислых растворах СЕ сорбента AXIONIT MND 40T по европию примерно одинакова и составляет 25–30 мг/г. В сернокислых средах емкость сорбента значительно ниже (5–7 мг/г). При обработке изотерм сорбции европия сорбентом AXIONIT MND40T по уравнению Ленгмюра рассчитаны значения максимальной емкости и констант адсорбции ( $K_{\text{ад}}$ ) в азотнокислых, солянокислых и сернокислых средах. На основании данных ИК спектроскопии предположен механизм извлечения европия из азотнокислых сред сорбентом AXIONIT MND40T.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милютин В.В., Гелис В.М., Некрасова Н.А., Фирсова Л.А., Харитонов О.В., Баулин В.Е. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 5. С. 438–441.
2. Милютин В.В., Хесина З.Б., Лактюшина А.А., Бурыяк А.К., Некрасова Н.А., Кононенко О.А., Павлов Ю.С. // Радиохимия. 2016, Т. 58, № 1. С. 55–58.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
4. Chmutova M.K., Litvina M.N., Nesterova N.P., Myasoedov B.F., Kabachnik M.I. // Solvent Extr. Ion Exch. 1992. Vol. 10, N 3. P. 439–458.
5. Смирнов И.В. // Радиохимия. 2007. Т. 49, № 1. С. 40–49.
6. Chen J., Wang S., Wang X. // Proc. Int. Conf. Global'2003. New Orleans, LA, Sept. 16–20, 2003. Vol. 2. P. 1915–1919.
7. Nigond L., Musikas C., Cuillardier C. // Solvent Extr. Ion Exch. 1994. Vol. 12, N 2. P. 297–323.
8. Zhu Z.-X., Sasaki Y., Suzuki H., Suzuki S., Kimura T. // Anal. Chim. Acta. 2004. Vol. 527. P. 163–168.
9. Смит А. Прикладная ИК спектроскопия: Пер. с англ. М.: Мир, 1982. 328 с.
10. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1977. 591 с.
11. Наканиси К., Инфракрасные спектры и строение органических соединений. Практическое руководство: Пер. с англ. М.: Мир, 1965. 218 с.
12. Накамото К. ИК спектры и КР неорганических и координационных соединений: Пер. с англ. М.: Мир, 1991. 536 с.
13. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. М.: Мир, 1967. 279 с.

# МЕХАНИЗМЫ СОРБЦИИ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫМ ФЕРРОЦИАНИДАМИ КЛИНОПТИЛОЛИТОМ В УСЛОВИЯХ ИХ ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ В РАСТВОРАХ

© 2021 г. А. В. Воронина\*, П. А. Орлов

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, д. 19  
\*e-mail: av.voronina@mail.ru

Получена 16.07.2019, после доработки 28.08.2019, принята к публикации 04.09.2019

Исследованы кинетика сорбции цезия и стронция природным клиноптилолитом и ферроцианидными сорбентами на его основе НКФ-Кл и НКФ-Кл (Са-форма) из растворов различного состава с концентрацией сорбата 100 мг/л, текстура поверхности и пористость образцов сорбента до и после сорбции цезия и стронция. Показано, что процесс сорбции является трехстадийным и лимитируется протеканием гетерогенной ионообменной реакции (ГИОР) на ферроцианидной фазе, расположенной на внешней поверхности и в макропорах клиноптилолита, внутренней диффузией цезия и стронция в глубь гранулы сорбента и осаждением ферроцианидных фаз сложного состава в мелких мезопорах и микропорах сорбентов. ГИОР и осаждение протекают с участием компонентов раствора (натрия, кальция и железа). Сорбция цезия и стронция сопровождается значительным изменением текстуры и пористости сорбентов.

**Ключевые слова:** алюмосиликаты, клиноптилолит, ферроцианиды, сорбция, цезий, стронций, кинетика, механизм сорбции.

**DOI:** 10.31857/S003383112101007X

Понимание механизмов сорбции имеет очень важное практическое значение для определения областей применения сорбентов, выбора технологических параметров процессов сорбции. Особое значение механизмы сорбции приобретают при извлечении сорбата из растворов сложного солевого состава, таких как природные воды различной минерализации (слабоминерализованные, подземные и морские воды), почвенные растворы, жидкие радиоактивные отходы. Для очистки таких растворов от радионуклидов цезия и стронция используют природные алюмосиликаты и модифицированные сорбенты на их основе [1–5].

Механизмы сорбции радионуклидов цезия и стронция природными алюмосиликатами, в том числе клиноптилолитами, достаточно хорошо изучены. Кинетика ионного обмена на клиноптилолитах является двухстадийной и описывается в рамках внутридиффузионной [6, 7] или смешанно-диффу-

зионной [8] моделей сорбции. Особенности кинетики сорбции определяются концентрацией и природой ионов, особенностями порового пространства и кристаллической структуры. Так, для разбавленных растворов характерны линейные изотермы сорбции, поглощение цезия и стронция происходит в смешанно-диффузионном режиме. В условиях их более высоких концентраций в растворе, когда поверхностных центров недостаточно для сорбции ионов, кинетика описывается как внутридиффузионная. При внутридиффузионной кинетике выделяют две стадии сорбции: первую стадию связывают с диффузией в макропоры цеолитов, вторую стадию описывают как внутрикристаллическую диффузию [8–10].

Режим сорбции зависит от пористости сорбента. Если диаметр ионов (молекул) при сорбции сопоставим с диаметром пор сорбента, то будет иметь место физическое взаимодействие сорбируемых

ионов со стенками пор. Такие эффекты показаны при диффузии в микропорах цеолитов [11]. Коэффициенты диффузии в этом случае будут сильно зависеть от взаимодействия между поверхностными атомами и диффундирующими молекулами, формы диффундирующих молекул, а также структурных характеристик сорбентов: диаметра пор, формы пор, связи поровых каналов друг с другом, особенностями структуры стенок пор. Вследствие этого коэффициенты внутренней диффузии могут изменяться в широких диапазонах от  $10^{-8}$  до  $10^{-20}$  м<sup>2</sup>/с [12]. Коэффициент диффузии ионов в порах цеолитов снижается и может сильно зависеть от температуры [13]. Тепловые эффекты могут возрастать при увеличении концентрации сорбата для сорбентов с развитой поверхностью.

Вопросы остаются в отношении механизмов сорбции радионуклидов модифицированными образцами клиноптилолитов. При поверхностном модифицировании алюмосиликатов (глауконита, клиноптилолита) ферроцианидами получают полифункциональные сорбенты, обладающие разными типами сорбционных центров с достаточно сильно отличающейся специфичностью и высокой сорбционной емкостью [14]. Для таких сорбентов характерны изотермы сорбции ступенчатого вида, имеющие плато различной протяженности [14, 15]. Механизмы сорбции радионуклидов в условиях различных концентраций в растворе могут отличаться вследствие работы разных сорбционных центров. При сорбции цезия модифицированным ферроцианидом никеля-калия клиноптилолитом в области концентраций цезия  $10^{-3}$ –1 мг/л реализуется внутридиффузионный режим сорбции с вкладом в лимитирование на первой стадии сорбции химической реакции [16–18]. В природных водах радионуклиды цезия и стронция могут образовывать псевдорadioколлоиды, что может оказывать влияние на кинетику сорбции [19]. В работах [14, 18] сделано предположение, что для поверхностно-модифицированного ферроцианидами клиноптилолита поглощение цезия при концентрациях в растворе более 50 мг/л происходит за счет осаждения в поровом пространстве сорбента смешанных фаз ферроцианидов. Интерес представляет исследование механизмов сорбции цезия и стронция модифицированными алюмосиликатами в области высоких концентраций в растворе (более 50 мг/л).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Механизмы сорбции цезия и стронция исследовали для природного клиноптилолита (Кл) Шивертуйского месторождения (Чита, Россия) и поверхностно-модифицированных образцов, полученных на его основе: смешанного ферроцианида никеля-калия (НКФ-Кл) и его кальциевой форма (НКФ-Кл (Са-форма)). Гранулометрический состав сорбентов 0.2–0.4 мм.

При сорбции цезия и стронция удельное содержание сорбента в растворе составляло 50 мг/100 мл. Концентрацию цезия и стронция задавали растворами CsCl и SrCl<sub>2</sub>, в качестве радиоактивных индикаторов использовали <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr. Химический состав водопроводной воды определяли масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой. Для выявления влияния компонентов растворов (натрия, кальция, железа) на сорбцию <sup>137</sup>Cs кинетические зависимости получали из водопроводной воды (pH 7.4±0.1), 0.01 М раствора NaCl (pH 6.8±0.1), раствора 0.01 М NaCl + 0.1 М CaCl<sub>2</sub> (pH 5.1±0.1), 0.01 М NaCl + 5×10<sup>-5</sup> М Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (pH 4.8±0.1). Растворы перемешивали мешалкой Heidolph Schwabach RZR-2021 (Германия) со скоростью 180 об/мин.

Удельная активность растворов по <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr составляла 1×10<sup>4</sup> Бк/л. Радиометрирование проб проводили на полупроводниковом альфа-бета-радиометре УМФ-2000. По экспериментальным результатам строили зависимость в координатах  $-\ln(1-F)-t$ . Степень достижения сорбционного равновесия рассчитывали по формуле

$$F = S_t/S_{\infty} \quad (1)$$

где  $S_t$  – степень извлечения цезия в текущий момент времени,  $S_{\infty}$  – равновесная степень извлечения цезия.

Для исследования возможного преобразования сорбентов в результате сорбции цезия и стронция готовили образцы сорбентов, насыщенные из растворов CsCl или SrCl<sub>2</sub> с концентрацией 0.01 и 100 мг/л на основе водопроводной воды. Сорбцию цезия и стронция проводили в статических условиях в течение 1 недели, после чего сорбенты высушивали при комнатной температуре на воздухе. Образцы, насыщенные из растворов с концентрацией цезия или стронция 0.01 мг/л, обозначали Кл (0.01 мг/л), НКФ-Кл (0.01 мг/л), НКФ-Кл (Са-фор-

**Таблица 1.** Кажущиеся константы скорости сорбции ( $\gamma$ ) цезия и стронция из водопроводной воды с концентрацией цезия (стронция) 100 мг/л, мин<sup>-1</sup>

Сорбент	Радионуклид	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3
НКФ-Кл	Цезий	0.065±0.007	-0.003±0.005	0.042
НКФ-Кл (Са-форма)	Цезий	0.056±0.005	0.007±0.004	0.040
Кл	Цезий	0.030±0.011	-0.003±0.009	–
НКФ-Кл	Стронций	0.04±0.03	0.003±0.004	0.038
Кл	Стронций	0.08±0.02	-0.002±0.002	–

ма, 0.01 мг/л). Образцы, насыщенные из растворов с концентрацией цезия или стронция 100 мг/л, обозначали Кл (100 мг/л), НКФ-Кл (100 мг/л), НКФ-Кл (Са-форма, 100 мг/л). Изменение удельной поверхности и поровой структуры сорбентов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на высокоскоростном анализаторе площади поверхности и размеров пор Nova 1200e. Температура дегазации образцов составляла 100°C, время дегазации 2 ч, масса сорбента НКФ-Кл составляла 200±5, Кл – 300±5 мг. Для клиноптилолита большие массы использовали вследствие более низкой удельной поверхности, чем для модифицированных образцов. Удельную поверхность сорбентов рассчитывали по многоточечным изотермам БЭТ, распределение пор сорбентов по размерам, диаметр и объем пор определяли методом ВЖН, объем микропор – методом Хилла.

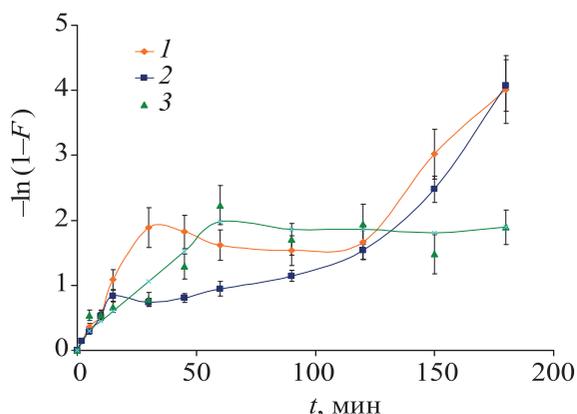
Электронные снимки получали на сканирующем электронном микроскопе SIGMA VP. Снимки обра-

батывали с определением размера частиц, формирующих внешнюю поверхность. За размер частицы принимали наибольший размер ее проекции. По снимкам строили распределение частиц поверхности сорбентов по размерам.

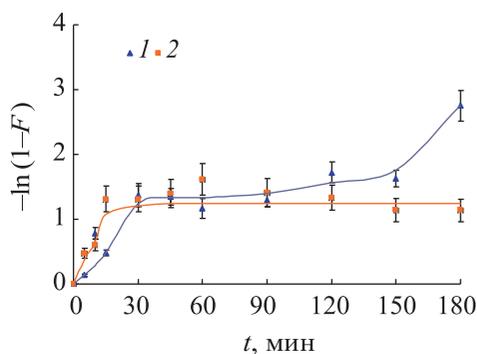
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Химический состав водопроводной воды следующий (мг/л): К 0.9, Na 4.9, Са 25.0, Mg 7.7, Fe 0.2, Si 1.4, Sr 0.1, Cs  $7.2 \times 10^{-6}$ ; pH 7.4±0.1.

**Кинетика сорбции цезия и стронция из водопроводной воды.** На рис. 1 и 2 представлены кинетические зависимости сорбции цезия и стронция природным клиноптилолитом и образцами ферроцианидных сорбентов НКФ-Кл и НКФ-Кл (Са-форма) из водопроводной воды. Кинетические зависимости в координатах  $-\ln(1-F)-t$  разбивали на участки, которые обрабатывали методом наименьших квадратов. По результатам



**Рис. 1.** Кинетические зависимости сорбции цезия из водопроводной воды сорбентами НКФ-Кл (1), НКФ-Кл (Са-форма) (2) и Кл (3) при концентрации цезия в растворе 100 мг/л, скорость перемешивания 180 об/мин.



**Рис. 2.** Кинетические зависимости сорбции стронция из водопроводной воды при концентрации стронция в растворе 100 мг/л, скорость перемешивания 180 об/мин: 1 – НКФ-Кл, 2 – Кл.

**Таблица 2.** Кажущиеся константы скорости сорбции цезия сорбентом НКФ-Кл из растворов различного состава, мин<sup>-1</sup>

Тип раствора	Стадия 1	Стадия 2	Стадия 3
0.01 М NaCl	0.046±0.007	0.003±0.005	0.015±0.006
0.1 М CaCl <sub>2</sub> + 0.01 М NaCl	0.054±0.011	-0.003±0.008	0.037
Водопроводная вода	0.065±0.007	-0.003±0.005	0.042±0.007
0.01 М NaCl + 5×10 <sup>-5</sup> М Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0.089±0.030	0.004±0.009	0.032±0.004

математической обработки прямолинейных участков рассчитывали кажущуюся константу скорости сорбции с погрешностью при доверительной вероятности 0.95. Результаты математической обработки кинетических кривых приведены в табл. 1.

Для модифицированных образцов клиноптилолита НКФ-Кл и НКФ-Кл (Са-форма) сорбция цезия протекает в три стадии. Длительность первой стадии составляет 15–30 мин. На второй стадии в интервале времени до 120 мин процесс входит в стадию стационарности (скорость сорбции уменьшается примерно в 10 раз и практически не изменяется во времени) с последующим резким ростом степени сорбции цезия на третьей стадии. Ранее нами было показано, что длительность первой стадии зависит от концентрации цезия в растворе и увеличение концентрации цезия в растворе до 300 мг/л приводит к сокращению длительности этой стадии до 5 мин [18]. Влияние скорости перемешивания на константу скорости сорбции на 1-й и 2-й стадии отсутствует [18].

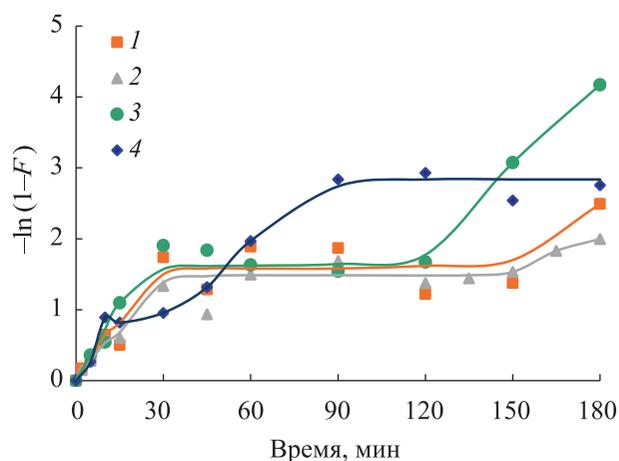
Сорбция цезия природным клиноптилолитом протекает в две стадии. Кажущиеся константы скорости сорбции на 1-й стадии для Кл и модифицированных образцов НКФ-Кл и НКФ-Кл (Са-форма) отличаются в ~2 раза ( $\gamma_1 = 0.065 \pm 0.007$ ,  $0.056 \pm 0.005$  и  $0.030 \pm 0.011$  соответственно). Очевидно, что при сорбции цезия из растворов с концентрацией 100 мг/л для природных и модифицированных образцов клиноптилолита наблюдается различие в механизмах сорбции цезия.

При сорбции стронция сорбентом НКФ-Кл кинетические зависимости также указывают на трехстадийность процесса и отличаются от зависимостей для Кл. На начальной стадии скорости сорбции стронция сорбентами Кл и НКФ-Кл сопоставимы в пределах погрешности определения. Кажущаяся

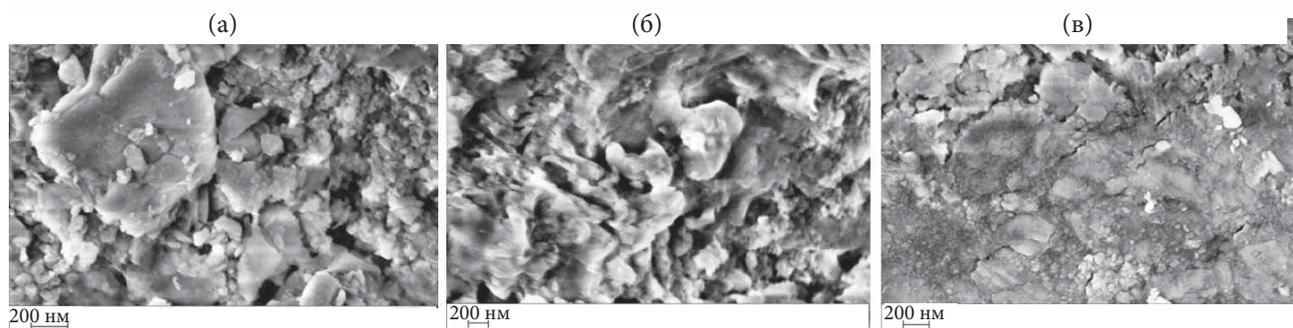
константа скорости сорбции стронция НКФ-Кл из водопроводной воды на третьей стадии сопоставима с константами сорбции цезия на этой стадии из водопроводной воды. Для сорбента Кл 3-я стадия сорбции стронция отсутствует.

**Влияния состава раствора на кинетику сорбции.** Кинетические зависимости сорбции цезия из растворов различного состава сорбентом НКФ-Кл представлены на рис. 3. В табл. 2 приведены кажущиеся константы скорости сорбции цезия. При сорбции из раствора 0.1 М CaCl<sub>2</sub> + 0.01 М NaCl малое количество экспериментальных точек на 3-й стадии кинетической кривой не позволяет определить погрешность константы скорости сорбции.

Установлено, что для всех типов рассматриваемых растворов (водопроводная вода, раствор 0.01 М NaCl + 0.1 М CaCl<sub>2</sub> и раствор 0.01 М NaCl) сорбция цезия протекает в три стадии. Выявлено влияние состава раствора на константу скорости сорбции цезия сорбентом НКФ-Кл на первой и тре-

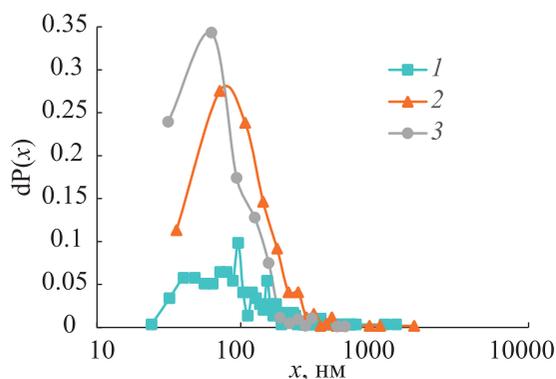


**Рис. 3.** Кинетические кривые сорбции цезия сорбентом НКФ-Кл из растворов разного состава: 1 – 0.1 М CaCl<sub>2</sub> + 0.01 М NaCl, 2 – 0.01 М NaCl, 3 – водопроводная вода, 4 – 0.01 М NaCl + 5 × 10<sup>-5</sup> М Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Скорость перемешивания 180 об/мин, концентрация цезия 100 мг/л.



**Рис. 4.** Текстура поверхности образцов сорбента НКФ-Кл (Са-форма): исходный образец (а), насыщенный цезием из раствора с концентрацией 0.01 (б) и 100 мг/л (в).

твѐй стадии (рис. 3). Длительность 1-й стадии сорбции для всех растворов (кроме раствора, содержащего  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) одинакова и составляет 30 мин. Константы скорости сорбции на первой стадии в растворах разного состава отличаются и составляют для водопроводной воды, раствора 0.1 М  $\text{CaCl}_2 + 0.01$  М  $\text{NaCl}$  и 0.01 М  $\text{NaCl}$  соответственно,  $\text{мин}^{-1}$ :  $0.065 \pm 0.007$ ,  $0.054 \pm 0.011$  и  $0.046 \pm 0.007$ . Длительность второй и третьей стадии различаются. Очевидно, что компоненты раствора (натрий, кальций и железо) принимают участие в процессе сорбции. Введение кальция в раствор приводит к увеличению константы скорости сорбции цезия на 1-й и 3-й стадии. Введение железа(III) в раствор увеличивает константу скорости сорбции на 1-й и 3-й стадии, а также существенно сокращает длительность 2-й стадии. Наибольший синергический эффект кальция и железа наблюдается при сорбции из водопроводной воды. Константа скорости сорбции цезия на третьей стадии составляет  $0.042 \pm 0.007 \text{ мин}^{-1}$ .



**Рис. 5.** Распределение частиц внешней поверхности сорбента НКФ-Кл (Са-форма): исходный образец (1), насыщенный цезием из раствора с концентрацией 0.01 (2) и 100 мг/л (3).

Таким образом, кальций не подавляет сорбцию цезия как конкурирующий катион, а оказывает положительное влияние, ускоряя процесс сорбции. Более высокая концентрация железа, чем в водопроводной воде, ускоряет первую стадию сорбции, сокращает длительность второй стадии, ускоряет 3-ю стадию. Стимулирующее влияние кальция и железа может проявляться только в случае формирования с их участием в процессе сорбции новых фаз, обладающих меньшей растворимостью, чем фаза смешанного ферроцианида никеля-калия. В случае формирования новых ферроцианидных фаз должна изменяться текстура поверхности и пористость сорбентов.

**Текстура сорбентов.** На рис. 4 приведены электронные снимки образцов сорбентов НКФ-Кл (Са-форма) после сорбции цезия из растворов с различной концентрацией. СЭМ показывают, что при сорбции цезия происходит изменение текстуры поверхности. На рис. 5 представлены распределения частиц сорбента НКФ-Кл (Са-форма) до и после сорбции цезия из растворов с различной концентрацией цезия по размеру.

Для ненасыщенного образца наблюдается полимодальное распределение частиц внешней поверхности с модами 40–48, 72–96 и 152 нм. Частицы имеют неправильную форму. Максимальный размер частиц, формирующих поверхность, достигает 1200 нм. При сорбции цезия происходит изменение текстуры поверхности. При концентрации цезия в растворе 0.01 мг/л происходит укрупнение мелких частиц с ростом доли частиц размером 40–320 нм. Распределение частиц становится мономодальным с модой 72 нм. При этом максимальный размер частиц составил 1600 нм. Так как преимущественно

Таблица 3. Параметры пористой структуры сорбентов

Сорбент	Метод ВЖН ( по десорбции азота)			Метод БЭТ	Метод V-T		
	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Диаметр пор, нм		Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	Площадь микропор, м <sup>2</sup> /г
Кл	31.8±1.6	0.082±0.008	3.7±0.4	21±1	(2.0±0.2)×10 <sup>-3</sup>	4.4±0.2	16.1±0.8
Кл (0.01 мг/л)	33.1±1.7	0.079±0.008	3.7±0.4	23±1	(3.0±0.3)×10 <sup>-3</sup>	5.9±0.3	16.8±0.8
Кл (100 мг/л)	30.6±1.5	0.071±0.007	3.7±0.4	22±1	(4.0±0.4) 10 <sup>-3</sup>	7.1±0.4	14.8±0.8
НКФ-Кл	26.9±1.3	0.059±0.006	4.0±0.4	56±2	(1.9±0.2)×10 <sup>-2</sup>	37.2±1.9	19.0±0.9
НКФ-Кл (0.01 мг/л)	50.7±2.5	0.115±0.012	3.7±0.4	66±3	(1.4±0.1)×10 <sup>-2</sup>	27.3±1.4	38.9±2.0
НКФ-Кл (100 мг/л)	53.1±2.6	0.132±0.013	3.7±0.4	59±3	(9.0±0.9)×10 <sup>-3</sup>	16.7±0.8	42.5±2.0
НКФ-Кл (Са-форма)	29.2±1.5	0.056±0.006	4.0±0.4	65±3	(2.5±0.3)×10 <sup>-2</sup>	46.0±2.3	18.7±0.9
НКФ-Кл (Са-форма, 0.01 мг/л)	47.4±2.4	0.095±0.010	3.7±0.4	52.1±2.6	(5.0±0.5)×10 <sup>-2</sup>	8.1±0.4	44.1±2.2
НКФ-Кл (Са-форма, 100 мг/л)	52.0±2.6	0.121±0.012	3.7±0.4	57.4±2.9	(5.0±0.5)×10 <sup>-2</sup>	9.2±0.5	48.2±2.4

внешняя поверхность клиноптилолита покрыта ферроцианидной фазой, то очевидно, что преобразование с укрупнением частиц претерпевает ферроцианидная фаза сорбента. Для образца, насыщенного цезием из раствора с концентрацией сорбата 100 мг/л, распределение частиц внешней поверхности также является мономодальным с модой 62.5 нм, однако происходит уменьшение среднего размера частиц, максимальный размер частиц, формирующих поверхность, составил 530 нм. Уменьшение моды частиц поверхности для образцов насыщенных из растворов с концентрацией 100 мг/л может происходить за счет образования новых зародышевых частиц на поверхности существующих в результате осаждения новой цезийсодержащей ферроцианидной фазы и зарастания поверхности сорбента этой фазой.

Закономерности преобразования текстуры поверхности сорбента НКФ-Кл при сорбции цезия и стронция схожи. Внешняя поверхность сорбента НКФ-Кл имеет иерархическую структуру и сформирована частицами, близкими к кубической форме. На рис. 6 приведены электронные снимки образцов сорбента НКФ-Кл после сорбции стронция из растворов с различной концентрацией. На рис. 7 показано распределение частиц внешней поверхности сорбента НКФ-Кл до и после сорбции по размеру.

Распределение частиц образца сорбента НКФ-Кл по размеру является полимодальным с модами 91, 127–145 и 182 нм. Максимальный размер частиц 800 нм. Насыщение стронцием сорбента из раствора с концентрацией стронция 0.01 мг/л приводит к

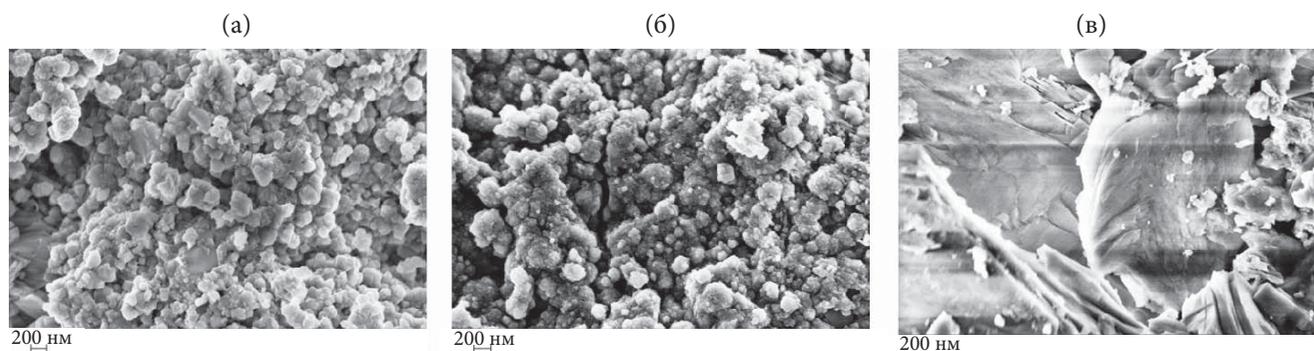


Рис. 6. Текстура поверхности образцов сорбента НКФ-Кл: исходный (а), насыщенный стронцием из растворов с концентрацией стронция 0.01 мг/л (б) и 100 мг/л (в).

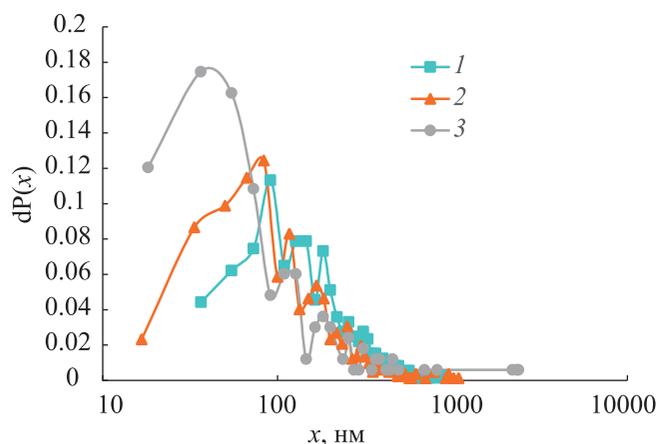


Рис. 7. Распределение частиц внешней поверхности сорбента НКФ-Кл по размерам: исходный образец (1), насыщенный стронцием из раствора с концентрацией 0.01 (2) и 100 мг/л (3).

изменению текстуры поверхности, частицы становятся более округлыми, моды распределения равны 83, 117, 167 нм. Эти значения близки к модам для ненасыщенного образца. Максимальный размер частиц увеличивается до 1080 нм. При насыщении стронцием образца из раствора с концентрацией стронция 100 мг/л поверхность плотно заросла новой стронцийсодержащей ферроцианидной фазой. Повышение концентрации стронция в растворе приводит к увеличению размера частиц, формирующих внешнюю поверхность сорбента. Основная доля внешней поверхности сформирована частицами с размером 1.1–1.9 мкм. При этом на внешней поверхности можно выделить более мелкие частицы. Моды их распределения составляют 36, 109 и 182 нм. Очевидно, что это вновь образованные частицы.

На рис. 8 представлены распределения частиц внешней поверхности образцов сорбента НКФ-Кл до и после сорбции цезия по размерам. Распределение частиц поверхности образца НКФ-Кл является полимодальным с модами 57, 86, 114 и 143 нм. Максимальный размер частиц 600 нм. При сорбции цезия из растворов с концентрацией 0.01 мг/л частицы имеют максимальный размер 133 нм. Распределение становится мономодальным, происходит уменьшение среднего размера частиц, мода составляет 21 нм. Для образца, насыщенного цезием из раствора с концентрацией сорбата 100 мг/л, распределение также мономодально с модой 67 нм. Максимальный размер частиц 1330 нм.

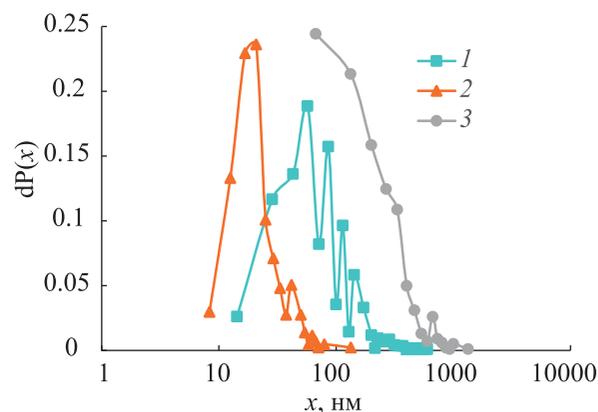
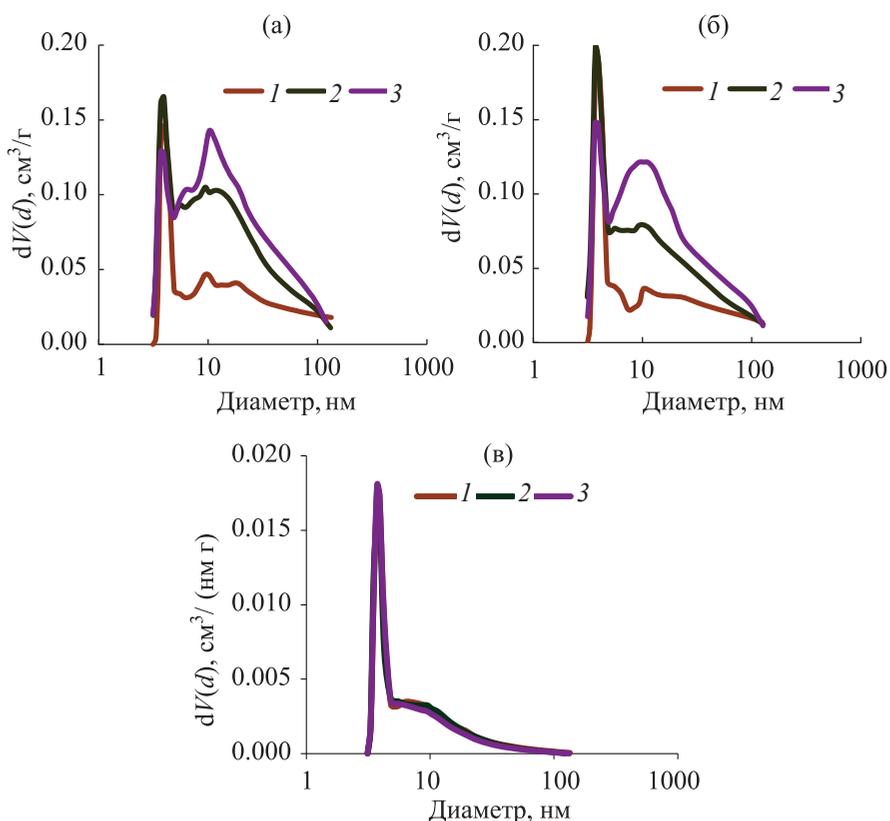


Рис. 8. Распределение частиц внешней поверхности сорбента НКФ-Кл: исходный образец (1), насыщенный цезием из раствора с концентрацией 0.01 (2) и 100 мг/л (3).

**Пористость сорбентов.** На рис. 9 представлены распределения пор сорбентов Кл, НКФ-Кл и НКФ-Кл (Са-форма) до и после сорбции цезия по размерам. Можно увидеть отличия в пористости исходных и насыщенных цезием при разных концентрациях модифицированных ферроцианидами образцов сорбентов. У природного клиноптилолита изменения пористости в процессе сорбции цезия не происходит, что может говорить об ионообменном механизме его поглощения. В табл. 3 приведены параметры пористой структуры сорбентов.

Представленные на рис. 9 распределения пор по объему для сорбентов НКФ-Кл и НКФ-Кл (кальциевая форма) схожи. Исходные сорбенты имеют распределение пор с модой 3.9 нм. Наблюдается различие в динамике изменения распределений при насыщении сорбентов цезием из растворов с концентрацией 0.01 и 100 мг/л. При сорбции цезия сорбентами НКФ-Кл и НКФ-Кл (кальциевая форма) из растворов с концентрацией 0.01 мг/л происходит увеличение объема пор размерами 3.7–4.2 и 4.7–100 нм, уменьшается объем макропор размером более 120 нм. Такое изменение пористости может говорить о химическом преобразовании внешней поверхности сорбентов с участием макропор, приводящем к формированию фаз, обладающих другой пористостью.

При сорбции цезия из растворов с концентрацией 100 мг/л уменьшается объем пор размером 3.7–4.8 и 120 нм. Оценить изменение объема более крупных пор не представляется возможным. При



**Рис. 9.** Дифференциальные зависимости объема пор сорбентов НКФ-Кл (а), НКФ-Кл (Са- форма) (б), клиноптилолит (в) от их диаметра: исходный образец (1), насыщенный цезием из раствора с концентрацией 0.01 (2) и 100 мг/л (3).

этом объем пор диаметром 5–120 нм еще больше увеличивается по сравнению с сорбцией из растворов с концентрацией цезия 0.01 мг/л. При насыщении сорбентов цезием из растворов с концентрацией 100 мг/л распределение пор становится бимодальным. Вторая мода соответствует диаметру пор 10 нм. Таким образом, при сорбции цезия из растворов с концентрацией 100 мг/л продолжается химическое преобразование ферроцианидной фазы на внешней поверхности и поверхности макропор. Преобразование протекает более глубоко, чем из растворов с концентрацией 0.01 мг/л. Но при этом наблюдается и другой процесс, характерный только для данной области концентраций цезия в растворе, протекающий в мелких мезопорах размером 3.7–4.8 нм и микропорах сорбента и приводящий к уменьшению их объема и поверхности. Таким процессом может являться осаждение новых смешанных ферроцианидных фаз в условиях создания пересыщения в мезо- и микропорах сорбентов. На-

более ярко этот процесс наблюдается для сорбента НКФ-Кл (Са-форма).

На рис. 10 представлены распределения пор сорбентов НКФ-Кл и Кл до и после сорбции стронция по размерам. Можно увидеть отличия в распределении пор для исходных и насыщенных стронцием при разных концентрациях сорбентов. Сорбент НКФ-Кл имеет распределение пор с модой 3.5 нм. Распределения пор образцов сорбента, насыщенных при концентрациях стронция 0.01 и 100 мг/л, близки друг к другу. При сорбции стронция из растворов с концентрацией 0.01 и 100 мг/л происходит увеличение объема пор размерами 3.5–4.8 и 5.5–120 нм. Оценить изменение объема более крупных пор не представляется возможным. В результате сорбции стронция происходит увеличение удельной поверхности почти в 3 раза, тогда как при сорбции цезия – только в 2 раза, уменьшение объема и площади микропор, сопровождающееся значительным ростом доступной поверхности с 19.1

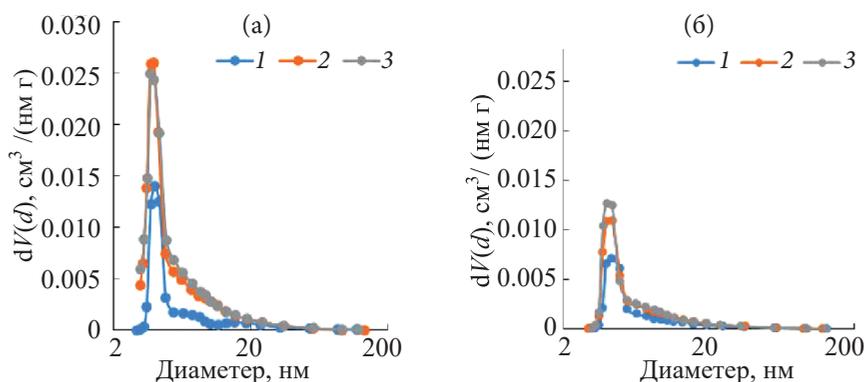


Рис. 10. Дифференциальные зависимости объема пор сорбентов НКФ-Кл (а), Кл (б) от их диаметра: исходный образец (1), насыщенный стронцием из раствора с концентрацией 0.01 (2) и 100 мг/л (3).

до 64.5 м<sup>2</sup>/г. Установленные закономерности изменения пористости сорбента НКФ-Кл при сорбции стронция аналогичны закономерностям описанным при сорбции цезия. Но наблюдаются и отличия. Очевидно, что химическое преобразование ферроцианидной фазы на внешней поверхности и в макропорах протекает более глубоко и приводит к появлению большего количества преобразованной фазы и существенному увеличению удельной поверхности сорбента при сорбции стронция. Объяснением этого может быть большее сходство кальция и стронция по свойствам, что играет роль при химическом преобразовании. А вот осаждение новой фазы с участием стронция происходит только в микропорах сорбента и не затрагивает мелкие мезопоры сорбента размером 3.7–4.8 нм, как при сорбции цезия. Можно предположить, что при сорбции стронция количество осаждающейся фазы будет меньше, чем при сорбции цезия, и вследствие этого она осаждается только в микропорах.

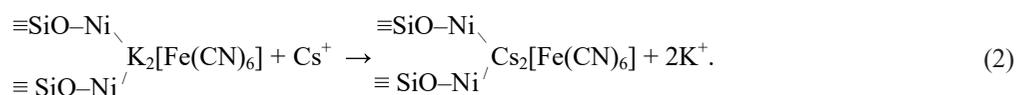
При сорбции стронция клиноптилолитом также наблюдаются некоторые отличия в пористости сорбентов, тогда как при сорбции цезия они полностью отсутствовали. Происходит незначительное увеличение удельной поверхности, уменьшение объема и площади микропор. Эти изменения наблюдаются при сорбции стронция из растворов с концентрацией 0.01 мг/л, и увеличение концентрации стронция не приводит к дальнейшему усилению процесса. Осаждение в микропорах сульфата или карбоната стронция при сорбции стронция из водопроводной воды в данной области концентраций невозможно вследствие не достижения произведения растворимости сульфата стронция

$PP(SrSO_4) = 3.2 \times 10^{-7}$  [20] и отсутствия карбонат-ионов  $CO_3^{2-}$  в питьевой воде. Количественные изменения удельной поверхности, объема и площади микропор при сорбции стронция Кл несопоставимы с изменениями, происходящими при сорбции стронция НКФ-Кл, что говорит о различии в механизмах сорбции.

**Механизмы сорбции цезия и стронция.** С учетом всех полученных результатов можно предположить, что на первой стадии происходит параллельное протекание ионообменной сорбции цезия ферроцианидной фазой [реакция (1)] и клиноптилолитом [реакция (2)], завершающееся переходом ионного обмена на ферроцианиде в гетерогенную ионообменную реакцию (ГИОР) с участием компонентов раствора и химическим преобразованием поверхности [реакции (3), (4)]. Протекание ГИОР на ферроцианидах при сорбции ионов металлов многократно подтверждено.

Ранее было показано, что при синтезе ферроцианидная фаза покрывает поверхность клиноптилолита не полностью, есть доступ к силанольным группам, изолированным и связанным водородными связями [21]. При поверхностном модифицировании клиноптилолита силанольные группы Si–O–H преобразуются в ферроцианидные центры, селективные к цезию. Такое преобразование существенно повышает селективность поверхностно-модифицированного образца и приводит к более высоким коэффициентам разделения цезия и натрия.

Ион цезия легко обменивается на ион калия в смешанном ферроцианиде никеля-калия:



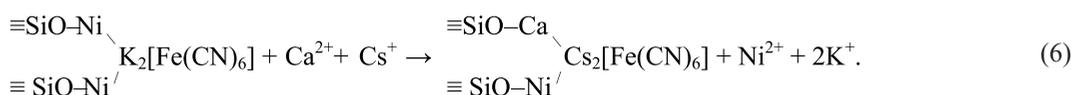
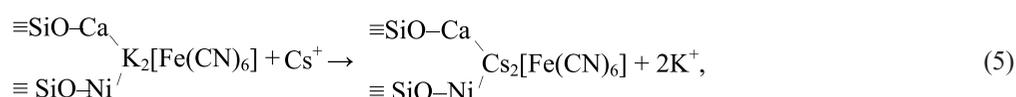
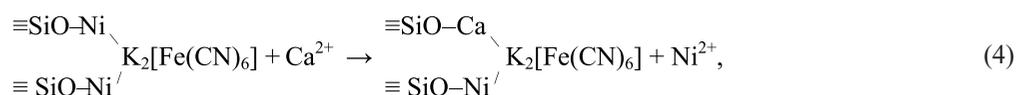
Для природного клиноптилолита характерно протекание реакции (2)



Ранее нами было показано, что присутствие натрия в растворе в концентрационном диапазоне от  $1.3 \cdot 10^{-4}$  до 2.7 моль/л [21] и кальция от  $1.0 \cdot 10^{-4}$  до 1.0 моль/л [14] подавляет сорбцию цезия клиноп-

тилолитом вследствие конкуренции в сорбционном процессе.

Для сорбента НКФ-Кл в растворах, содержащих кальций, происходит твердофазное замещение никеля кальцием с последующей сорбцией цезия по реакциям (3) и (4) или брутто-реакции (5) в случае параллельного протекания реакций (3) и (4):

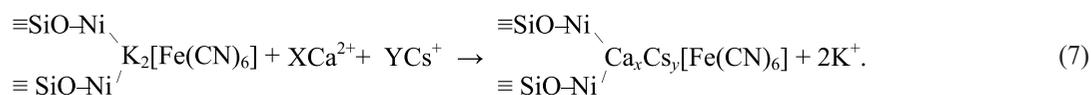


В случае сорбции стронция могут протекать аналогичные реакции. В работе [22] показано, что у смешанных ферроцианидов меди на основе глинистых минералов увеличивается емкость по стронцию по сравнению с нормальными ферроцианидами, что говорит о дополнительном обмене калия на стронций. При этом в растворах после сорбции обнаружено присутствие ионов-модификаторов Э(II), что говорит об их возможном замещении стронцием. В работе [23] было показано, что часть Э(II) удерживается

в ферроцианиде слабее за счет неравноценной связи между атомами тяжелого металла Э(II) и группой  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и может быть вытеснена при сорбции.

Очевидно, что реакция (3) протекает также при получении кальциевой формы НКФ-Кл. Тогда реакция (4) протекает при сорбции цезия НКФ-Кл (Са-форма).

Протекание реакции (6) при сорбции цезия маловероятно, хотя в литературе описан ионный обмен в смешанных ферроцианидах одновалентных катионов Э(I) на кальций [24].



В случае протекания реакции (6) при сорбции  $\text{Cs}^+$  сорбентом НКФ-Кл кальций выступал бы конкурентом при сорбции и уменьшал бы сорбционную емкость по цезию. В случае сорбентов НКФ-Кл и НКФ-Кл (Са-форма) в присутствии кальция в растворе наблюдается увеличение коэффициента распределения цезия и статической обменной емкости [15, 25].

Вторая стадия сорбции может быть описана как диффузия цезия к мелким мезопорам и микропорам,

стронция – к микропорам. Третья стадия сорбции отсутствует у клиноптилолита и характерна только для поверхностно-модифицированных ферроцианидных сорбентов, причем константы скорости сорбции на этой стадии близки для цезия и стронция. Предположительно третья стадия – осаждение в микропорах и мелких мезопорах порах сорбентов новых смешанных ферроцианидных фаз сложного состава, включающих несколько ионов (4 связи ферроцианид-иона могут быть заняты 3–4 различ-

ными ионами). Для таких ферроцианидов растворимость ниже, чем для нормальных и смешанных ферроцианидов никеля-калия [24].

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование кинетики сорбции цезия и стронция ферроцианидными сорбентами на основе клиноптилолита НКФ-Кл и НКФ-Кл (Са-форма) из растворов различного состава с концентрацией 100 мг/л показало, что сорбция может быть описана как трехстадийный процесс. Сопоставление результатов кинетических экспериментов, изменения текстуры внешней поверхности и пористости сорбентов при сорбции цезия и стронция позволяет предположить, что на первой стадии происходит сорбция цезия и стронция ферроцианидной фазой, расположенной на внешней поверхности и в макропорах сорбентов диаметром  $\geq 120$  нм, сопровождающаяся химическим преобразованием фазы и уменьшением объема макропор. При этом макропоры преобразуются в мезопоры диаметром более 4.8 нм и их объем увеличивается. На второй стадии происходит диффузия цезия и стронция в глубь гранулы сорбента. При достижении цезием мелких мезопор и микропор, стронцием – микропор наступает третья стадия сорбции, которая может быть связана с поглощением цезия и стронция за счет осаждения новых ферроцианидных фаз сложного состава с участием компонентом раствора. Третья стадия приводит к уменьшению объема и поверхности мелких мезопор и микропор. В результате протекающих при сорбции цезия и стронция процессов происходит изменение текстуры поверхности, рост удельной поверхности образцов, увеличение объема мезопор размером 5.5–120 нм, уменьшение объема и площади микропор. Количество образующейся фазы, ее пористость зависят от концентрации в растворе и степени его пересыщения по формирующейся ферроцианидной фазе. Более значительное увеличение удельной поверхности наблюдается при сорбции стронция, более существенное уменьшение объема и площади микропор – при сорбции цезия, что может говорить об осаждении при сорбции цезия большего количества фазы смешанных ферроцианидов в микропорах сорбента.

Реализация ГИОР и осаждения с участием компонентов растворов может являться объяснением

высокой емкости поверхностно-модифицированных ферроцианидами алюмосиликатов по цезию и стронцию.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа частично поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках базовой части госзадания (проект № FEUZ-2020-0060).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Voronina A.V., Kutergin A.S., Semenishchev V.S., Nogovitsyna E.V., Nikiforov A.F. // Impact of Cesium on Plants and the Environment / Eds D.K. Gupta, C. Walther. Springer, 2016. P. 231–252.
2. Voronina A.V., Semenishchev V.S., Gupta D.K. // Strontium Contamination in the Environment / Eds P. Pathak, D.K. Gupta. Springer, 2019.
3. Чернявская Н.Б., Константинович А.А., Андреева Н.П., Воробьева Г.Е., Скрипак И.Я. // Радиохимия. 1983. Т. 25, № 3. С. 441–414.
4. Ратько А.И., Панасюгин А.С. // Радиохимия. 1996. Т. 38, № 1. С. 66–68.
5. Dyer A., Chimedtsogzol A., Campbell L., Williams G. // Micropor. Mesopor. Mater. 2006. Vol. 95. P. 172–175.
6. Никашина В.А., Серова И.Б., Кац Э.М. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10, № 6. С. 949–959.
7. Никашина В.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8, № 2. С. 227–240.
8. Senyavin M.M., Nikashina V.A., Novikova V.A., Gradev G.D., Stefanova I.G., Avramova A.G. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1989. Vol. 130, N 2. P. 293–298.
9. Brown L.M., Sherry H.S., Krambek F.J. // J. Phys. Chem. 1971. Vol. 75, N 25. P. 3846–3855.
10. Толмачев А.М., Никашина В.А., Челищев Н.Ф. Ионообменные свойства и применение синтетических и природных цеолитов. Ионный обмен. М.: Наука, 1981. С. 45–63.
11. Weisz P.B. // ChemTech. 1973. Vol. 3. P. 498.
12. Chen N.Y., Degnan T.F., Jr., Smith C.M. Molecular Transport and Reaction in Zeolites. Design and Application of Shape-Selective Catalysis. New York: VCH, 1994. 328 p.
13. Курмашева Д.М. Адсорбция и процессы переноса

- молекул воды в пористых и мелкодисперсных средах: Дис. к.ф.-м.н. М., 2015. 112 с.
14. *Voronina A.V., Blinova M.O., Kulyaeva I.O., Sanin P.Yu., Semenishchev V.S., Afonin Yu.D.* // *Radiochemistry*. 2015. Vol. 57, N 5. P. 446–452.
  15. *Orlov P.A., Voronina A.V., Blinova M.O., Yakovlev G.A., Semenishchev V.S.* // *AIP Conf. Proc.* 2017. Vol. 1886. Paper 020058 (1–7).
  16. *Санин П.Ю., Блинова М.О., Воронина А.В.* // Тез. докл. VII Междунар. научно-практической конф. «Семипалатинский испытательный полигон. Радиационное наследие и перспективы развития». Павлодар: Дом печати, 2016. С. 27–28.
  17. *Блинова М.О.* Ферроцианидные сорбенты на основе природных алюмосиликатов для реабилитации радиоактивно-загрязнённых территорий: Автореф. дис. к.х.н. Екатеринбург: Уральский федеральный ун-т, 2017. 24 с.
  18. *Voronina A.V., Orlov P.A., Mashkovtsev M.A., Semenishchev V.S.* // *AIP Conf. Proc.* 2015. Vol. 2018. Paper 020112.
  19. *Blinova M.O., Voronina A.V., Semenishchev V.S.* // *AIP Conf. Proc.* 2015. Vol. 2018. Paper 020011.
  20. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 346 с.
  21. *Voronina A.V., Gorbunova T.V., Semenishchev V.S.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. Vol. 312, N 2. P. 241–254.
  22. *Петрова М.А., Флауерс А.Дж., Крип И.М., Шимчук Т.В., Петрушка И.М.* // *Радиохимия*. 2008. Т. 50. № 5. С. 434–438.
  23. *Ионный обмен: сб. работ / Под ред. М.М. Сенявина.* М.: Наука, 1981. 270 с.
  24. *Тананаев И.В., Сейфер Г.Б., Харитонов Ю.Я. и др.* *Химия ферроцианидов.* М.: Наука, 1971. 320 с.
  25. *Воронина А.В., Куляева И.О., Гунта Д.К.* // *Радиохимия*. 2018. Т. 60, № 1. С. 35–40.

# ДИФФУЗИЯ И СОРБЦИЯ РАДИЯ И СТРОНЦИЯ В СЛОЕ ПОРИСТОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

© 2021 г. А. В. Северин<sup>а,\*</sup>, А. В. Гопин<sup>а</sup>, А. Н. Васильев<sup>а,б</sup>, К. И. Еникеев<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

<sup>б</sup> Институт ядерных исследований РАН, 142190, Москва, Троицк, ул. Физическая, д. 27

\*e-mail: severin@radio.chem.msu.ru

Получена 04.08.2019, после доработки 21.11.2019, принята к публикации 28.11.2019

С помощью 3D печати изготовлена ячейка для исследования диффузии терапевтических медицинских радионуклидов в макрослое сорбента-носителя. Исследована диффузия ультрамикрочастиц радия и стронция внутри слоя обводненного гидроксиапатита. Полученное с помощью одномерной нестационарной модели значение эффективного коэффициента диффузии составило  $(1.0 \pm 0.4) \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с для Ra и  $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с для Sr.

**Ключевые слова:** диффузионная ячейка, радий, стронций, эффективный коэффициент диффузии, гидроксиапатит.

**DOI:** 10.31857/S0033831121010081

Диффузионным и сорбционным процессам, сопровождающим миграционное поведение радионуклидов в различных гетерофазных средах, всегда уделяется повышенное внимание в научной литературе. Это естественным образом связано с выявлением особенностей распространения радионуклидов в окружающей среде, необходимостью создания инженерных барьеров от радиоактивного заражения и удержания РАО в местах захоронения [1, 2]. Однако кроме решения безусловно важных экологических проблем изучение диффузии и сорбции радионуклидов становится актуальным в связи с их все большим использованием в ядерной медицине. И это связано не только с различными способами получения и очистки медицинских радионуклидов (например, создание новых изотопных генераторов с хроматографическим разделением материнского и дочернего радионуклидов), но и со способами введения их внутрь человеческого организма (например, использование неорганических наноносителей или пористых иерархических текстур на их основе) [3, 4].

Если сорбцию радионуклидов на различных сорбентах исследовать относительно просто (при

наличии соответствующей регистрирующей аппаратуры), то в случае оценки диффузионных процессов и определения коэффициентов диффузии могут возникать методологические затруднения, поскольку не всегда можно отследить динамику проникновения изучаемого радионуклида в глубь гранулы сорбента (или слоя сорбента), и исследователям приходится создавать специальные устройства для изучения этого процесса и определения его параметров (коэффициентов диффузии или самодиффузии) с достаточной точностью [5–8]. Например, при изучении проникновения <sup>223</sup>Ra в глубь гранулы гидроксиапатита с использованием метода трековой радиографии было продемонстрировано, что перераспределение радионуклида от периферии гранулы к ее центру может быть описано как сочетание диффузии активного компонента в поровом пространстве и его сорбции на грануле [9, 10]. Построенная математическая модель дала возможность оценить параметры этого процесса. Так, было показано, что накопление радионуклида в грануле происходит в диффузионном режиме с эффективным коэффициентом диффузии радия и продук-

тов его распада  $\sim 3 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Однако определение диффузионных параметров в таком режиме не представляется тривиальной задачей. В частности, аналитическое решение в таком варианте достаточно сложно для анализа, и, следовательно, возникает необходимость в проведении достаточно большого количества вычислительных экспериментов. Кроме того, не всегда удается определить распределение активного компонента внутри гранулы с достаточной точностью. Это связано, в первую очередь, со сферической формой гранулы. В этом случае активность внешних слоев гранулы всегда существенно превышает активность внутренних. Это приводит к уменьшению точности построения распределения активного компонента при переходе от периферии гранулы к ее центру. Выход из этой ситуации возможен при использовании специальных диффузионных ячеек, используемых авторами работ [7, 8] для исследования диффузии <sup>226</sup>Ra в слое бентонитовых глин с различным содержанием воды. В этом случае задача сводится к одномерной модели, для которой существует простое аналитическое решение. И хотя в простейшем варианте процессы сорбции–десорбции не учитываются, а, значит, определяется эффективный коэффициент диффузии, во многих случаях такой подход оказывается достаточным.

Таким образом, целью данной работы являлось создание экспериментальной ячейки для изучения диффузии радионуклидов через слой пористого обводненного сорбента и отработка методики ее использования на примере радионуклидов <sup>226</sup>Ra и в качестве сравнения – радионуклида <sup>85</sup>Sr, а также гидроксипатита как сорбента.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

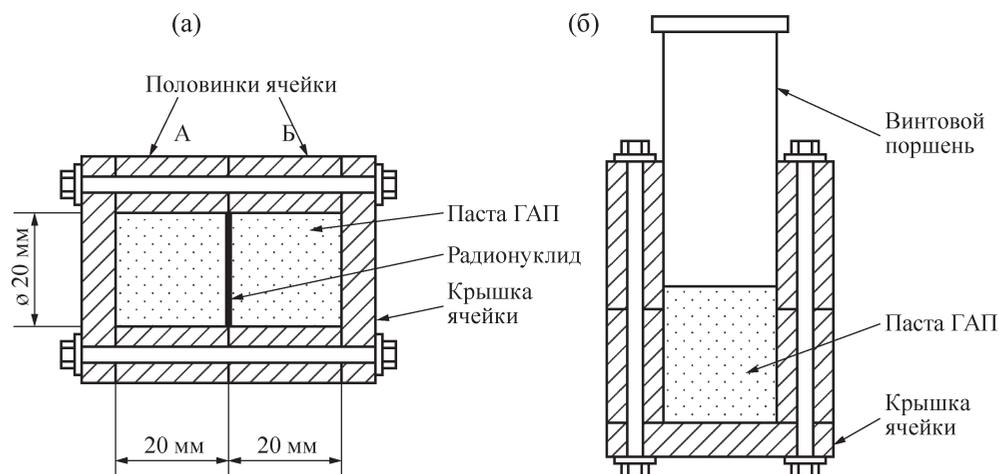
Экспериментальная диффузионная ячейка. Конструкция диффузионной ячейки, использованной в данной работе, была практически аналогична конструкции, примененной авторами работ [6–8]. Схема использованной в настоящей работе ячейки приведена на рис. 1. В нашем случае ячейка была изготовлена путем 3D печати на специальном принтере (3D-принтер Flashforge Dreamer с разрешением 100 мкм) из термостойкого и кислотостойкого пластика марки SBS (FDPlast, Россия). Фотография основных узлов ячейки представлена на рис. 2. Для герметизации основных узлов были предусмотрены специальные резиновые прокладки.

Подготовка сорбента. В качестве сорбента в данной работе была использована водная паста гидроксипатита (ГАП) с содержанием твердой фазы  $45 \pm 1$  мас%, приготовленная путем центрифугирования 5.5%-ной суспензии чистого ГАП, синтезированного по методике [11], при 6000 g в течение 35–40 мин (центрифуга MLW T23D, ГДР). Выбор именно такого вида сорбента обусловлен несколькими причинами: во-первых, по соотношению твердой фазы и свободного пространства, заполненного водой, данная паста близка к сферическим гранулам ГАП, использованным в работах [9, 10]; во-вторых, конструктивные особенности и материал ячейки не позволяют использовать большое давление для создания плотного слоя сорбента из необводненного порошка ГАП.

Подготовка раствора радионуклида. В данной работе был выбран изотоп <sup>226</sup>Ra в отличие от <sup>223</sup>Ra, сорбцию и диффузию которого мы изучали в нашей предыдущей работе [10]. Это связано с тем, что диффузионные эксперименты с макроскопическим слоем сорбента требуют существенно большего времени выдерживания ячейки. В связи с этим сравнительно короткоживущий <sup>223</sup>Ra ( $T_{1/2} = 11.4$  сут) был заменен на долгоживущий <sup>226</sup>Ra ( $T_{1/2} = 1600$  лет) с учетом того, что физико-химические свойства этих двух изотопов практически идентичны, и результаты, полученные в наших работах, могут быть сравнены и совмещены впоследствии в общей модели.

Раствор <sup>226</sup>Ra с активностью 300 кБк очищали от стабильных примесей на хроматографической колонке, заполненной сорбентом Sr resin (Triskem, Франция). Сорбент представляет собой экстракционно-хроматографический материал на основе эфира 4,4'(5')-ди-трет-бутилциклогексано-18-краун-6, растворенного в октанол. Колонку ( $V_{\text{сорб}} = 2.5$  мл,  $d = 6$  мм,  $v = 0.4$  мл/мин) заполняли сорбентом, замоченным в 3 М HClO<sub>4</sub>, и загружали 10 мл раствора <sup>226</sup>Ra в 3 М HClO<sub>4</sub>. После этого колонку промывали еще 20 мл кислоты, десорбировали радиий 40 мл 3 М HNO<sub>3</sub>. Первые 20 мл полученного раствора, где содержалось около 99% радия, упаривали, остаток растворяли в 2 мл 0.1 М HCl; pH раствора доводили до 6–7 при помощи растворов NaOH (0.01 и 0.1 М). Контроль осуществляли с помощью pH-метра Эксперт-001 (Эконикс-Эксперт, Россия).

Для сравнения данных по диффузии ионов радия была исследована диффузия его химического



**Рис. 1.** Схема диффузионной ячейки при проведении эксперимента (а) и в варианте, предназначенном для уплотнения пасты ГАП (б). Положение радионуклида обозначено на момент его введения.

аналога – стронция (изотоп  $^{85}\text{Sr}$ ,  $T_{1/2} = 64.8$  сут). Использованный в работе  $^{85}\text{Sr}$  получен облучением рубидия протонами средних энергий в Институте ядерных исследований РАН по реакции  $^{85}\text{Rb}(p,n)^{85}\text{Sr}$ , очищен по известной методике [12] и выделен в виде раствора в 0.1 М HCl. Активность используемого раствора  $^{85}\text{Sr}$  составила 500 кБк с установленным добавлением растворов NaOH (0.01 и 0.1 М), pH 7.5.

Проведение диффузионного эксперимента. Подготовленную пасту ГАП помещали внутрь обеих половинок диффузионной ячейки (рис. 1а, б), после чего по возможности уплотняли слой с помощью специального винтового поршня до плотного заполнения внутреннего пространства ячейки (рис. 1б). Избыток пасты удаляли. Для исключения образования остаточных воздушных полостей обе половинки выдерживали в слое дистиллированной воды в течение суток. После удаления избыточной влаги 50 мкл раствора радионуклида с удельной активностью 150 кБк/мл  $^{226}\text{Ra}$  или 500 кБк/мл  $^{85}\text{Sr}$  наносили на внутреннюю поверхность одной из половинок ячейки, к ней прижимали внутреннюю часть второй половинки и затем ячейку плотно свинчивали (рис. 1, а), закрепляли строго в горизонтальном положении и выдерживали различное время (от 1 до 8 сут). Затем ячейку разбирали, с каждой половины снимали крышку, на ее месте закрепляли винтовой поршень и с его помощью выдавливали и секционировали одинаковые (по толщине) порции пасты ГАП с радионуклидом. Пасту помещали во

флаконы объемом 20 мл, в которых твердую фазу растворяли в одинаковом минимальном объеме концентрированной азотной кислоты и в полученном растворе определяли содержание  $^{226}\text{Ra}$  или  $^{85}\text{Sr}$  с помощью гамма-спектрометра с полупроводниковым детектором из сверхчистого германия GR3818 (Canberra Ind., США). Обработку  $\gamma$ -спектров проводили с помощью программного обеспечения Genie 2000 (Canberra Ind.). Активность  $^{226}\text{Ra}$  рассчитывали по пику с энергией 186.2 кэВ,  $^{85}\text{Sr}$  – 514.0 кэВ [13]. Все эксперименты осуществляли при температуре  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эксперименты показали, что при выдержке ячейки в течение 24 ч радий практически не успевает перераспределиться внутри сорбента. В связи с этим в последующих расчетах мы использовали данные, полученные после выдержки в течение 6 и более суток. Данные по распределению  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{85}\text{Sr}$  в диффузионной ячейке представлены на рис. 3.

Вычисление коэффициента диффузии. Одномерная нестационарная диффузия описывается вторым законом Фика:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D(x,t) \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right), \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация диффундирующего вещества,  $t$  – время,  $x$  – пространственная координата,  $D$  – коэффициент диффузии.



Рис. 2. Экспериментальная диффузионная ячейка.

Если коэффициент диффузии не зависит от координаты и времени, то уравнение (1) принимает следующий вид:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}. \quad (2)$$

Для начального условия  $C(x,0) = M\delta(x)$ , где  $M$  – общее количество введенного диффундирующего вещества,  $\delta(x)$  – дельта-функция, и бесконечного слоя решение выглядит следующим образом:

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (3)$$

Наш вариант с тонким плоским источником вещества, диффундирующего в цилиндрическом слое сорбента, достаточно хорошо описывается таким одномерным приближением. Слой реального сорбента также можно в первом приближении считать

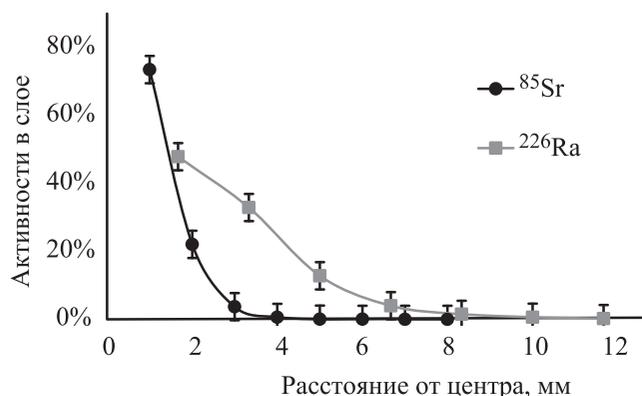
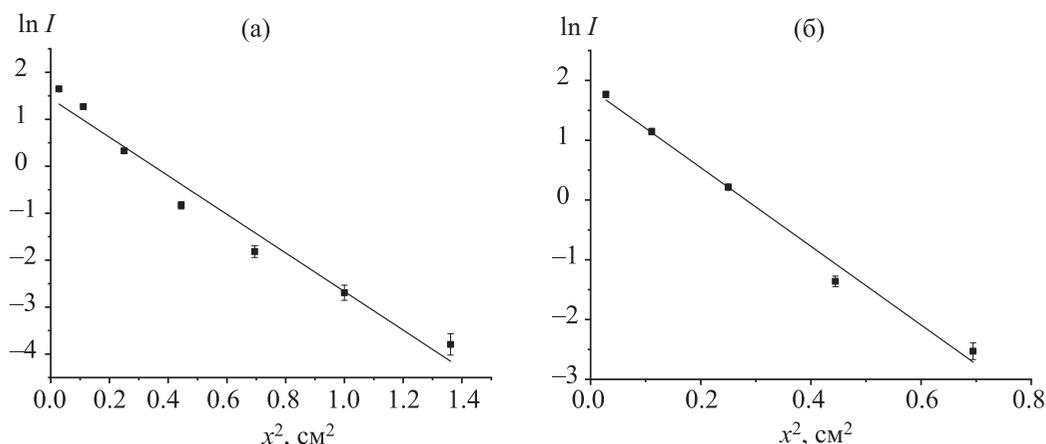


Рис. 3. Измеренная активность (в процентах от введенной) слоя гидроксиапатита в зависимости от расстояния от центра ячейки (экспозиция 6 сут).

бесконечным, так как за время проведения эксперимента диффундирующее вещество не достигает его границ. Такая зависимость линеаризуется в координатах  $\ln(C-x^2)$  или, так как активность и скорость счета диффундирующего препарата пропорциональна его концентрации,  $\ln(I-x^2)$ :

$$\ln[I(x,t)] = -\frac{x^2}{4Dt} + const. \quad (4)$$

Значение эффективного коэффициента диффузии может быть найдено из коэффициента наклона прямой, аппроксимирующей экспериментальный профиль распределения диффундирующего вещества в слое сорбента. На рис. 4 представлены такие зависимости для обработки диффузии радия. Параметры аппроксимации для одной половины слоя  $-\ln I = 1.4 - 4.1x^2$  ( $R^2 = 0.9728$ ) (рис. 4, а), для другой  $-\ln I = 1.9 - 6.6x^2$  ( $R^2 = 0.9898$ ) (рис. 4, б). Вычисленный в результате усреднения эффективный коэффициент диффузии ионов радия в слое обводненного ГАП составил  $(1.0 \pm 0.4) \times 10^{-8}$  см<sup>2</sup>/с. Это значение существенно меньше оцененного параметра диффузии в работе [10], которое составило  $\sim 3 \times 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Такое отличие связано в первую очередь с тем, что в модели, предложенной в работе [10], разделялись процессы диффузии и сорбции–десорбции, тогда как в настоящей работе такого разделения не происходит и определяется эффективный коэффициент диффузии. Кроме того, следует отметить, что методом автордиографии определяли коэффициент диффузии <sup>223</sup>Ra и продуктов его распада. Так, одним из дочерних продуктов является <sup>219</sup>Rn ( $T_{1/2} = 3.96$  с) – благородный газ, который, очевидно, существенно лучше диффундирует и не вступает в химическое взаимодействие с сорбентом. Также различие может быть связано как с самой структурой сорбентов, так и со сложностью точного определения времени заполнения гранулы, по которому и проводилась оценка. Так, по данным автордиографии практически невозможно точно разграничить полное и частичное заполнение центральной области гранулы, что приводит к значительным ошибкам в оценке времени проникновения диффундирующего вещества в центр. Значение коэффициента диффузии, определенное в работе [10] в результате вычислительных экспериментов, также существенно отличается от эффективного коэффициента диффузии. Это указывает на значимую роль сорбции–десорбции радия при его распространении в обводненном сорбенте на основе ГАП



**Рис. 4.** Распределение радия-226 в слое сорбента после выдержки в течение 6 сут. ■ – экспериментальные точки, линией обозначена аппроксимация по формуле (4). Параметры аппроксимации: а – одна половина слоя,  $\ln I = 1.4 - 4.1x^2$  ( $R^2 = 0.9728$ ); б – другая половина слоя,  $\ln I = 1.9 - 6.6x^2$  ( $R^2 = 0.9898$ ).

и особенностей текстуры каждого из используемых сорбентов.

Данные по распределению  $^{85}\text{Sr}$  обрабатывали аналогично. Полученное значение коэффициента диффузии для стронция составило  $(3.0 \pm 0.3) \times 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ . Коэффициенты диффузии для стронция и радия схожи. И стронций, и радий расположены в одной группе периодической таблицы, и оба элемента обладают кальций-миметическими свойствами.

Созданная в данной работе диффузионная ячейка и отработанная методика эксперимента позволяют выявлять особенности сорбции и диффузии других радионуклидов в слоях мягких обводненных сорбентов.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-03-00432.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jedinakova-Krizova V. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1996. Vol. 208, N 2. P. 559–575.
2. Jedinakova-Krizova V. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 1998. Vol. 229, N 1–2. P. 13–28.
3. Zhang Z., Martone T. // Cell Biochem. Biophys. 1996. Vol. 27. P. 97–108.
4. Tian L., Chen Q., Yi X., Chen J., Liang C., Chao Y., Yang K., Liu Z. // Small. 2017. Vol. 13. Paper 1700640. P. 1–9.
5. Tsai T.-L., Tsai S.-C., Shih Y.-H., Chen L.-C., Lee C.-P., Su T.-Y. // Nucl. Sci. Technol. 2017. Vol. 28, N 67. P. 1–8.
6. Torstenfelt B., Allard B., Kipatsi H. // Soil. Sci. 1985. Vol. 139, N 6. P. 512–516.
7. Sato H., Ashida T., Kohara Y., Yui M., Sasaki N. // J. Nucl. Sci. Technol. 1992. Vol. 29, N 9. P. 873–882.
8. Tachi Y., Shibutani T., Sato H., Yui M. // J. Contam. Hydrol. 2001. Vol. 47. P. 171–186.
9. Vasiliev A.N., Severin A., Lapshina, E., et al. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 311, N 2. P. 1503–1509.
10. Северин А.В., Васильев А.Н., Гопин А.В., Власова И.Э., Черных Е.В. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 3. С. 244–250.
11. Melikhov I.V., Komarov V.F., Severin A.V., et al. // Dokl. Phys. Chem. 2000. Vol. 373. P. 125–128.
12. Phillips D.R. et al. // Radiochim. Acta. 2000. Vol. 88, N 3–4. P. 149–156.
13. National Nuclear Data Center, Brookhaven National Laboratory, USA. <http://www.nndc.bnl.gov/nudat2>.

## ГАЗООБРАЗНЫЕ ПРОДУКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ $\text{CH}_3\text{I}$ С Ag-СОДЕРЖАЩИМИ СОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ СИЛИКАГЕЛЯ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

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

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

Получена 28.08.2019, после доработки 17.10.2019, принята к публикации 24.10.2019

Исследованы ИК спектры газовой фазы, образующейся в процессах взаимодействия газообразного  $\text{CH}_3\text{I}$  с гранулированными сорбентами на основе  $\text{SiO}_2$  и  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащими различные соединения Ag и Ni. Установлено, что основными газообразными продуктами, образующимися при взаимодействии  $\text{CH}_3\text{I}$  с исследованными сорбентами на основе  $\text{SiO}_2$ , являются  $\text{CH}_3\text{NO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{I}_2$ , а на основе  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{CH}_3\text{NO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{I}_2$ . Возможно, что в продуктах взаимодействия также присутствует нитрометан  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ .

**Ключевые слова:** иодистый метил, серебро, сорбенты, ИК спектры, газовая фаза

**DOI:** 10.31857/S0033831121010093

Одним из продуктов деления ядерного топлива, представляющим высокую экологическую опасность, является радиоактивный иод (далее – радио-иод). Многообразие химических форм и состояний окисления радиоиода требует специальных сложных систем для его локализации [1–3]. Среди летучих форм радиоиода наиболее труднолокализуемым соединением является иодистый метил ( $\text{CH}_3\text{I}$ ), для локализации которого в условиях запроектных аварий на АЭС и на радиохимических производствах применяют неорганические сорбенты, содержащие в своем составе соединения серебра в количестве 8–12 мас% [4–6]. В работах [7, 8] исследована сорбция  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  из паровоздушной среды на неорганических сорбентах «Физхимин», содержащих в своем составе нанометровые частицы соединений Ag или Ag и Ni. Установлено, что разработанные сорбенты, содержащие 5–6 мас% Ag или 2 мас% Ag + 4–10 мас% Ni, имеют высокую сорбционную эффективность в отношении  $\text{CH}_3^{131}\text{I}$  (степень поглощения >99.9%). Эффективность сорбентов остается очень высокой (более 99.9%) при изменении различных параметров как сорбентов, так и среды.

Несмотря на широкий диапазон исследований по локализации радиоиода на неорганических сорбентах, содержащих различные соединения серебра, в настоящее время в литературе отсутствуют данные о возможных газообразных продуктах, которые могут образоваться в результате взаимодействия  $\text{CH}_3\text{I}$  с неорганическими сорбентами, содержащими соединения серебра. В работах [9, 10] отмечено, что в результате взаимодействия  $\text{CH}_3\text{I}$  с  $\text{AgNO}_3$  образуется метилнитрат  $\text{CH}_3\text{NO}_3$ . В то же время присутствие других химических форм серебра в составе сорбентов может приводить к образованию других газообразных соединений. Данный вопрос особенно важен в условиях растворения нитридного топлива, когда может образоваться органическая форма радиоактивного иода, а именно,  $\text{CH}_3\text{I}$ , содержащая не только радионуклиды иода, но и  $^{14}\text{C}$ . При его локализации на композитных материалах в газовую фазу будут поступать различные органические соединения  $^{14}\text{C}$ , которые необходимо удалять из газовой фазы. В связи с этим представляет интерес выяснить состав газовой фазы, образующейся в процессах взаимодействия газообразного  $\text{CH}_3\text{I}$  с гранулированными сорбентами

**Таблица 1.** Данные о содержании химических форм Ag и Ni в синтезированных сорбентах

Сорбент	Содержание, мас%			
	AgNO <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> O	Ag <sup>0</sup>	NiO
SiO <sub>2</sub> -7AgAz	7.0 ± 0.3	–	–	–
SiO <sub>2</sub> -7Ag-Амк	–	3.0 ± 0.2	4.0 ± 0.4	–
SiO <sub>2</sub> -7AgГГ	1.7 ± 0.1	–	5.3 ± 0.4	–
SiO <sub>2</sub> -3.5AgГГ-3.5AgAz	4.2 ± 0.2	–	2.8 ± 0.3	–
SiO <sub>2</sub> -2Ag8Ni-NH <sub>3</sub>	1.0 ± 0.1	–	1.0 ± 0.1	8.0 ± 0.6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7AgAz	7.0 ± 0.4	–	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -7AgГГ	2.1 ± 0.2	–	4.9 ± 0.5	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3.5AgГГ-3.5AgAz	4.0 ± 0.3	–	3.0 ± 0.3	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2Ag8Ni-NH <sub>3</sub>	1.0 ± 0.1	–	1.0 ± 0.1	8.0 ± 0.6

на основе SiO<sub>2</sub> или g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащими различные соединения серебра. Это и составило цель данной работы.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали крупнопористый гранулированный силикагель марки КСКГ (ГОСТ 3956-76) с размером гранул 1–3 мм и g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ТУ 2163-004-81279872-01) в виде шариков диаметром 3–8 мм. Все соли, щелочи и кислоты, использовавшиеся в работе, были марки х.ч.

На основе КСКГ и g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были синтезированы следующие сорбенты: SiO<sub>2</sub>-7AgAz, SiO<sub>2</sub>-7AgГГ, SiO<sub>2</sub>-7Ag-Амк, SiO<sub>2</sub>-3.5AgГГ-3.5AgAz, SiO<sub>2</sub>-2Ag8Ni-NH<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7AgAz, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7AgГГ, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3.5AgГГ-3.5AgAz и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2Ag8Ni-NH<sub>3</sub>.

Сорбенты SiO<sub>2</sub>-7AgAz и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7AgAz синтезировали путем пропитки неорганических матриц водным раствором AgNO<sub>3</sub> с последующим кондиционированием на воздухе при 383 К в течение 4 ч.

Сорбент SiO<sub>2</sub>-7Ag-Амк получали путем однократной обработки матрицы аммиачным раствором AgNO<sub>3</sub> (объем жидкой фазы взят из расчета 60% объема твердой фазы), высушиванием при 297–303 К на воздухе и кондиционированием на воздухе при 573 К в течение 4 ч [11, 12].

Сорбенты SiO<sub>2</sub>-7AgГГ и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7AgГГ синтезировали путем пропитки неорганических матриц водным раствором AgNO<sub>3</sub>, высушиванием на воздухе при 383 К в течение 4 ч, обработкой раствором 2 моль/л гидразин-гидрата и высушиванием на воздухе при 453 К в течение 8 ч.

Сорбенты SiO<sub>2</sub>-3.5AgГГ-3.5AgAz и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3.5AgГГ-3.5AgAz синтезировали в несколько стадий. На первой стадии матрицы первоначально пропитывали водным раствором AgNO<sub>3</sub>, содержащим 50% от требуемого количества Ag, и затем высушивали на воздухе при 383 К в течение 4 ч. Затем полученные прекурсоры обрабатывали раствором 2 моль/л гидразин-гидрата и высушивали на воздухе при 453 К в течение 8 ч. На следующей стадии полученные прекурсоры пропитывали водным раствором AgNO<sub>3</sub>, содержащим 50% от требуемого количества Ag, с последующим высушиванием на воздухе при 383 К в течение 4 ч.

Сорбенты SiO<sub>2</sub>-2Ag8Ni-NH<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2Ag8Ni-NH<sub>3</sub> синтезировали путем обработки неорганических матриц раствором нитратов Ag(I) и Ni(II), аммиаком и кондиционирования на воздухе при 573 К в течение 4 ч [13].

В табл. 1 приведены данные о содержании химических форм Ag и Ni в синтезированных сорбентах.

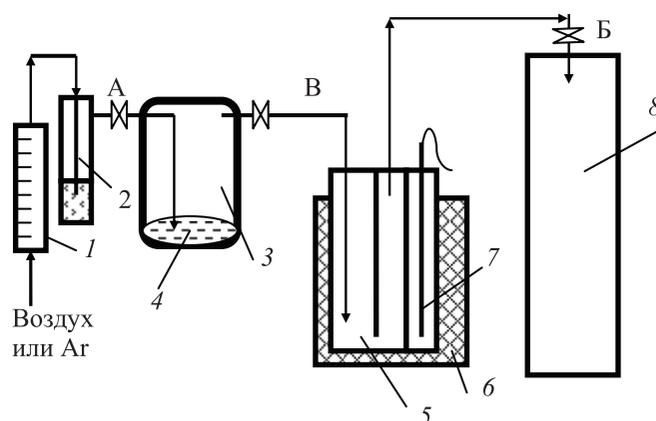
Для изучения состава газовой фазы, образующейся при взаимодействии газообразного CH<sub>3</sub>I с вышеуказанными сорбентами в потоке Ag или воздуха, использовали установку, схема которой приведена на рис. 1. Установка состоит из ротаметра (1), гидрозатвора с глицерином (2), реакционной камеры (3), в которую вводят жидкий CH<sub>3</sub>I (4), реактора (5), в который помещают исследуемый композиционный материал, печи шахтного типа (6), термодары (7) и накопительной емкости (8) для сбора продуктов реакций и непрореагировавшего CH<sub>3</sub>I.

Эксперимент проводили следующим образом. В реакционную камеру (3) объемом 65 см<sup>3</sup> помещали 0.7 мл CH<sub>3</sub>I (~1600 мг), а в специально скон-

струированный реактор (5) объемом 100 см<sup>3</sup> – 50 г исследуемого сорбента. Жидкий CH<sub>3</sub>I вносили в реакционную камеру (3) либо на воздухе, либо в специальном герметичном боксе, заполненном Ag. Реакционную камеру (3) подсоединяли к гидрозатвору с глицерином (2) и реактору, помещенному в печь шахтного типа (6). В экспериментах с атмосферой Ag к ротаметру, установленному перед гидрозатвором, подсоединяли емкость с Ag. Выход из реактора (5) первоначально соединяли с форвакуумным насосом и при закрытых кранах А и В проводили откачивание воздуха из реактора в течение 2–3 мин. Затем закрывали кран Б, отсоединяли форвакуумный насос и подсоединяли к системе накопительную емкость (8) объемом 1400 см<sup>3</sup> для сбора продуктов реакции и непрореагировавшего CH<sub>3</sub>I. Накопительная емкость перед экспериментом вакуумировали с помощью форвакуумного насоса.

После подсоединения накопительной емкости сорбент нагревали до необходимой температуры. Помещали реакционную камеру в водяную баню с температурой 343–353 К. После достижения требуемой температуры сорбента открывали краны А, В и Б. В результате открытия кранов газовый поток, содержащий CH<sub>3</sub>I, проходил через реактор с исследуемым сорбентом в накопительную емкость. Скорость газового потока регулировали краном А и поддерживали на уровне 0.2–0.3 л/мин. Через некоторое время скорость газового потока постепенно снижалась. При достижении в системе атмосферного давления опыт прекращали. Закрывали краны А и Б, отсоединяли накопительную емкость и убирали водяную баню из-под реакционной камеры. Зная общее время эксперимента и объем всей системы, рассчитывали среднюю скорость газового потока. Она находилась в диапазоне 0.15–0.2 л/мин.

Проводили отбор газовой фазы из накопительной емкости в кюветы для измерения ИК спектров. Спектрометрические газовые кюветы с окнами из КВг имели объем 125 см<sup>3</sup> и длину оптического пути 100 мм. Помимо отбора проб из накопительной емкости также отбирали пробы газовой фазы в ИК спектрометрические кюветы непосредственно из системы. Перед измерением ИК спектров газовой фазы из накопительной емкости и системы проводили контрольную регистрацию фоновых ИК спектров используемых кювет. ИК спектры измеряли на спектрометре «Срескорд М 80». Перед измерением

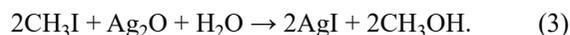
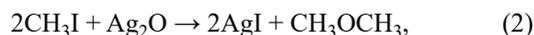
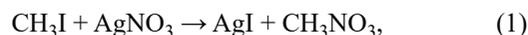


**Рис. 1.** Принципиальная схема установки, предназначенной для изучения состава газовой фазы, образующейся в процессе взаимодействия с сорбентами газообразного CH<sub>3</sub>I в потоке Ag или воздуха 1 – ротаметр, 2 – гидрозатвор с глицерином, 3 – реакционная камера, 4 – жидкий CH<sub>3</sub>I, 5 – реактор, 6 – печь шахтного типа, 7 – термopара, 8 – накопительная емкость для сбора продуктов реакции и непрореагировавшего CH<sub>3</sub>I.

ИК спектров давление в газовых кюветах доводили до атмосферного с помощью газообразного азота.

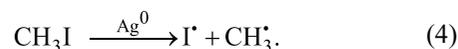
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе локализации CH<sub>3</sub>I на исследуемых Ag-содержащих сорбентах возможны следующие реакции:



При этом считается, что основным продуктом взаимодействия CH<sub>3</sub>I с неорганическими сорбентами, содержащими AgNO<sub>3</sub>, является метилнитрат CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, образование которого описывается реакцией (1) [9, 10].

Кроме того, практически все сорбенты, за исключением SiO<sub>2</sub>–7AgAz и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–7AgAz, содержат нанометровые частицы Ag<sup>0</sup>. Данные частицы могут способствовать протеканию следующей реакции:



В результате реакции образуются радикальные частицы CH<sub>3</sub><sup>·</sup>. Данные частицы могут вступать во взаимодействие с органическими продуктами реакций (1)–(3) с образованием более сложных соедине-

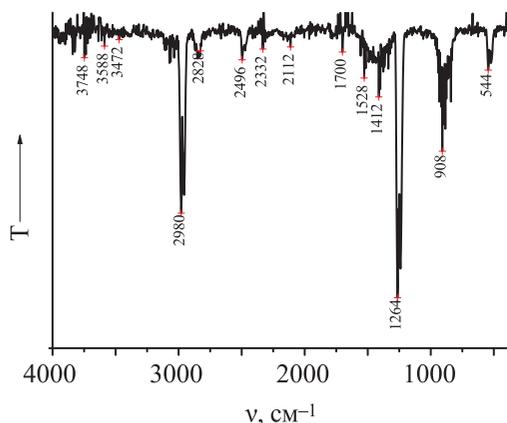


Рис. 2. ИК спектр газообразного  $\text{CH}_3\text{I}$  [14–16].

ний. Например, взаимодействие  $\text{CH}_3$  с  $\text{CH}_3\text{NO}_3$  или  $\text{CH}_3\text{OH}$  может привести к образованию этилнитрата  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$  или этанола. Кроме того, взаимодействие данных радикальных частиц с кислородом воздуха может привести к образованию формальдегида. Таким образом, в результате взаимодействия  $\text{CH}_3\text{I}$  с сорбентами на основе  $\text{SiO}_2$  или  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащими соединения Ag, в газовой фазе могут присутствовать метилнитрат  $\text{CH}_3\text{NO}_3$ , этилнитрат  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$ , нитрометан  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , метанол, этанол, диметиловый эфир  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , формальдегид и другие органические соединения. Кроме того, разложение органических соединений при высоких температурах в присутствии исследованных сорбентов может привести к появлению в газовой фазе  $\text{CO}_2$ .

Радикальные частицы  $\Gamma$  могут вступать в реакции либо между собой с образованием  $\text{I}_2$ , либо с соединениями Ag с образованием  $\text{AgI}$ . Действительно, в

ряде экспериментов с  $\text{SiO}_2\text{-7Ag}\Gamma\Gamma$ ,  $\text{SiO}_2\text{-3.5Ag}\Gamma\Gamma\text{-3.5AgAz}$ ,  $\text{SiO}_2\text{-2Ag8Ni-NH}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-7Ag}\Gamma\Gamma$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3.5Ag}\Gamma\Gamma\text{-3.5AgAz}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2Ag8Ni-NH}_3$  в газовой фазе присутствовали пары  $\text{I}_2$ . В таких экспериментах в накопительной емкости визуально наблюдали фиолетовое окрашивание газовой фазы.

Следует отметить, что пары  $\text{I}_2$  также наблюдались при взаимодействии  $\text{CH}_3\text{I}$  с  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ , не содержащим соединения Ag и нагретым до 423 К. Аналогичного эффекта с  $\text{SiO}_2$  не наблюдалось.

Таким образом, в результате взаимодействия  $\text{CH}_3\text{I}$  с сорбентами на основе  $\text{SiO}_2$  или  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащими соединения Ag и Ni, а также чистым  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ , не содержащим соединений Ag и Ni, в газовой фазе могут быть идентифицированы различные органические и неорганические соединения.

На рис. 2 приведен ИК спектр газообразного  $\text{CH}_3\text{I}$  [14–16]. В спектре присутствуют две интенсивные полосы при 2980 и 1264  $\text{cm}^{-1}$ .

На рис. 3 и 4 приведены ИК спектры газовой фазы, образующейся в атмосфере Ag или воздуха после взаимодействия газообразного  $\text{CH}_3\text{I}$  с гранулированными  $\text{SiO}_2$  и  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а также Ag-содержащими сорбентами на их основе. Температура сорбентов  $\text{SiO}_2$  и  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$  составляла 423 К.

Анализ ИК спектров, приведенных на рис. 3, показал, что при пропускании газового потока, содержащего  $\text{CH}_3\text{I}$ , через слой гранулированного  $\text{SiO}_2$ , нагретого до  $\sim 423$  К, в газовой фазе регистрируются только полосы, характерные для  $\text{CH}_3\text{I}$  (рис. 3, а, б, спектры 1а и 1б). Икаких дополнительных газообразных продуктов не образуется.

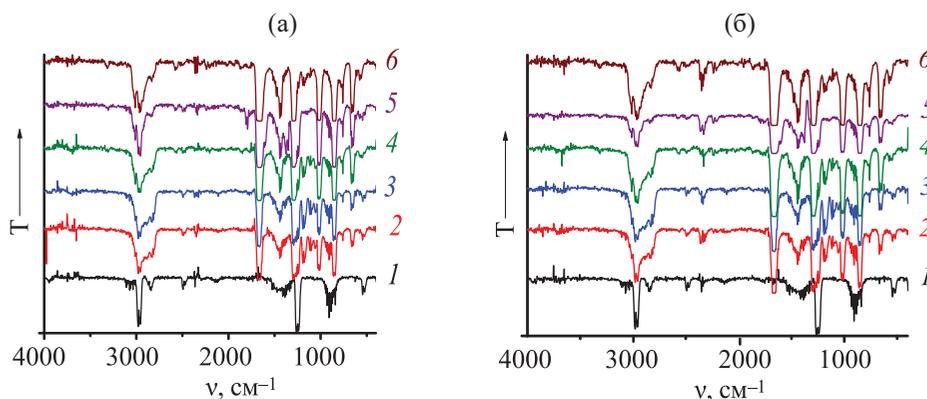
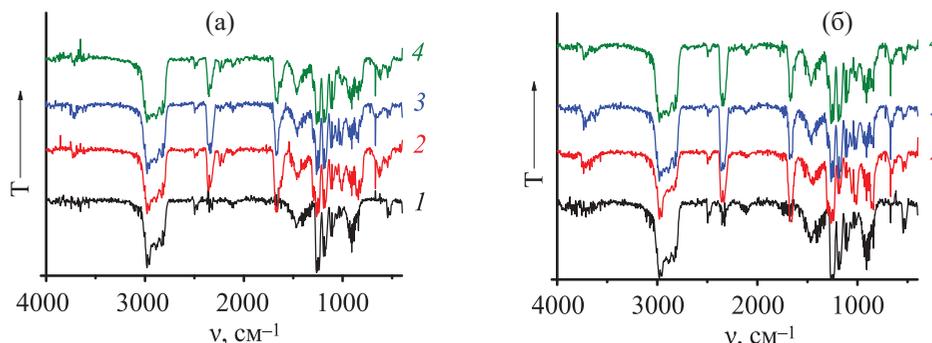


Рис. 3. ИК спектры газовой фазы, образующейся в атмосфере Ag (а) или воздуха (б) после взаимодействия газообразного  $\text{CH}_3\text{I}$  с сорбентами на основе  $\text{SiO}_2$ . 1 –  $\text{SiO}_2$ , 2 –  $\text{SiO}_2\text{-7Ag}\Gamma\Gamma$ , 3 –  $\text{SiO}_2\text{-7AgAmk}$ , 4 –  $\text{SiO}_2\text{-3.5Ag}\Gamma\Gamma\text{-3.5AgAz}$ , 5 –  $\text{SiO}_2\text{-2Ag8Ni-NH}_3$ , 6 –  $\text{SiO}_2\text{-7AgAz}$ .



**Рис. 4.** ИК спектры газовой фазы, образующейся в атмосфере Ag (а) или воздуха (б) после взаимодействия газообразного  $\text{CH}_3\text{I}$  с гранулированными Ag-содержащими сорбентами на основе  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ . 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-7Ag}\Delta_3$ , 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-7Ag}\Gamma\Gamma$ , 4 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3.5Ag}\Gamma\Gamma\text{-3.5Ag}\Delta_3$ .

В то же время в отличие от  $\text{SiO}_2$ , не содержащего соединения Ag, при пропускании газового потока, содержащего  $\text{CH}_3\text{I}$ , через слой гранулированного  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ , не содержащего Ag и нагретого до  $\sim 423\text{ K}$ , в газовой фазе регистрируются полосы пропускания не только  $\text{CH}_3\text{I}$ , но и других соединений. При этом полосы пропускания в диапазоне  $3040\text{--}2750$  и  $1220\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  также присутствуют в ИК спектрах, зарегистрированных в опытах с Ag-содержащими сорбентами на основе  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4).

Учитывая возможность терморазложения  $\text{CH}_3\text{I}$  при пропускании газового потока через слой нагретого  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ , не содержащего соединения Ag, нельзя исключать участия продуктов терморазложения  $\text{CH}_3\text{I}$  в процессах образования различных газообразных соединений также и при взаимодействии  $\text{CH}_3\text{I}$  с Ag-содержащими сорбентами на основе  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Пропускание газового потока, содержащего  $\text{CH}_3\text{I}$ , через слой сорбентов на основе  $\text{SiO}_2$  или  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащих соединения Ag, приводит к образованию газообразных продуктов, полосы пропускания которых отчетливо видны на ИК спектрах (рис. 3, а, б, спектры 2–6; рис. 4, а, б, спектры 2–4). При этом из рис. 3 и 4 видно, что как в Ag, так и в воздухе ИК-спектры во всех случаях содержат практически одинаковый набор полос пропускания, включая полосы  $\text{CH}_3\text{I}$ .

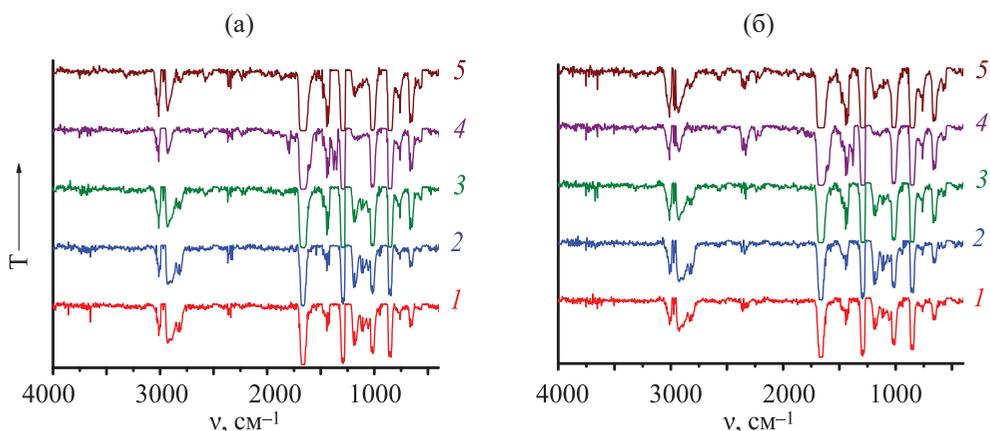
Близость ИК спектров газовой фазы для всех Ag-содержащих сорбентов на определенной матрице указывает на то, что во всех случаях в опытах с определенной матрицей образуются газообразные продукты, содержащие близкие функциональные группы.

Для идентификации в газовой фазе возможных продуктов взаимодействия  $\text{CH}_3\text{I}$  с Ag-содержащими сорбентами на основе  $\text{SiO}_2$  или  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$  было проведено сравнение полученных ИК спектров с ИК спектрами химических соединений, которые могут образовываться в процессе взаимодействия [14, 15]. Перед проведением сравнения в экспериментальных спектрах были исключены полосы, принадлежащие  $\text{CH}_3\text{I}$  (рис. 5, 6).

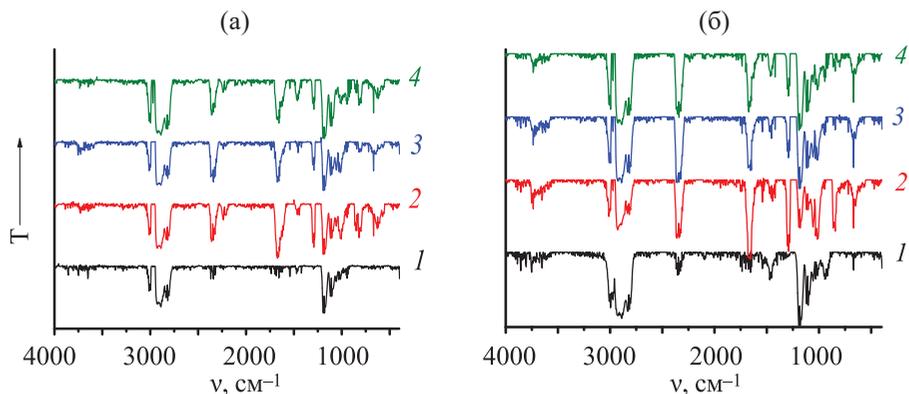
Необходимо отметить, что ИК спектры газовой фазы, полученные после взаимодействия  $\text{CH}_3\text{I}$  с гранулированными Ag-содержащими сорбентами на основе  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ , практически совпадают со спектрами, полученными для газовой фазы, образовавшейся после взаимодействия  $\text{CH}_3\text{I}$  с гранулированными Ag-содержащими сорбентами на основе  $\text{SiO}_2$ . Единственное различие в ИК спектрах заключается в интенсивности полос пропускания.

ИК спектры газовой фазы для Ag-содержащих сорбентов на основе  $\text{SiO}_2$  или  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$  помимо полос поглощения в диапазоне  $3060\text{--}2750$  и  $1220\text{--}900\text{ cm}^{-1}$  также содержат полосы в областях  $2390\text{--}2290$ ,  $1720\text{--}1560$ ,  $1520\text{--}1390$ ,  $1340\text{--}1260$ ,  $890\text{--}780$  и  $740\text{--}530\text{ cm}^{-1}$  (рис. 5, 6).

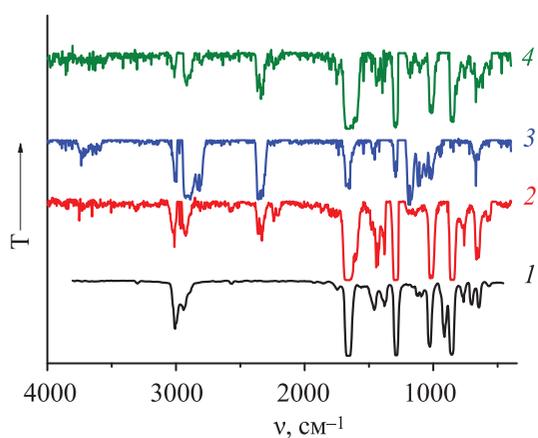
На рис. 7 приведены ИК спектры  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$  [14],  $\text{CH}_3\text{NO}_3$  [9] и газовой фазы, образующейся в атмосфере воздуха после взаимодействия газообразного  $\text{CH}_3\text{I}$  с сорбентами  $\text{SiO}_2\text{-2Ag8Ni-NH}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-7Ag}\Gamma\Gamma$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2Ag8Ni-NH}_3$ . Как видно из рис. 7, ИК спектр газовой фазы, образующейся после взаимодействия газообразного  $\text{CH}_3\text{I}$  с сорбентами  $\text{SiO}_2\text{-2Ag8Ni-NH}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2Ag8Ni-NH}_3$ , содержит основное количество полос поглощения  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{NO}_3$ , за исключением области  $2300\text{--}2350\text{ cm}^{-1}$ .



**Рис. 5.** ИК спектры газовой фазы, образующейся в атмосфере Ag (а) или воздуха (б) после взаимодействия газообразного  $\text{CH}_3\text{I}$  с Ag-содержащими сорбентами на основе  $\text{SiO}_2$ . (после вычитания полос пропускания  $\text{CH}_3\text{I}$ ). 1 –  $\text{SiO}_2$ -7AgГГ, 2 –  $\text{SiO}_2$ -7AgАмк, 3 –  $\text{SiO}_2$ -3.5AgГГ-3.5AgАз, 4 –  $\text{SiO}_2$ -2Ag8Ni-NH<sub>3</sub>, 5 –  $\text{SiO}_2$ -7AgАз.



**Рис. 6.** ИК спектры газовой фазы, образующейся в атмосфере Ag (а) или воздуха (б) после взаимодействия газообразного  $\text{CH}_3\text{I}$  с гранулированными сорбентами на основе  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$ , как содержащими Ag, так и без него (после вычитания полос пропускания  $\text{CH}_3\text{I}$ ). 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -7AgАз, 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -7AgГГ, 4 –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -3.5AgГГ-3.5AgАз.



**Рис. 7.** ИК спектры  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_3$  (1) [14] и газовой фазы, образующейся в атмосфере воздуха после взаимодействия газообразного  $\text{CH}_3\text{I}$  с сорбентами  $\text{SiO}_2$ -2Ag8Ni-NH<sub>3</sub> (2),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -7AgГГ (3) и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2Ag8Ni-NH<sub>3</sub> (4).

В ИК спектре газовой фазы, образованной после взаимодействия  $\text{CH}_3\text{I}$  с сорбентами  $\text{SiO}_2$ -2Ag8Ni-NH<sub>3</sub> и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2Ag8Ni-NH<sub>3</sub>, а также  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -7AgГГ, также присутствуют полосы в диапазоне 2300–2350  $\text{cm}^{-1}$ . Не исключено, что наличие данных полос может быть связано с частичным попаданием  $\text{CO}_2$  из воздуха в кюветы для измерения ИК спектров. Однако следует отметить, что интенсивность пиков в данной области для сорбентов на основе  $\text{SiO}_2$  и  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$  различна. Для сорбентов на  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются более интенсивные пики по сравнению с аналогичными данными для сорбентов на основе  $\text{SiO}_2$ . Присутствие интенсивных пиков для сорбентов на основе  $g\text{-Al}_2\text{O}_3$  позволяет предположить, что образование  $\text{CO}_2$  в системе может быть связано с термическим разложением продуктов взаимодействия  $\text{CH}_3\text{I}$  с Ag-содержащими сорбентами.

**Таблица 2.** Основные полосы пропускания (см<sup>-1</sup>) в экспериментальном ИК спектре газовой фазы, образующейся в результате взаимодействия CH<sub>3</sub>I с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-7AgГГ, (получен в данной работе) и ИКспектрах предполагаемых органических соединений

Экспериментальный спектр	CH <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> [17]	CH <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> [18]	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> [14]	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> [15]	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> [15]	CH <sub>3</sub> OH [15]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH [15]
3888, 3856, 3831, 3809, 3736						3695, 3674*	
—						<b>3655</b>	<b>3663*</b>
<b>3648</b>							
3620, 3604, 3596, 3588							
—				3298			
<b>3007</b>		<b>3006</b>		<b>3007*</b>	<b>3011</b>		
<b>2996</b>	<b>2996*</b>						
<b>2980*</b>						<b>2980*</b>	<b>2988*</b>
<b>2959*</b>			<b>2958*</b>				
<b>2948</b>		<b>2950</b>		<b>2940*</b>		<b>2940</b>	
<b>2924*</b>						<b>2925</b>	
—							2906*
<b>2888*</b>					<b>2890*</b>		
—						2868, 2851	
<b>2832</b>						<b>2830</b>	
2823*, 2804					<b>2809</b>		
—			2767				
—			2477	2567			
—					2411		
2360*, 2356, 2341, 2332, 2324					2090	2085, 2067	
—							
<b>1752</b>				<b>1747</b>			
1736, 1720							
<b>1678*</b>	<b>1676*</b>	<b>1678</b>		<b>1673</b>			
<b>1656*</b>				<b>1648*</b>			
1647, 1638, 1624							
—			1592*, 1575*				
—				1560			
1540							
—			1516				
<b>1473</b>			<b>1483</b>			<b>1480</b>	
1464*							
<b>1456</b>			<b>1452</b>	<b>1459*</b>		<b>1457</b>	
—							
<b>1444</b>	<b>1440*</b>				<b>1450*</b>		<b>1450</b>
<b>1432</b>		<b>1433</b>					
<b>1420</b>			<b>1414</b>				
—			1382*	1380*			1409, 1394*, 1381
—						1377, 1363*, 1325	
<b>1300*</b>	<b>1304*</b>						
<b>1292*</b>		<b>1290</b>		<b>1295</b>			
<b>1284</b>				<b>1283*</b>			1249*, 1230
—							
1192*							
<b>1180*</b>	<b>1184*</b>	<b>1177</b>					
1171*					<b>1170*</b>		
1117*				<b>1120</b>			
1104*							
<b>1089</b>			<b>1087*</b>	<b>1094</b>	<b>1091</b>		
—							
<b>1056*</b>						<b>1054*</b>	1076, 1066*
<b>1032*</b>				<b>1028*</b>		<b>1036*</b>	<b>1056</b>
<b>1016*</b>	<b>1008*</b>	<b>1018</b>				<b>1014</b>	<b>1029</b>
952, 944							

Таблица 2 (продолжение)

Экспериментальный спектр	CH <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> [17]	CH <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> [18]	CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub> [14]	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> NO <sub>3</sub> [15]	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> [15]	CH <sub>3</sub> OH [15]	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH [15]
<b>937</b>			<b>932*</b>		<b>930*</b>		
–			918	914*			
<b>907*</b>			<b>906</b>				893*, 883,
–							874
<b>864*</b>		<b>853</b>		<b>856*</b>			
<b>844*</b>	<b>844*</b>			764*			
–	732						
<b>720</b>			<b>720</b>				
<b>693</b>				<b>702*</b>			
683							
<b>676</b>			<b>672*</b>				<b>676</b>
<b>668*</b>			<b>662*</b>				
<b>656</b>		<b>655</b>	–				
<b>650</b>	<b>644*</b>		<b>647*</b>	<b>645*</b>			
–			607				
<b>568</b>	<b>568</b>			<b>569</b>			
549, 520, 472, 432, 424							

\* Отмечены пики с поглощением более 40%.

Подтверждением данного предположения служит близость ИК спектров газовой фазы, образованной в Ag или воздухе после взаимодействия CH<sub>3</sub>I с сорбентами SiO<sub>2</sub>–2Ag<sub>8</sub>Ni–NH<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–7AgГГ (рис. 5, 6). Присутствие полос поглощения в области 2300–2350 см<sup>-1</sup>, характерных для CO<sub>2</sub> [14–16], в ИК спектрах газовой фазы, образующейся как в Ag, так и в воздухе после взаимодействия CH<sub>3</sub>I с исследованными сорбентами, позволяет сделать вывод о том, что в условиях эксперимента происходит разложение органических соединений с образованием CO<sub>2</sub>.

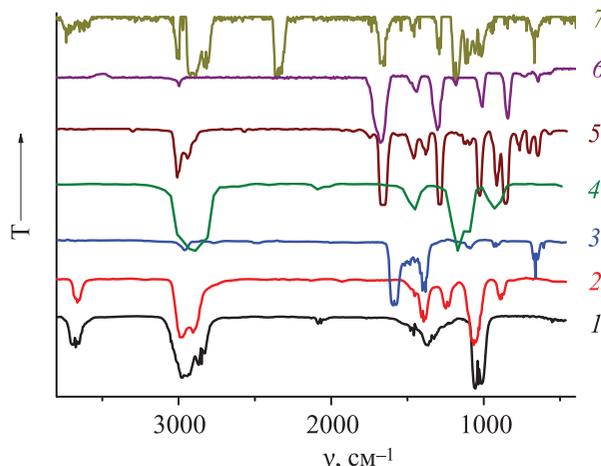


Рис. 8. ИК спектры CH<sub>3</sub>OH (1), C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (2), CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> (3), CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> (4), CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> (5) и CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> (6) [9, 14–16] и газовой фазы, образующейся в атмосфере воздуха после взаимодействия CH<sub>3</sub>I с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–7AgГГ (7).

Как отмечалось выше, для Ag-содержащих сорбентов на основе g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, за исключением Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–2Ag<sub>8</sub>Ni–NH<sub>3</sub>, после взаимодействия с CH<sub>3</sub>I в газовой фазе помимо CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> присутствуют другие органические соединения.

На рис. 8 представлены ИК спектры CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, а также для сравнения ИК-спектр газовой фазы, образующейся в атмосфере воздуха после взаимодействия CH<sub>3</sub>I с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–7AgГГ. Как видно из рис. 8, спектр газовой фазы, образующейся в атмосфере воздуха после взаимодействия CH<sub>3</sub>I с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–7AgГГ (спектр 5), достаточно сложен и включает полосы пропускания, характерные для CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>OH и CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> [14–16].

Для сравнения в табл. 2 приведены основные полосы поглощения с интенсивностью более 5% в экспериментальном ИК спектре газовой фазы, образующейся в результате взаимодействия CH<sub>3</sub>I с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–7AgГГ (получен в данной работе), и спектрах предполагаемых газообразных органических соединений. Жирным шрифтом выделены полосы соединений, наблюдаемые в экспериментальном ИК спектре. Следует отметить, что не все интенсивные полосы, характерные для индивидуальных соединений, присутствуют в экспериментальном ИК спектре. Так, для CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> из 12 полос пропускания с интенсивностью более 40% [15] в эксперименталь-

ном спектре присутствует 9 полос, для CH<sub>3</sub>OH из 5 полос – 3 [15], для C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH из 7 полос – 2 [15] и для CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> из 9 полос – 6 [14]. Для CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> в экспериментальном спектре присутствует все полосы поглощения с интенсивностью более 40% [15, 17, 18].

Сравнение экспериментальных ИК спектров со спектрами предполагаемых органических соединений, приведенными в работах [9, 14, 15], показало, что газовая фаза, образованная в результате взаимодействия CH<sub>3</sub>I с Ag-содержащими сорбентами на основе SiO<sub>2</sub> и g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержит сложную смесь газообразных продуктов, таких как метилнитрат CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, этилнитрат CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>, диметилвый эфир CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH и, возможно, CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub> [9, 14, 15]. Отсутствие большого количества интенсивных полос C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH в экспериментальном ИК спектре позволяет сделать вывод об его отсутствии в продуктах взаимодействия CH<sub>3</sub>I с Ag-содержащими сорбентами. Таким образом, можно утверждать, что основными газообразными продуктами взаимодействия CH<sub>3</sub>I с Ag-содержащими сорбентами на основе SiO<sub>2</sub> и g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являются CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> [9, 14]. Анализ относительного содержания продуктов взаимодействия CH<sub>3</sub>I с Ag-содержащими сорбентами в газовой фазе может составить цель отдельного исследования.

Поскольку сорбенты, предназначенные для локализации CH<sub>3</sub>I, должны сохранять свою эффективность в широком интервале температур, нами на примере SiO<sub>2</sub>–2Ag8Ni–NH<sub>3</sub> был исследован состав газовой фазы, которая образуется в атмосфере воздуха при взаимодействии CH<sub>3</sub>I с исследуемыми сорбентами в интервале температур 293–423 К.

На рис. 9 приведены ИК спектры газовой фазы, образующейся в атмосфере воздуха после взаимодействия газообразного CH<sub>3</sub>I с SiO<sub>2</sub>–2Ag8Ni–NH<sub>3</sub>, в зависимости от температуры сорбента. Перед анализом спектров было произведено вычитание полос пропускания CH<sub>3</sub>I. Как видно из рис. 9, ИК спектры, полученные в экспериментах с SiO<sub>2</sub>–2Ag8Ni–NH<sub>3</sub>, имеющего температуру в диапазоне 343–423 К, близки между собой, хотя и наблюдаются некоторые различия. Так с увеличением температуры SiO<sub>2</sub>–2Ag8Ni–NH<sub>3</sub> до 423 К в ИК спектрах появляются новые полосы в области 2300 см<sup>-1</sup>, которые могут быть отнесены к CO<sub>2</sub> [16].

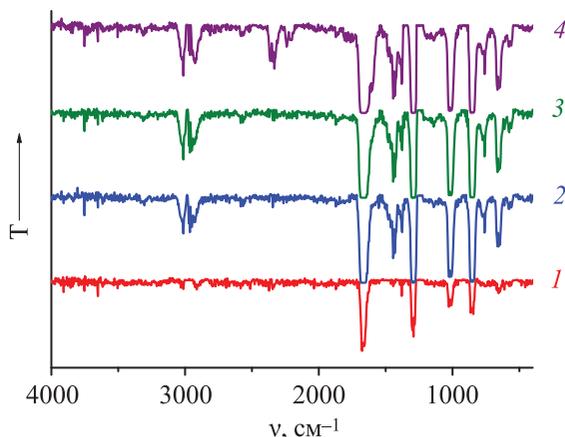


Рис. 9. ИК спектры газовой фазы, образующейся в атмосфере воздуха при взаимодействии CH<sub>3</sub>I с SiO<sub>2</sub>–2Ag8Ni–NH<sub>3</sub>, в зависимости от температуры сорбента (после вычитания полос пропускания CH<sub>3</sub>I). 1 – 293 К, 2 – 343 К, 3 – 383 К, 4 – 423 К.

Важно отметить, что в экспериментах с сорбентом, имеющим комнатную температуру (293 К), в ИК спектрах газовой фазы также присутствуют полосы новых газообразных соединений. Таким образом, независимо от температуры сорбента на основе SiO<sub>2</sub>, содержащего соединения Ag, основным продуктом его взаимодействия с CH<sub>3</sub>I является не только CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, но и CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>. Кроме того, в газовой фазе могут присутствовать CO<sub>2</sub> и пары молекулярного I<sub>2</sub>. В случае сорбентов на основе g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> помимо CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> в газовой фазе также могут присутствовать CH<sub>3</sub>OH и CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>.

Поскольку CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> и CO<sub>2</sub> могут содержать <sup>14</sup>C, то необходима их локализация. Для локализации CO<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub>OH можно использовать сорбционные методы, причем в качестве поглотителей можно применять как твердые сорбенты, так и жидкие среды.

Для локализации CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> можно использовать барботеры с различными водными растворами. Известно, что гидролиз CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> протекает с образованием CH<sub>3</sub>OH и HNO<sub>3</sub> [19]. Можно предположить по аналогии, что гидролиз CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> будет приводить к образованию C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и HNO<sub>3</sub>. Образование спиртов при гидролизе CH<sub>3</sub>NO<sub>3</sub> и CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> позволит локализовать <sup>14</sup>C в растворе.

В заключение следует отметить, что системы очистки газовой фазы при переработке ОЯТ должны включать различные сорбционные модули, предназначенные для локализации как летучих соединений

радиоиода, так и продуктов взаимодействия  $\text{CH}_3\text{I}$  с Ag-содержащими сорбентами.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iodine Pathways and Off-Gas Stream Characteristics for Aqueous Reprocessing Plants—A Literature Survey and Assessment: Report INL/EXT-13-30119. 2013. 39 p.
2. Agrawal S.K., Chauhan A., Mishra A. // Nucl. Eng. Des. 2006. Vol. 236. P. 812.
3. Behaviour of Iodine Project: Report NEA/CSNI. 2011, N R11. 51 p.
4. Кулюхин С.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81, № 10. С. 960.
5. State of the Art Report on Iodine Chemistry: Report NEA/CSNI. 2007, N R1. 60 p.
6. 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.
7. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А. и др. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 4. С. 353.
8. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А. и др. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 227.
9. Sakurai T., Takahashi A. // J. Nucl. Sci. Technol. 1988. Vol. 25, N 9. P. 753.
10. Гаспарян М.Д. Локализация летучих радионуклидов на керамических высокопористых блочно-ячеистых материалах в процессах обращения с РАО и ОЯТ: Автореф. дис. ... д.т.н. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2016. 33 с.
11. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А. и др. Патент RU 2479347. Заяв. 20.04.2013. Приоритет от 19.03.2012.
12. Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Коновалова Н.А., Румер И.А. Патент RU 2346347.
13. Кулюхин С.А., Михеев Н.Б., Каменская А.Н. и др. Патент RU 2346346.
14. База данных ИК спектров SDBSWeb. <https://sdbweb.aist.go.jp> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology). Дата посещения: 05.10.2019.
15. База данных NIST Standard Reference Database Number 69. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Дата посещения: 05.10.2019.
16. База данных ИК спектров IR-Spektrensammlung der ANSYCO GmbH. <http://www.ansyco.de>. Дата посещения: 05.10.2019 г.
17. Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry / Eds H.J. Emeleus, A.G. Sharpe. New York: Academic, 1964. Vol. 6. P. 99.
18. Korolevich M.V., Sivchik V.V., Zhbankov R.G., Lastochkina V.A. // J. Appl. Spectrosc. 1986. Vol. 45, N 6. P. 1275–1280.
19. Эмануэль М.Н., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики (гомогенные реакции). М.: Высш. шк., 1969. С. 159.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ТРИТИЯ В ОБРАЗЦАХ ОБЛУЧЕННОГО ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА

© 2021 г. В. Н. Момотов\*, Е. А. Ерин, А. Ю. Волков, Д. Е. Тихонова, А. С. Куприянов

*Научно-исследовательский институт атомных реакторов,  
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9  
\*e-mail: momotov@niiar.ru*

Получена 19.08.2019, после доработки 14.01.2020, принята к публикации 15.01.2020

Разработана и метрологически аттестована методика определения удельной активности трития в образцах облученного ядерного топлива (ОЯТ). С использованием разработанной методики определена удельная активность трития в образцах смешанного уран-плутониевого нитридного ядерного топлива, облученного в реакторах БОР-60 и БН-600, которая составила  $8.5 \times 10^6 \pm 1.1 \times 10^5$  и  $2.6 \times 10^6 \pm 2.0 \times 10^5$  Бк/г соответственно. Проведена оценка содержания трития в оболочке твэла, облученного в реакторе БН-600, и эффективности процедуры волоксации СНУП ОЯТ для удаления трития.

**Ключевые слова:** смешанное нитридное уран-плутониевое облученное ядерное топливо, тритий, волоксация, жидкостно-сцинтилляционный счет

**DOI:** 10.31857/S003383112101010X

## ВВЕДЕНИЕ

Программа развития ядерной энергетики России предполагает переход к замкнутому топливному циклу, ориентированному на снижение количества радиоактивных отходов при переработке топлива [1]. Одним из нуклидов, образующихся в процессе эксплуатации ядерного реактора, является тритий.

Тритий обладает политропным воздействием на органы, ткани и, как следствие, является более токсичным радионуклидом по сравнению с другими  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучателями (такими как  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ), имеющими близкий характер распределения. Тритий отнесен ООН к наиболее опасным радионуклидам, что требует особого контроля над его распределением в процессе обращения с облученным ядерным топливом с целью недопущения попадания в окружающую среду [2].

Самыми распространенными методами переработки ОЯТ в настоящее время являются водно-экстракционные технологии. В процессе переработки тритий распределяется по всем водно-органическим продуктам технологического процесса, что приводит к образованию большого объема тритий-

содержащих радиоактивных отходов. Одним из возможных путей решения данной проблемы является введение стадии окисления ОЯТ до его растворения – волоксации, что приведет к снижению количества тритийсодержащих жидких радиоактивных отходов и упростит дальнейшее обращение с ними [3–6].

Для контроля эффективности процесса волоксации, обоснования технологии переработки ОЯТ с целью минимизации поступления тритийсодержащих отходов в окружающую среду, верификации расчетных кодов необходима надежная методика количественного определения трития в ОЯТ.

Целью данной работы является разработка способа определения удельной активности трития в образцах облученного ядерного топлива.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика определения удельной активности трития в облученном топливе включает следующие стадии: растворение навески образца облученного ядерного топлива; дистилляция части раствора облученного ядерного топлива; при необходимости

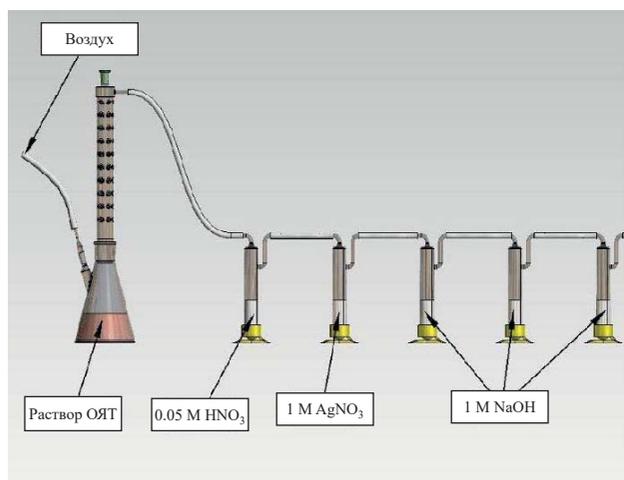


Рис. 1. Схема аппарата растворения образца ОЯТ.

снижение содержания  $^{106}\text{Ru}$  в полученном конденсате; отбор аликвоты из конденсата и определение удельной активности трития; расчет удельной активности трития в исходном образце ОЯТ.

Определение удельной активности трития проводили в образцах смешанного нитридного уран-плутониевого топлива, облученных в реакторах БОР-60 и БН-600 до выгорания 2.57 и 5.57% тяжелых атомов соответственно. Образец СНУП топлива, облученный в реакторе БОР-60, выдержан на момент анализа в течение 8 лет [7]. Образец СНУП топлива, облученный в реакторе БН-600, анализировали дважды – через 1.5 (образец №1) и 2.5 года (образец №2) после извлечения из реактора.

Образец топлива растворяли с использованием аппарата, который представлял собой коническую колбу Эрленмейера объемом 500 мл, снабженную дефлегматором высотой 150 мм, последовательно соединенным с шестью ловушками (рис. 1). Пять ловушек представляют собой поглотители Петри, содержащие: первый – раствор  $0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{HNO}_3$ ; второй – раствор  $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{AgNO}_3$  в  $0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{HNO}_3$ ; третий, четвертый и пятый – раствор  $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{NaOH}$ .

Объем растворов во всех поглотителях Петри –  $30 \text{ см}^3$ , в ловушке с карбонатом натрия –  $50 \text{ см}^3$ . Первая ловушка предназначена для улавливания отлетающего при растворении образца ОЯТ рутения, вторая – для поглощения изотопов иода, три щелочных поглотителя – для улавливания  $^{14}\text{C}$ , выделяющегося в виде углекислого газа.

Для доказательства герметичности аппарата растворения и отсутствия потерь трития при растворении ОЯТ предварительно была проведена серия экспериментов с применением аппарата, аналогичного аппарату растворения ОЯТ, представленному на рис. 1. Отличие состояло в том, что используемый в модельных экспериментах аппарат растворения содержал два поглотителя Петри с растворами  $0.05 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{HNO}_3$ .

В предварительно взвешенную коническую колбу вносили раствор  $8 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{HNO}_3$  объемом 245 мл. Туда же с использованием автоматического дозатора вносили 5 мл метрологически аттестованного азотнокислого раствора трития. Собирали аппарат растворения, нагревали раствор до  $95\text{--}100^\circ\text{C}$ , указанный диапазон температур выдерживали в течение 7 ч. После окончания нагрева раствор охлаждали до комнатной температуры, колбу с раствором взвешивали, растворы в колбе и поглотителях Петри анализировали на содержание трития методом ЖСС.

Растворение навески облученного ядерного топлива проводили в 250 мл  $8 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1} \text{HNO}_3$ , ступенчато повышая температуру: вначале до  $50^\circ\text{C}$  для поддержания самопроизвольно протекающей реакции в течение 0.5 ч, после прекращения активного газовыделения – до  $80^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 1.5 ч, далее – до  $95^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 3 ч. На следующий день продолжили растворение в течение 7 ч при  $95^\circ\text{C}$  с целью растворения нерастворенного остатка.

Ступенчатый ход растворения необходим для предотвращения проскока летучих продуктов деления через дефлегматор и полноты улавливания отходящих газообразных продуктов. Для устранения застойных зон в течение всего времени растворения систему продували воздухом с использованием перистальтического насоса MasterflexL/S-77200-60, размещенного в операторском помещении, или озон-воздушной смесью с использованием лабораторного озонатора ОГВК-05С.

Схема установки для получения и сбора конденсата, содержащего тритий, представлена на рис. 2. Предварительно с использованием азотнокислых растворов с известной удельной активностью трития проводили серию модельных экспериментов по установлению коэффициента перехода  $K_{\text{ц}}$ . В кони-

ческую колбу вносили 250 мл азотнокислого раствора трития с известной удельной активностью. Колбу соединяли с водяным холодильником. Раствор нагревали до 95–100°C, конденсат собирали в коническую колбу. Нагревание продолжали до получения конденсата объемом 50 мл. Для определения содержания трития из конденсата отбирали три аликвоты объемом 0.02 мл. Удельную активность трития в отобранных аликвотах определяли методом ЖСС.

Содержание трития в оболочке твэла, облученного в реакторе БН-600, определяли после растворения оболочки в смеси 8 моль·л<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> и 0.05 моль·л<sup>-1</sup> HF с использованием аппарата растворения, аналогичного представленному на рис. 1, и получения конденсата объемом 50 мл с использованием установки, представленной на рис. 2.

Бета-спектрометрические измерения проводили на ультранизкофоновом жидкосцинтилляционном β-счетчике Quantulus-1220, предварительно откалиброванном с использованием специализированных эталонных источников. Процедуры подготовки источника и проведения измерений описаны в работе [7].

Гамма-спектрометрические измерения проводили с помощью спектрометра, состоящего из детектора ДГДК, предусилителя ПУ-Г-1К2 и спектрометрической платы SBS-50М, выпускаемой фирмой «Грин Стар Технолоджис».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов по доказательству герметичности аппарата растворения представлены в табл. 1.

Показано, что при нагревании до 95–100°C в течение 7 ч убыль массы раствора составляет менее 0.4%, а содержание трития остается неизменным в

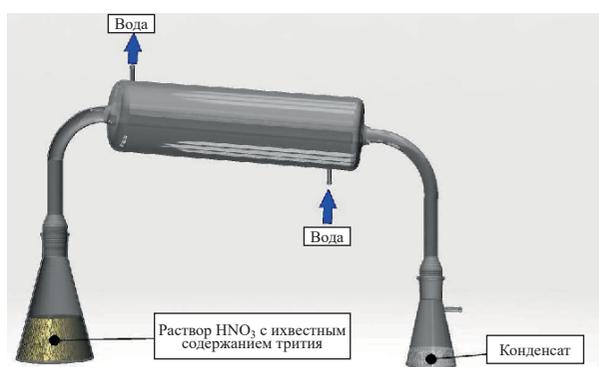


Рис. 2. Схема установки для получения и сбора конденсата.

пределах погрешности метода ЖСС. Следовательно, применяемый аппарат растворения является герметичным и исключает потерю выделяющихся в процессе растворения газообразных веществ. В поглотителях Петри тритий не обнаружен. Это указывает на то, что высота применяемого дефлегматора достаточна для конденсации паров воды и кислоты.

Для определения удельной активности трития в растворе СНУП ОЯТ необходимо его отделение от основной части раствора. В качестве способа отделения трития была выбрана дистилляция части раствора ОЯТ. Для установления доли трития, переходящего в конденсат при дистилляции, необходимо определить коэффициент его перехода ( $K_{п}$ ). Проведена серия из 8 экспериментов по определению коэффициента перехода трития. Результаты представлены в табл. 2.

Полученные данные свидетельствуют о том, что величина  $K_{п}$  в исследуемых экспериментальных условиях остается неизменной в пределах погрешности определения. При объемах исходного азотнокислого раствора 250 мл и получаемого конденсата 50 мл величина коэффициента перехода трития составила  $0.24 \pm 0.02$  [8].

Таблица 1. Результаты оценки потерь массы раствора при растворении ОЯТ

Масса раствора исходная, г	Масса раствора конечная, г	Убыль массы раствора, г	Убыль массы раствора, %	Содержание <sup>3</sup> H в колбе		Изменение содержания <sup>3</sup> H, %
				исходное, Бк	конечное, Бк	
311.06	310.26	0.8	0.26	$5.23 \times 10^6$	$5.17 \times 10^6$	-1.15
311.37	310.17	1.2	0.39	$5.23 \times 10^6$	$5.36 \times 10^6$	+2.49
311.18	310.08	1.1	0.35	$5.23 \times 10^6$	$5.28 \times 10^6$	+0.96
311.12	310.12	1.0	0.32	$5.23 \times 10^6$	$5.12 \times 10^6$	-2.10

**Таблица 2.** Результаты определения доли трития, перешедшего в конденсат

Концентрация $\text{HNO}_3$ , моль·л <sup>-1</sup>	Активность трития в исходном растворе $A_{3\text{H}}^1$ , Бк	Активность трития в конденсате $A_{3\text{H}}^2$ , Бк	$K_{\text{п}}$
8	$5.29 \times 10^6$	$1.26 \times 10^6$	0.24
8	$5.26 \times 10^6$	$1.15 \times 10^6$	0.22
7	$5.23 \times 10^6$	$1.20 \times 10^6$	0.23
7	$5.20 \times 10^6$	$1.20 \times 10^6$	0.23
7	$5.32 \times 10^6$	$1.36 \times 10^6$	0.26
6	$5.21 \times 10^6$	$1.20 \times 10^6$	0.23
6	$5.23 \times 10^6$	$1.26 \times 10^6$	0.24
5	$5.28 \times 10^6$	$1.26 \times 10^6$	0.24
Среднее значение $K_{\text{п}}$			0.24±0.02

На основании полученного массива экспериментальных данных предложен алгоритм расчета коэффициента перехода для любых соотношений исходного раствора и конденсата [9].

Анализ образца СНУП ОЯТ, облученного в реакторе БОР-60, показал, что тритий, отделенный от основного раствора ОЯТ дистилляцией, имеет достаточную степень очистки от остальных компонентов и без помех идентифицируется методом ЖСС. Полученная величина удельной активности трития составила  $8.5 \times 10^6 \pm 1.1 \times 10^5$  Бк/г СНУП. [7, 8, 10].

Конденсат, полученный при дистилляции части раствора СНУП топлива, облученного в реакторе БН-600, содержал значительные количества изотопа  $^{106}\text{Ru}$ . Энергия бета-излучения  $^{106}\text{Ru}$  ( $E_{\beta\text{cp}} = 10.1 \text{ кэВ}$ ,  $E_{\beta\text{max}} = 39.4 \text{ кэВ}$ ) находится в одном диапазоне с энергией бета-излучения трития и мешает его определению.

**Таблица 3.** Результаты определения содержания  $^3\text{H}$  в топливе

Номер измерения	Содержание трития в топливе, Бк/г	
Образец № 1	1	$2.5 \times 10^6 \pm 1.8 \times 10^5$
	2	$2.1 \times 10^6 \pm 1.4 \times 10^5$
	3	$2.2 \times 10^6 \pm 1.4 \times 10^5$
	4	$2.7 \times 10^6 \pm 1.9 \times 10^5$
	5	$2.7 \times 10^6 \pm 1.9 \times 10^5$
	6	$3.0 \times 10^6 \pm 2.2 \times 10^5$
	7	$3.0 \times 10^6 \pm 2.2 \times 10^5$
Образец № 2	8	$2.8 \times 10^6 \pm 2.0 \times 10^5$
	9	$2.5 \times 10^6 \pm 1.8 \times 10^5$
Среднее значение:		$2.6 \times 10^6 \pm 2.0 \times 10^5$

По результатам  $\gamma$ -спектрометрического анализа содержание  $^{106}\text{Ru}$  в конденсате, определенное по дочернему радионуклиду  $^{106}\text{Rh}$ , составило  $1.7 \times 10^7$  Бк/мл. Определить содержание  $^3\text{H}$  на полученном фоне активности  $^{106}\text{Ru}$  методом ЖСС не удалось.

Было предпринято несколько попыток снизить содержание рутения в конденсате различными способами: ионообменная хроматография, отгонка рутения с окислителем, учет вклада рутения в аппаратурный спектр трития. В итоге найден способ очистки конденсата от рутения, позволяющий снизить активность рутения с  $10^7$  Бк/мл до единиц беккерелей. Найденный способ удаления рутения оформлен в качестве секрета производства (ноу-хау), исключительные права на который принадлежат НИИАР.

Результаты определения удельной активности  $^3\text{H}$  в СНУП топливе, облученном в реакторе БН-600, определенные в соответствии с разработанной методикой, представлены в табл. 3.

Удельная активность трития в СНУП ОЯТ, рассчитанная по результатам, представленным в табл. 3, составила  $(2.6 \pm 0.2) \times 10^6$  Бк/г [10].

Полученные результаты хорошо согласуются с данными, представленными в работе [11], где величина удельной активности трития в урановом оксидном ОЯТ с выгоранием 2.5% составила  $(3.6 \pm 0.5) \times 10^6$  Бк/г, и с данными работы работы [7], по результатам которой удельная активность трития в СНУП ОЯТ, облученном в реакторе БОР-60 до выгорания 2.57%, составила  $(8.5 \pm 1.1) \times 10^6$  Бк/г.

Расхождение экспериментальных результатов определения удельной активности трития может быть обусловлено различными типом топлива, видами реактор-

**Таблица 4.** Результаты определения удельной активности  $^3\text{H}$  в оболочке твэла

Номер образца	Удельная активность трития, Бк/г
1	$1.2 \times 10^5$
2	$3.7 \times 10^5$
Среднее	$2.5 \times 10^5$

ных установок и параметрами облучения топливной композиции. Так, в исследованиях [12–14] утверждается, что одним из факторов, определяющих величину удельной активности трития в ОЯТ, является температура топлива в момент облучения, с ростом температуры содержание трития в топливной композиции уменьшается.

В работах [14–16] показано, что более 95% трития способно диффундировать через оболочку твэла. Это хорошо коррелирует с утверждением о том, что при проколе оболочки твэла со СНУП топливом, облученным в реакторе БОР-60, в отходящих газах тритий обнаружен не был [17].

С учетом полученных результатов и сделанных предположений о диффузии трития из топливной композиции, а также исходя из вопросов радиационной безопасности, необходимы исследования путей миграции трития в технологических контурах реакторной установки, в том числе определение содержания трития в оболочках твэлов. Результаты определения удельной активности  $^3\text{H}$  в оболочке твэла, облученного в реакторе БН-600, представлены в табл. 4 [10].

Полученные данные согласуются с результатами исследований, приведенных в работе [18], где содержание трития в оболочке твэла с урановым оксидным топливом и выгоранием 6.6–7.1% составило  $1.2 \times 10^5$  Бк/г. По результатам исследований авторов работы [19], содержание трития в оболочке твэла с урановым оксидным топливом с выгоранием 3.8% оценено на уровне  $9.0 \times 10^6$  Бк/г. Расхождение экспериментальных результатов, возможно, связано с материалом оболочки твэла, в которой тритий задерживается по-разному, и с режимами облучения топлива.

Предложенная методика определения удельной активности трития, основанная на дистилляции части исходного азотнокислого раствора ОЯТ, была применена для оценки эффективности операции волоксидации СНУП топлива, облученного в реакторе

БН-600 [20, 21]. Показано, что предложенные технологические режимы волоксидации позволяют снизить содержание трития в облученном СНУП топливе до уровня  $<0.2\%$  от его содержания в неволоксирированном образце [10, 21].

На основании проведенных исследований подготовлена и метрологически аттестована методика определения удельной активности трития в облученном ядерном топливе.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Алексеев С.В., Зайцев В.А.* Нитридное топливо для ядерной энергетики. М.: Техносфера, 2013. 240 с.
2. *Калистратова В.С., Беляев И.К., Жорова Е.С. и др.* Радиобиология инкорпорированных радионуклидов / Под ред. В.С. Калистратовой. М.: ФМБЦ им. А.И. Бурназяна ФМБА России, 2012. 464 с.
3. *Меркулов И.А., Тихомиров Д.В., Жабин А.Ю. и др.* Патент RU 2619583. Заявл. 01.09.2016. Опубл. 17.05.2017.
4. *Кудрявцев Е.Г., Гаврилов П.М., Ревенко Ю.А. и др.* Патент RU 2459299. Заявл. 20.04.2011. Опубл. 20.08.2012.
5. Радиохимическая переработка ядерного топлива АЭС. М.: Энергоатомиздат, 1983. 352 с.
6. *Волк В.И., Ватулин А.В., Бахрушин А.Ю., Полуэктов П.П., Суханов Л.П.* // *Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы.* 2005, № 2 (65). С. 107.
7. *Ерин Е.А., Момотов В.Н., Волков А.Ю. и др.* // *Радиохимия.* 2017. Т. 59, № 4. С. 325–330.
8. *Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Куприянов А.С., Тихонова Д.Е.* // *Изв. вузов. Физика.* 2018. Т. 61, № 12-2 (732). С. 64–66.
9. *Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю., Куприянов А.С., Тихонова Д.Е.* // *Сб. тр. АО «ГНЦ НИИАР».* 2018, № 4. С. 23–28.
10. *Момотов В.Н., Ерин Е.А., Волков А.Ю.* // IX Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия 2018»: Сб. тез. СПб., 17-21 сентября 2018 г. С. 187.
11. *Bray L.A., Burger L.L., Morgan L.G., Baldwin D.L.* Thermal Release of Volatile Fission Products from Irradiated Nuclear Fuel. Pacific Northwest Laboratory

- Operated for the U.S. Department of Energy by Battelle Memorial Institute, 1983. P. 5–14.
12. *Grosmann L.N., Hegland J.O.* Tritium Distribution in High-Power Zircaloy Fuel Elements: Report GEAP-12205. 1971. doi: 10.2172/4709102.
  13. *Wölfle R., Knieper J., Stöcklin G.* // *Radiochim. Acta.* 1981. Vol. 29. P. 153–157.
  14. *Goode J.H., Cox C.M.* The Distribution of Fission Product Tritium in a Zircaloy-Clad UO<sub>2</sub> Blanket Rod from PWR-1: Report ORNL-TM-2994. 1993. 23 p.
  15. *Устинов О.А., Кащеев В.А., Шадрин А.Ю. и др.* // *Атом. энергия.* 2018. Т. 125, вып. 4. С. 217–222.
  16. *Андреев Б.М., Зельвенский А.Д., Катальников С.Г.* Тяжелые изотопы водорода в ядерной технике. М.: ИздАТ, 2000. 344 с.
  17. *Звир Е.А., Крюков Ф.Н., Жителев В.А. и др.* // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР». Димитровград, 2017. С. 106–108.
  18. *Robinson S., Jubin R., Giaquinto J.* Tritium Behavior in Zircaloy Cladding from Used Light Water Reactor Fuel Rods – 14087 // *WM Symposia.* Phoenix, AZ, March 2–6, 2014. P. 3–11.
  19. *Robinson S., Jubin R., Giaquinto J.* Evaluation of Tritium Content and Release from Pressurized Water Reactor Fuel Cladding. Oak Ridge National Laboratory, 2015. P. 3–12.
  20. *Дмитриева О.С., Лакеев П.В., Макаров А.О., Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю.* // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР». Димитровград, 2018. С. 103–105.
  21. *Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Медведев М.Н. и др.* // IX Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия 2018»: Сб. тез. СПб., 17–21 сентября 2018 г. С. 274.

# ДЕЗАКТИВАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ В ПРИСУТСТВИИ СЕРЕБРА(II)

© 2021 г. Е. А. Ерин, В. Н. Момотов\*, А. Ю. Волков

*Научно-исследовательский институт атомных реакторов,  
433510, Димитровград Ульяновской обл., Западное шоссе, д. 9  
\*e-mail: momotov@niiar.ru*

Получена 19.08.2019, после доработки 24.09.2019, принята к публикации 15.10.2019

Представлены экспериментальные результаты в обоснование условий и режимов процесса дезактивации материалов и изделий от поверхностного  $\alpha$ -,  $\gamma$ -радиоактивного загрязнения. Предложены составы дезактивирующего раствора на основе смеси азотной и фосфорной кислот с добавлением двухвалентного серебра, обеспечивающие снижение поверхностного радиоактивного загрязнения в  $10^2$ – $10^3$  раз за 1 цикл дезактивации при комнатной температуре. Разработана схема регенерации серебра для его повторного использования, обеспечивающая выход серебра на уровне 95% с коэффициентом очистки от радиоактивных изотопов  $\approx 10^5$ .

**Ключевые слова:** дезактивация, поверхностная радиоактивная загрязненность, азотная кислота, фосфорная кислота, оксид серебра(II), титан, цирконий

**DOI:** 10.31857/S0033831121010111

## ВВЕДЕНИЕ

Дезактивация оборудования и изделий от радиоактивного загрязнения (в дальнейшем – просто загрязнения) является важной задачей современной атомной энергетики и промышленности. К настоящему времени накоплен достаточно большой опыт по дезактивации с использованием водяного пара и ультразвуковых колебаний [1–4], окислителей, восстановителей [5], комплексообразователей [6], значительное внимание уделяется электрохимическому способу дезактивации [7–11], применению лазерной техники [12, 13] и полимерных пленок [14–16].

Характерными чертами известных способов дезактивации являются многостадийность; применение агрессивных химических реагентов (сернокислые растворы перманганата и бихромата калия, озон, перекись водорода, щелочи); необходимость в ряде случаев поддерживать и контролировать кислотность раствора; высокая температура процессов.

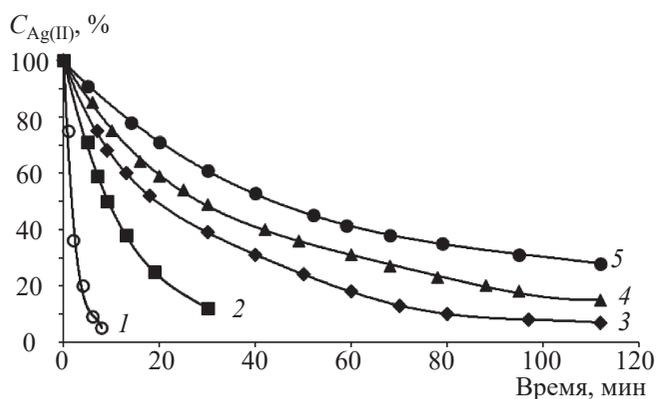
Целью настоящей работы является разработка простого и эффективного способа дезактивации с использованием двухвалентного серебра, не требую-

ющего дорогостоящего оборудования и повышенных температур.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали азотную, фосфорную кислоты, персульфат калия, оксид двухвалентного серебра марки х.ч. Загрязненные  $\alpha$ -,  $\gamma$ -нуклидами изделия предварительно обрабатывались кипячением раствором 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  в течение 2–4 ч для удаления снимаемой радиоактивной загрязненности в соответствии с ГОСТ [17]. Затем изделие промывали дистиллированной водой и подвергали дезактивации исследуемым раствором от неснимаемой загрязненности в течение заданного времени при комнатной температуре. Процесс дезактивации изучали в двух режимах – в статических условиях и при перемешивании (барботаж раствора воздухом, периодическое встряхивание).

Устойчивость двухвалентного серебра в различных экспериментальных условиях изучали спектрофотометрически по полосе поглощения  $\text{Ag(II)}$  при длине волны 870 нм.



**Рис. 1** Изменение концентрации  $Ag(II)$  от времени: 1 – 0.25 моль/л  $HNO_3$ , 2 – 0.5 моль/л  $HNO_3$ , 3 – 1 моль/л  $HNO_3$ , 4 – 4.0 моль/л  $HNO_3$ , 5 – 1 моль/л  $H_3PO_4$ .

Убыль массы дезактивируемых изделий определяли взвешиванием испытуемых образцов на аналитических весах Sartorius A 200 S.

Эффективность дезактивации каждого цикла оценивали отношением уровня радиоактивного загрязнения поверхности до и после дезактивации.

Очистке от радиоактивного загрязнения подвергали изделия из нержавеющей стали 12Х18Н10Т, сплава ВТ-1, состоящего на 99.5% из титана и содержащего также 0.25% железа и примеси кремния и углерода, сплава Э-110, содержащего 99% циркония и 1% ниобия.

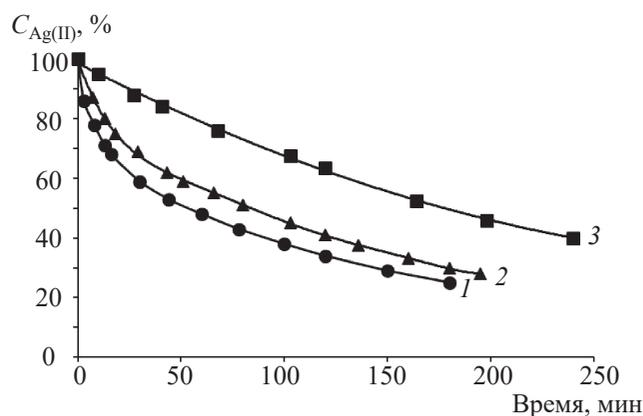
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления эффективности дезактивации в присутствии ионов серебра важно знать устойчивость  $Ag(II)$ . В качестве критерия устойчивости выбрано время полувосстановления  $Ag(II)$  до  $Ag(I)$ .

Изучена устойчивость  $Ag(II)$  в растворах азотной и фосфорной кислот. Результаты этих исследований представлены на рис. 1.

Видно, что с ростом концентрации  $HNO_3$  период полувосстановления  $Ag(II)$  увеличивается и составляет 30 мин при концентрации  $HNO_3$  4 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации  $HNO_3$  до 6 моль/л не приводит к повышению устойчивости  $Ag(II)$ .

В случае использования растворов фосфорной кислоты с концентрацией 1 моль/л (рис. 1, зависи-



**Рис. 2** Изменение концентрации  $Ag(II)$  от времени: 1 – 4 моль/л  $HNO_3$  + 0.1 моль/л  $Na_2S_2O_8$ , 2 – 1 моль/л  $H_3PO_4$  + 0.1 моль/л  $Na_2S_2O_8$ , 3 – 4 моль/л  $HNO_3$  + 1 моль/л  $H_3PO_4$  + 0.1 моль/л  $Na_2S_2O_8$ .

мость 5) период полувосстановления  $Ag(II)$  до  $Ag(I)$  составляет 45 мин. Таким образом, при использовании смеси растворов азотной и фосфорных кислот можно ожидать увеличение устойчивости  $Ag(II)$  по сравнению с растворами азотной кислоты.

Для окисления элементов с высоким окислительным потенциалом, в частности  $Am$ ,  $Bk$ , широко используется смесь нитрата одновалентного серебра и персульфат-ионов [18]. Предполагается, что персульфат-ионы окисляют ионы одновалентного серебра до  $Ag(II)$ , который, в свою очередь, участвует в процессе окисления. Таким образом, введение в систему персульфат-ионов приведет к увеличению устойчивости двухвалентного серебра. Эксперименты по исследованию устойчивости ионов  $Ag(II)$  в присутствии  $S_2O_8^{2-}$ -ионов подтвердили это предположение. На рис. 2 приведены кривые восстановления  $Ag(II)$  в растворах азотной (зависимость 1), фосфорной (зависимость 2) и смеси растворов азотной и фосфорной кислот (зависимость 3) в присутствии 0.1 моль/л  $K_2S_2O_8$ .

Из представленных результатов видно, что введение персульфат-ионов увеличивает устойчивость  $Ag(II)$  в растворе азотной кислоты в ~3 раза, фосфорной – в 1.5 раза. Максимальная величина периода полувосстановления ионов  $Ag(II)$ , равная 180 мин, достигается в растворе состава 4 моль/л  $HNO_3$  + 0.5 моль/л  $H_3PO_4$  + 0.05–0.1 моль/л  $AgO$  + 0.1 моль/л  $K_2S_2O_8$ .

В зависимости от материала дезактивируемых изделий и уровня загрязненности могут быть пред-

**Таблица 1.** Результаты дезактивации изделий раствором состава №3

Материал изделия	Поверхностная $\alpha$ -активность, Бк/см <sup>2</sup>		Коэффициент очистки	Убыль массы, %
	до дезактивации	после дезактивации		
Сталь 12X18H10T	100	0.1	10 <sup>3</sup>	0.1
Сплав титана BT-1	250	1.5	1.7×10 <sup>2</sup>	4×10 <sup>-3</sup>
Сплав циркония Э-110	250	1.5	1.7×10 <sup>2</sup>	1.7×10 <sup>-3</sup>

**Таблица 2.** Результаты дезактивации источников-имитаторов

Номер цикла дезактивации	Время дезактивации, мин	$\alpha$ -Активность раствора, Бк	$\gamma$ -Активность раствора, Бк	Коэффициент очистки		Убыль массы, %
				$\alpha$ -активность	$\gamma$ -активность	
1	40	1.68×10 <sup>6</sup>	2.75×10 <sup>8</sup>	>1.9×10 <sup>6</sup>	2.5×10 <sup>3</sup>	0.05
	80	1.90×10 <sup>6</sup>	2.85×10 <sup>8</sup>			
	120	2.10×10 <sup>6</sup>	3.30×10 <sup>8</sup>			
2	40	<1	1.10×10 <sup>5</sup>	>1.9×10 <sup>6</sup>	2.5×10 <sup>3</sup>	0.05
	80	<1	1.20×10 <sup>5</sup>			
	120	<1	1.29×10 <sup>5</sup>			

ложены следующие составы дезактивирующего раствора: 1) 4 моль/л HNO<sub>3</sub> + 0.1 моль/л AgO; 2) 4 моль/л HNO<sub>3</sub> + 0.5 моль/л H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.1 моль/л AgO; 3) 4 моль/л HNO<sub>3</sub> + 0.5 моль/л H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0.1 моль/л AgO + 0.1 моль/л K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>.

Исходя из устойчивости ионов Ag(II) можно предположить, что максимальная эффективность дезактивации будет достигаться при использовании раствора №3.

Вторым этапом работы была проверка эффективности рекомендованного раствора при дезактивации поверхностного загрязнения различных изделий от  $\alpha$ -,  $\gamma$ -излучателей.

В первой серии испытаний дезактивации подвергали изделия из нержавеющей стали 12X18H10T, сплава титана BT-1, циркония Э-110, которые эксплуатировались в условиях горячей камеры в течение 15 лет. После обработки изделий кипячением в 1 моль/л HNO<sub>3</sub> в течение 2 ч неснимаемая активность составляла 250 Бк/см<sup>2</sup>. Затем дезактивацию изделий проводили раствором состава №3 объемом 10 мл в течение 60 мин при комнатной температуре. Дополнительно контролировали убыль массы изделий. Результаты дезактивации представлены в табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о достижении коэффициента очистки образцов стали и

сплавов на уровне 10<sup>2</sup>–10<sup>3</sup> и убыли их масс, не превышающей 0.1%.

Во второй серии экспериментов проводили дезактивацию 6 корпусов – имитаторов гадолиниевых источников типа ФГ153M13, изготовленных из нержавеющей стали 12X18H10T. Предварительно источники подвергали загрязнению на установке получения <sup>153</sup>Gd, а затем дезактивации раствором состава №3. Объем дезактивирующего раствора составлял 80 мл. Перемешивание раствора осуществляли путем барботажа воздуха. Для установления эффективного времени дезактивации в ходе исследований через каждые 40 мин отбирали пробы для измерения  $\alpha$ -,  $\gamma$ -активности растворов. Проведено два цикла дезактивации, каждый с новой порцией раствора.

Степень очистки изделий рассчитывали как среднее значение отношения величин суммарной  $\alpha$ - и  $\gamma$ -активности первого цикла дезактивации к  $\alpha$ - и  $\gamma$ -активности второго цикла дезактивации. Результаты исследований приведены в табл. 2.

Из приведенных результатов следует, что наиболее эффективно поверхностная  $\alpha$ -,  $\gamma$ -активность удаляется в первые 40 мин. За один цикл дезактивации коэффициент очистки от поверхностной  $\alpha$ -активности составляет 1.9×10<sup>6</sup>, от  $\gamma$ -активности –

**Таблица 3.** Результаты испытаний процесса дезактивации источников на основе  $^{60}\text{Co}$  раствором состава №3

Номер партии	Количество источников	$\gamma$ -Активность до дезактивации, Бк	$\gamma$ -Активность после дезактивации, Бк	Коэффициент очистки
1	5	$1.52 \times 10^4$	250	60
2	3	$1.54 \times 10^4$	235	65
3	2	$0.94 \times 10^4$	100	90
4	3	$1.0 \times 10^4$	90	100

$2.5 \times 10^3$ . На основании полученных результатов рекомендовано время дезактивации 40 мин.

В третьей серии испытаний проводили дезактивацию корпусов из нержавеющей стали (12Х18Н10Т) источников на основе  $^{60}\text{Co}$  типа ГК60С03 от поверхностной  $\gamma$ -активности. Дезактивации подвергали 4 партии источников с поверхностной  $\gamma$ -активностью в пределах от  $9 \times 10^3$  до  $2 \times 10^4$  Бк раствором состава №3 объемом 10 мл. Результаты этих испытаний представлены в табл. 3.

Приведенные результаты испытаний показывают, что за 1 цикл дезактивации достигается снижение поверхностной  $\gamma$ -активности, которая не снимается способом «мазка» и не удаляется длительным кипячением в 1 моль/л  $\text{HNO}_3$ , в 50–100 раз. При этом убыль массы для исследованных материалов не превышает 0.1 мас%.

На основании проведенных исследований по устойчивости ионов  $\text{Ag}(\text{II})$  и испытаний процесса дезактивации можно рекомендовать состав дезактивирующего раствора №3, время дезактивации 40 мин и перемешивание раствора барботажем воздуха или путем периодического встряхивания образцов в дезактивирующем растворе.

Проведенные исследования и полученные результаты легли в основу изобретения, на которое был выдан патент [19].

Для повторного использования серебра при дезактивации нами разработан простой и надежный способ его регенерации, основанный на известных химических свойствах серебра. Процесс регенерации включает в себя следующие стадии: осаждение хлорида серебра; промывку осадка 0.1 моль/л  $\text{HNO}_3$ ; восстановление серебра металлическим цинком в сернокислой среде; промывку порошкообразного металлического серебра горячей дистиллированной водой; растворение серебра в азотной кислоте; получение оксида двухвалентного серебра.

Схема регенерации проверяли на растворе серебра, имеющем суммарную  $\alpha$ -активность  $6 \times 10^4$  Бк/мл. После проведения одного цикла регенерации по предлагаемому способу суммарная  $\alpha$ -активность азотнокислого раствора серебра(II) по радиометрическим измерениям составляла  $<1$  Бк/мл. Таким образом, коэффициент очистки серебра на стадии регенерации превышает  $6 \times 10^4$ , выход серебра при этом составил более 95%.

Приведенные результаты показывают, что получаемый после регенерации раствор азотнокислого серебра вполне может быть пригоден для последующих процессов дезактивации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы и обоснованы составы дезактивирующего раствора, оптимизированы условия и режимы дезактивации, которые легли в основу надежного и эффективного способа дезактивации изделий от поверхностной  $\alpha$ -,  $\gamma$ -радиоактивного загрязнения. Показано, что при использовании дезактивирующего раствора состава №3 и времени дезактивации 40 мин при комнатной температуре за один цикл уровень поверхностного загрязнения изделий из нержавеющей стали, титана, сплавов циркония снижается в  $10^2$ – $10^6$  раз, а убыль массы не превышает 0.1%. Разработана простая схема регенерации серебра, обеспечивающая выход  $\text{Ag}$  на уровне 95% с коэффициентом очистки от радиоактивных изотопов  $\sim 10^5$ , позволяющая повторное его использование.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Henning K., Schulz W., Muller M. // VGB Kraftwerkstechn. 1984. Bd 64. Hf. 2. S. 146–151.
2. Wood C.J. // Power. 1984. Vol. 128, № 2. P. 83–87.
3. Савкин А.Е., Карпина О.К., Васильев А.П. и др. // Ра-

- диоэкол. журн. Безопасность окружающей среды. 2007, № 3. С. 38–41.
4. *Савкин А.Е., Карлина О.К., Васильев А.П.* // Радиоэкол. журн. Безопасность окружающей среды. 2010, № 1. С. 116–119.
  5. *Schenker E., Buckley D., Alder H.P., Francioni W., Heess W., Couraht A.* Water Chemical Nuclear Reactor System: Proceedings of the Conference. Bournemouth, 23–27 Oct., 1989, Vol. 2. London, p. 186-187.
  6. *Брэдтек Л., Бредбери Д., Элдер Д.Р.* Патент RU 2142172 С1 Заявл. 14.12.1995. Оpubл. 27.11.1999.
  7. *Комаров Е.А., Кузов В.А., Хвостов В.И. и др.* Патент RU 2417467. Заявл. 24.11.2009. Оpubл. 27.04.2011.
  8. *Turner A.D., Dell R.M.* // Atom (UK). 1984. Vol. 331. P. 7–10.
  9. *Gauchon J.P., Mordenti P., Bezia C. et al.* // Part of the Landolt–Börnstein Group VIII Advanced Materials and Technologies Book Ser. Vol. 4: Radiological Protection. Springer, 2005. P. 259-294.
  10. *Westerberg K., Waltersten T.* // Water Chem. Nucl. React. Syst. 1989. P. 191–195.
  11. *Pujol Pozo A.A., Bustos E., Monroy-Guzman F.* // J. Hazard. Mater. 2019. Vol. 361. P. 357–366.
  12. *Никишин Г.Д., Пименова М.А., Ивахнюк Г.К., Смирнов В.Н.* // Вестн. Санкт-Петерб. ин-та государственной противопожарной службы. 2005. №2(9). С. 33–36.
  13. *Вейко В.П., Шахно Е.А., Вейко В.П., Смирнов В.Н.* // Опт. журн. 2007. Т. 74, № 8. С. 33–36.
  14. *Зимон А.Д.* Дезактивация. М.: Атомиздат, 1975. 280 с.
  15. *Крицкий В.Г., Родионов Ю.А.* Основы дезактивации. Способы и технические средства дезактивации. СПб.: КСИ-Принт, 2013. 464 с.
  16. *Коряковский Ю.С., Доильницын В.А., Акатов А.А., Матвеев С.А.* // Изв. СПбГТИ, 2014, № 254. с. 68–79.
  17. Государственный стандарт Российской Федерации Р 50830–95. Источники закрытые радиоактивные. Общие положения. ИСО 1677-77.
  18. Аналитическая химия трансплутониевых элементов / Под ред. А.П. Виноградова М.: Наука, 1972. С. 45–47.
  19. *Ерин Е.А., Волков А.Ю., Баранов А.А., Тимофеев Г.А., Чистяков В.М.* Патент RU 2163039. Заявл. 29.06.1999. Оpubл. 10.02.2001.

# ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ МАТРИЦ С РАДИОАКТИВНЫМИ ОТХОДАМИ В УСЛОВИЯХ ЗАХОРОНЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ МОДЕЛЬНОГО ФОСФАТНОГО СТЕКЛА

© 2021 г. К. В. Мартынов\*, Е. В. Захарова

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4  
\*e-mail: mark0s@mail.ru*

Получена 28.06.2019, после доработки 01.10.2019, принята к публикации 17.10.2019

Исходя из принципиального различия режимов водообмена при технологических испытаниях матриц РАО по стандартным методикам выщелачивания и при взаимодействии кондиционированных твердых РАО с подземными водами в условиях захоронения, предложен новый подход к изучению и описанию процессов выщелачивания. Согласно этому подходу, при выщелачивании матриц в закрытой системе главными параметрами, характеризующими результат процесса, являются концентрации (удельные активности) насыщения выщелата матричными элементами и радионуклидами. Предложенный подход проиллюстрирован на примере расчета параметров выщелачивания модельного фосфатного стекла с имитаторами РАО, выполненного с использованием соответствующей кинетической модели по данным экспериментов, проведенных в статическом режиме (при отсутствии водообмена). Найденные значения концентраций насыщения выщелачивающих растворов матричными элементами могут быть использованы для выполнения экспериментов и проведения расчетов по миграции радионуклидов в материалах инженерных барьеров безопасности и вмещающих горных породах.

**Ключевые слова:** барьер безопасности, подземные воды, статический режим, бентонит, концентрация насыщения, скорость выщелачивания

**DOI:** 10.31857/S0033831121010123

Развитие атомной энергетики невозможно без решения проблемы изоляции радиоактивных отходов (РАО) от биосферы. Эта проблема еще более усугубляется на фоне большого количества объектов ядерного наследия. Сегодня, исходя из нормативных требований [1, 2] и научно обоснованной концепции [3, 4], РАО подлежат отверждению (при необходимости), переводу в форму, соответствующую критериям приемлемости (кондиционированию), упаковке в разного рода контейнеры и захоронению в приповерхностных (РАО класса 4 и 3) или глубинных (РАО класса 2 и 1) пунктах захоронения (ПЗРО), а некоторые ядерно- и радиационно-опасные объекты, отнесенные к категории особых РАО, – консервации на месте расположения по примеру промышленного уран-графитового реактора ЭИ-2 [5].

Обязательным условием для захоронения отходов высокого и среднего уровня активности является создание многобарьерной защиты от возможного проникновения радионуклидов в биосферу, включающей кроме матрицы РАО и упаковки глиняные противофильтрационные и противомиграционные барьеры [6]. Поскольку наиболее значимым способом миграции радионуклидов является их перенос циркулирующими в горных породах подземными водами, глиняные защитные барьеры создаются для ограничения контакта подземных вод с матрицей РАО, а при его возникновении – для минимизации последствий такого контакта. Кроме техногенных инженерных барьеров безопасности (ИББ), для обоснования долгосрочной безопасности ПЗРО важная роль отводится самим горным породам,

вмещающим объект изоляции РАО, как основному противомиграционному барьеру на долгосрочную перспективу [7].

Ключевым процессом, влияющим на безопасность ПЗРО, является переход радионуклидов из немобильной в мобильную форму путем выщелачивания из матрицы РАО подземной водой. Именно поэтому выщелачиванию матриц РАО уделяется такое пристальное внимание как в России [8, 9], так и за рубежом [10]. Для их оценки выстроена система тестов Materials Characterization Center [11], Product Consistency Test [12] и ГОСТ [13], а результаты являются важнейшими показателями нормативов по матричным материалам [14] и критериям приемлемости РАО для захоронения [2]. Однако все эти тесты проводятся в динамических условиях, когда смена выщелачивающего раствора имитирует проточный режим. При этом вследствие сильного недосыщения растворов выщелачиваемыми компонентами скорость выщелачивания, которая является единственно возможным параметром, описывающим динамическую систему, должна быть максимальной для данной системы. Таким образом, реализуется консервативный подход, рассматривающий наиболее неблагоприятный, но наименее вероятный вариант взаимодействия матриц РАО с подземными водами.

В условиях ПЗРО, в том числе для глубинного объекта изоляции РАО, проектируемого на Енисейском участке Нижнеканского массива (НКМ) в Красноярском крае для захоронения РАО классов 1 и 2 [15], благодаря системе техногенных ИББ условия взаимодействия матрицы РАО и подземных вод ожидаются совершенно иными. Даже с учетом одновременных многочисленных процессов при естественной эволюции этой сложной природно-техногенной системы [16] нет оснований предполагать, что режим водообмена в зоне ИББ будет проточным. С огромной долей вероятности (при правильных инженерно-конструкторских решениях) после закрытия ПЗРО, выравнивания гидростатического давления и возврата градиентов напора к естественному уровню фильтрация подземных вод в пределах ИББ будет отсутствовать. Выщелачивание матриц РАО будет протекать в статическом режиме в практически закрытой для обмена раствором системе. С одной стороны, это приведет к постепенному уменьшению скорости выщелачивания матриц до нуля, а с другой – даст

возможность концентрациям компонентов матриц и барьерных материалов в выщелате повышаться до предельного насыщения, определяемого произведениями растворимости компонентов. Таким образом, закрытая система будет стремиться к равновесному состоянию. В этом случае параметрами, определяющими результат процесса выщелачивания, будут концентрации элементов (удельные активности радионуклидов) в выщелате.

Такая трактовка процессов приводит к ряду положительных выводов. Во-первых, результат выщелачивания не зависит от соотношения твердой и жидкой фаз ( $T : Ж$ ), точнее, от отношения площади взаимодействия твердой фазы с раствором к объему раствора. Это значит, что результаты лабораторных экспериментов можно уверенно переносить на масштаб ПЗРО. Добиться этого для скоростей выщелачивания в динамических условиях, когда отношение  $T : Ж$  во многом определяет скорость процессов, совершенно нереально. Во-вторых, появляется возможность использовать термодинамические расчеты для определения равновесных концентраций компонентов в широком диапазоне физико-химических условий, что несравнимо более трудозатратно, а порой недоступно для экспериментальных методов. Конечно, проведение таких расчетов возможно только при наличии данных о стандартных энтальпиях образования и уравнениях теплоемкости для всех фаз и частиц в системе. В-третьих, состав выщелатов однозначно характеризует исходное состояние жидкой фазы, ответственной за миграцию радионуклидов, что дает возможность экспериментально и численно моделировать миграцию с учетом сорбции и диффузии в поровом растворе материалов ИББ и далее – фильтрации и дисперсии в потоке трещинных подземных вод вмещающего массива.

В табл. 1 приведены характеристики, которые могут быть получены при следовании методике ГОСТ Р 52126–2003, с одной стороны, и требуются для оценки безопасности размещения РАО в ПЗРО, с другой стороны. Сравнение этих характеристик приводит к заключению, которое вытекает из законов термодинамики: для конечного состояния системы (равновесных концентраций в растворе) имеет значение не ее начальный фазовый состав, а только валовый состав по инертным компонентам и значения интенсивных параметров, задаваемых на границах системы (температура, давление, потенциалы

**Таблица 1.** Сравнительная характеристика тестов на выщелачивание в разных условиях

Условия	ГОСТ Р 52126-2003	ПЗРО
Режим водообмена	Динамический (проток или регулярная смена выщелата)	Статический (без смены выщелата)
Удаленность системы от состояния равновесия	Максимальная	Минимальная
Степень насыщения раствора компонентами матрицы	Минимальная	Максимальная
Параметры процесса	Скорость выщелачивания (деградации) матрицы	Концентрации насыщения раствора компонентами матрицы и радионуклидами
Зависимость параметров от условий эксперимента (Т : Ж)	Высокая	Отсутствует
Термодинамическое моделирование	Невозможно	Возможно при наличии стандартных термодинамических данных
Характеризуемый процесс	Растворение (выщелачивание) матрицы	Изменение состава выщелачивающего раствора
Применение	Сравнение матриц по химической устойчивости	Исходные данные для моделирования миграции радионуклидов
Цель	Наиболее устойчивый фазовый состав матрицы	Сбалансированный фазовый и химический состав системы матрица-окружающая среда

подвижных компонентов). Следовательно, с точки зрения влияния физико-химических процессов на удельную активность радионуклидов в выщелате фазовый состав матрицы РАО не влияет. Гораздо важнее при формировании всей системы ИББ с учетом петрохимии и гидрохимии вмещающих пород сформировать условия, при которых произведения растворимости радионуклидов будут минимальны. Достижение этой цели будет залогом долговременной безопасности объекта захоронения РАО.

Этот вывод требует осмысления и детального обсуждения, которые выходят за рамки настоящей работы. В данном случае важно, что он отражает принципиальное значение трактовки выщелачивания и всего, что связано с этим процессом. А это – множество методических вопросов, как экспериментальных, так и интерпретационных. К последним можно отнести и параметры, которые предлагаются в качестве критериев приемлемости РАО для захоронения. Едва ли возможно осветить все эти нюансы в одной статье. Пока хотелось бы их только обозначить для будущих исследований. Цель настоящей работы – показать на примере выщелачивания

модельного фосфатного стекла с имитаторами РАО в условиях, имитирующих физико-химические параметры, и в присутствии глиняного барьера ПЗРО, что решающее значение для результата выщелачивания имеет режим водообмена.

Для достижения поставленной цели будет проведено сравнение новых данных по выщелачиванию в статическом режиме с полученными ранее данными для стандартных динамических условий выщелачивания по ГОСТ Р 52126–2003 того же самого модельного стекла в тех же самых модельных растворах [17–19]. Некоторые из результатов такого сравнения и первые выводы уже были кратко изложены [19, 20], но здесь будут существенно дополнены и тщательно проанализированы. Однако необходимо подчеркнуть, что выбор объекта для сравнения продиктован исключительно наличием у авторов достаточно представительного материала именно по этому объекту. Все основные эффекты, описанные ниже, и главные выводы можно равнозначно перенести на любой тип матриц, любое их окружение и любые значения физико-химических параметров. Единственным общим свойством, ко-

торое объединяет эти объекты, является условие их нахождения в ПЗРО, оборудованном системой противофильтрационных ИББ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов по выщелачиванию было приготовлено многокомпонентное фосфатное стекло со стабильными имитаторами радионуклидов: Sr, Cs, La, Nd по методике, описанной в работе [17]. Плотность стекла составляла  $2.3 \text{ г/см}^3$ . Для выщелачивания в динамических условиях (по методике ГОСТ Р 52126–2003) брали монолитные кусочки стекла правильной геометрической формы с целью расчета площади поверхности взаимодействия с выщелачивающим раствором. Для выщелачивания в статическом режиме (в условиях ПЗРО) стекло измельчали до фракции  $<0.25 \text{ мм}$  для увеличения удельной площади поверхности взаимодействия до  $200 \text{ см}^2/\text{г}$ . Элементный состав стекла, так же как твердых фаз после опытов, изучали методом рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Tescan Vega II XMU с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments INCAx-sight. Элементный состав стекла (в перасчете на оксиды), мас%:  $\text{Na}_2\text{O}$   $22.4 \pm 0.9$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$   $13.4 \pm 0.4$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$   $57 \pm 2$ ,  $\text{SO}_3$   $0.3 \pm 0.1$ ,  $\text{CaO}$   $0.9 \pm 0.1$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   $0.2 \pm 0.1$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$   $1.5 \pm 0.2$ ,  $\text{NiO}$   $1.1 \pm 0.1$ ,  $\text{SrO}$   $1.1 \pm 0.4$ ,  $\text{Cs}_2\text{O}$   $0.5 \pm 0.2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$   $1.2 \pm 0.2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$   $1.0 \pm 0.3$ , сумма 100.6.

Для подготовки выщелачивающих растворов в динамических тестах и как буферную фазу в статических экспериментах использовали бентонит месторождения 10-й Хутор (Республика Хакасия), содержащий (мас%): 65–75 Na-Mg-Ca-монтмориллонита, 12–15 кварца, 10–15 каолинита, 7–8 полевого шпата, 3–4 хлорита, 1–2 иллита, единичные зерна кальцита и пирита. Валовой химический состав бентонита определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на вакуумном рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия с дисперсией по длине волны PANalytical Axios Advanced. Валовой химический состав бентонита (главные компоненты), мас%:  $\text{Na}_2\text{O}$  1.31,  $\text{MgO}$  2.44,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  17.02,  $\text{SiO}_2$  61.46,  $\text{K}_2\text{O}$  1.24,  $\text{CaO}$  1.39,  $\text{TiO}_2$  0.41,  $\text{MnO}$  0.04,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  3.39,  $\text{P}_2\text{O}_5$  0.08, S 0.06, потеря массы при прокаливании 10.27, сумма 99.11.

Модельную подземную воду, соответствующую по химическому составу подземной воде на Енисей-

ском участке НКМ [4], готовили из реагентов  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaHCO}_3$ . Она содержала (мг/л)  $\text{Na}^+$  75,  $\text{Mg}^{2+}$  7,  $\text{Ca}^{2+}$  27,  $\text{HCO}_3^-$  198,  $\text{Cl}^-$  48,  $\text{SO}_4^{2-}$  27; pH 7.6 устанавливали добавлением 0.1 моль/л HCl. «Бентонитовую воду», которая имитировала изменение подземной воды после контакта с глиняным ИББ, использованную для выщелачивания фосфатного стекла по методике ГОСТ Р 52126–2003, получали при взаимодействии модельной подземной воды с измельченной бентонитовой глиной (1 л воды на 20 г глины) при периодическом перемешивании. После выдержки в течение суток суспензию центрифугировали (8000 об/мин, 45 мин), жидкую фазу декантировали и фильтровали через бумажный фильтр. Катионный состав исходных растворов и продуктов выщелачивания (выщелатов) определяли методами масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Perkin Elmer Elan-6100) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Perkin-Elmer Optima-4300 DV), величину pH – pH-метром Mettler Toledo MP 220 при комнатной температуре. Катионный состав и значения pH бентонитовой воды представлены в табл. 2. Нагрев раствора до температуры  $90^\circ\text{C}$  с выдержкой в течение 7 сут приводил к увеличению pH и понижению содержания некоторых элементов: Ca из-за отрицательного температурного коэффициента растворимости его карбонатов, а также Al и Fe из-за усиления их гидролиза с ростом температуры.

Тесты на выщелачивание стекла по процедуре ГОСТ Р 52126–2003 проводили при комнатной температуре ( $25 \pm 5^\circ\text{C}$ ) и в сушильном шкафу с терморегулятором при температуре  $90 \pm 2.5^\circ\text{C}$  в полипропиленовых герметично закрывающихся пробирках объемом  $50 \text{ см}^3$ . Соотношение объема выщелачивающего раствора (бентонитовой воды) к геометрической площади поверхности образцов составляло  $5\text{--}7 \text{ см}^3/\text{см}^2$ . Динамические (проточные) условия постоянного обновления выщелачивающих растворов при проведении экспериментов имитировала регулярная смена растворов, которую осуществляли на 3-е, 7-е, 14-е, 28-е и 56-е сутки от начала экспериментов. Суммарная продолжительность выщелачивания стекла составляла 84 сут. Количество выщелоченных элементов определяли по разнице их концентраций в выщелатах и исходных растворах. Для обработки результатов испытаний использовали дифференциальную и интегральную

**Таблица 2.** Катионный состав (мг/л) и значения pH бентонитовой воды для выщелачивания стекла по ГОСТ Р 52126–2003 при разных температурах

Температура	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Sr	pH
25°C	96	3.9	0.13	4.6	17	4.2	9.0	0.32	0.18	8.29
90°C	110	3.5	0.025	2.3	18	6.0	0.36	0.02	0.14	9.19

скорости выщелачивания матрицы и глубину выщелачивания, а также кинетическую модель, подробно описанные в работе [17], которые являются развитием методики ГОСТ Р 52126–2003 в части параметрического описания. Учет состава коррозионного слоя, образовавшегося на поверхности стекла при температуре 90°C, для коррекции параметров выщелачивания стекла проводили в соответствии с процедурой, предложенной в работе [18], также развивающей методологию ГОСТ Р 52126–2003.

Выщелачивание модельного стекла в статическом режиме осуществляли в соответствии с подходом, используемым для определения растворимости материалов, главным принципом которого является достижение максимального насыщения выщелачивающих растворов по отношению к выщелачиваемому материалу, т.е. максимальное приближение системы к равновесному состоянию. Это достигается увеличением продолжительности экспериментов без смены раствора до тех пор, пока концентрации элементов в растворе не стабилизируются. Для определения равновесных уровней насыщения выщелачивающих растворов компонентами модельного стекла при его растворении были проведены эксперименты продолжительностью до 365 сут без смены раствора при температурах 25, 90 и 120°C. В качестве исходных материалов использовали модельную подземную воду, бентонит как постоянно присутствующую буферную фазу, и стекло, измельченное до размера зерен менее 0.25 мм, что соответствует удельной поверхности 200 см<sup>2</sup>/г. Все материалы загружали вместе в герметичные полипропиленовые пробирки (для температуры 25°C) или в тefлоновые вкладыши для автоклавов (для температур 90 и 120°C) в соотношении стекло : бентонит : вода = 0.5 г : 1 г : 20 см<sup>3</sup> (25°C) и 1 г : 1 г : 20 см<sup>3</sup> (90 и 120°C). После завершения опытов жидкую фазу отделяли фильтрованием, а твердые продукты сушили при 95°C.

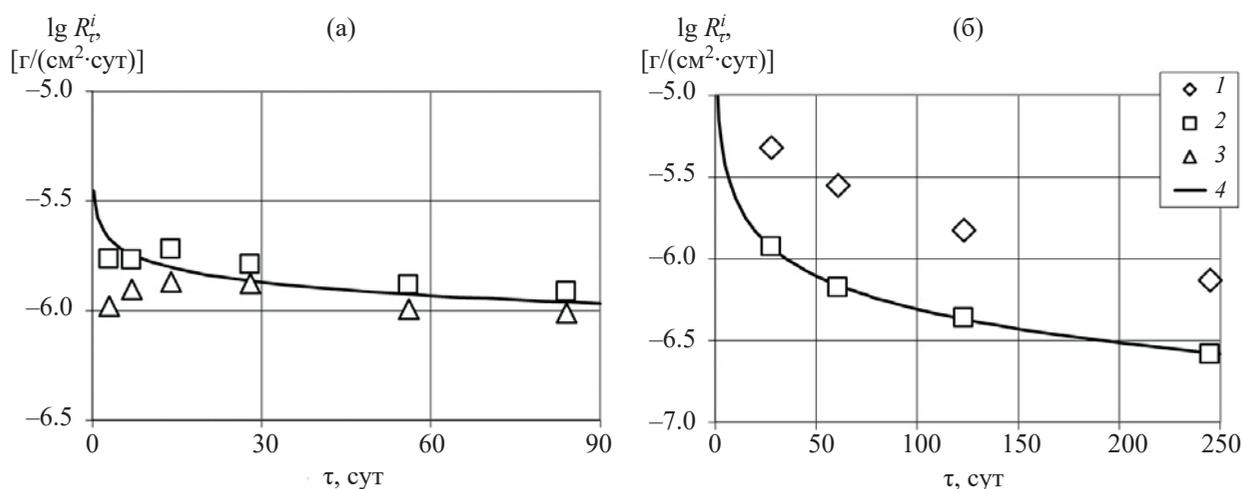
Для обработки результатов статических экспериментов первично использовались те же параметры

(скорости выщелачивания) и кинетическая модель, что и для динамического выщелачивания. Но в дополнение была разработана кинетическая модель изменения концентраций, которая будет описана ниже, так как представляет собой составную часть предлагаемого методологического подхода к изучению выщелачивания матриц РАО в условиях ПЗРО.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты динамических экспериментов подробно описаны в цитированных работах [17–19], поэтому здесь можно привести данные, необходимые для сравнения с результатами, полученными в статическом режиме. Параметры выщелачивания модельного фосфатного стекла, как этого требует ГОСТ Р 52126–2003, определяли по наиболее растворимым элементам: Na, P и Cs. Интегральные скорости выщелачивания в различных режимах для температуры 25°C представлены на рис. 1. Изменения концентрации натрия при динамическом выщелачивании на фоне его содержания в исходном растворе (табл. 2) обнаружить не удалось. Для статического режима, напротив, натрий показал избыточный выход в выщелаты, а цезий в выщелатах не обнаружился. Это можно объяснить сорбционным и обменным взаимодействием катионов выщелата с бентонитом в этой серии экспериментов. Самое примечательное при сравнении результатов разных методик заключается в том, что скорость выщелачивания стекла в статическом режиме уменьшалась гораздо быстрее и имела при равной продолжительности выщелачивания меньшие значения, чем в динамическом режиме. Этот эффект несомненно вызван влиянием повышенных концентраций компонентов при статическом выщелачивании.

При увеличении температуры до 90°C прежде всего заметно повышение скорости выщелачивания для обоих режимов (рис. 2). Однако при сравнении их друг с другом основное отличие осталось тем же, что для комнатной температуры: более низкие и быстрее уменьшающиеся со временем значения



**Рис. 1.** Изменение интегральной скорости выщелачивания модельного фосфатного стекла бентонитовой водой в динамическом режиме (а) и модельной подземной водой в присутствии бентонита в статическом режиме (б) при температуре 25°C: 1 – Na, 2 – P, 3 – Cs, 4 – модельный расчет.

скорости выщелачивания, а также заметно меньшая глубина выщелачивания стекла для статического режима. В то же время детали выщелачивания несколько изменились: а) натрий по скорости выщелачивания уже не выделяется на фоне остальных элементов, что объясняется увеличением растворимости стекла и уменьшением вклада катионного обмена в содержание натрия в выщелатах при повышении температуры; б) в статическом режиме в выщелатах обнаружился цезий, правда, в количестве гораздо меньшем, чем ожидалось, что связано с его заметной сорбцией бентонитом даже при повышенной температуре.

Расчитанные по экспериментальным данным коэффициенты кинетической модели выщелачивания стекла, а также значения дифференциальной скорости выщелачивания для двух временных интервалов представлены в табл. 3. Примечательно, что увеличение температуры для статического вы-

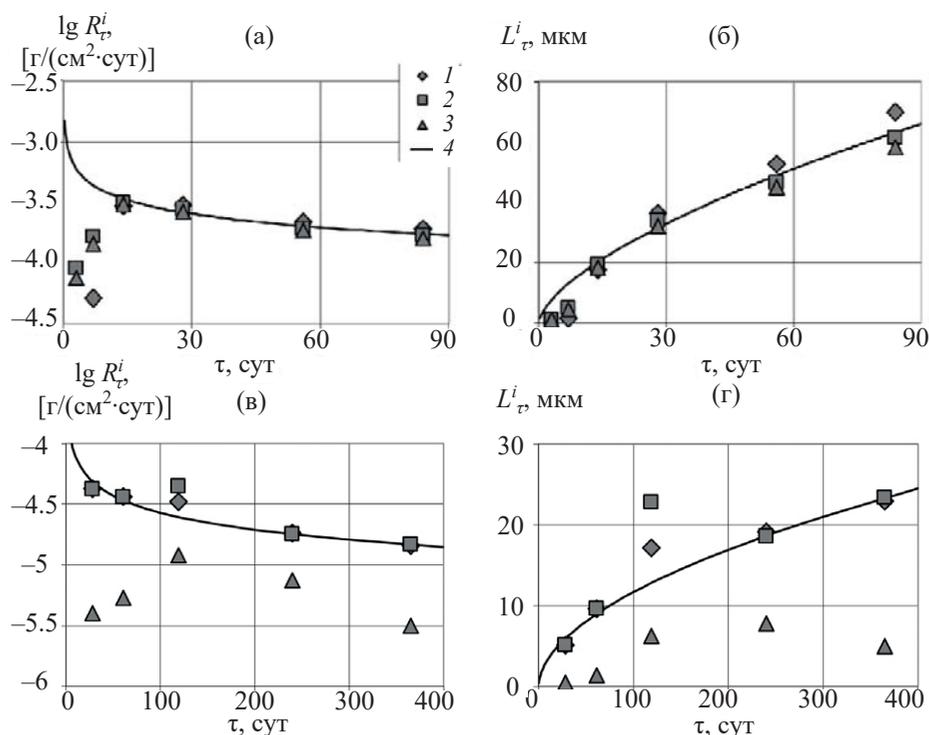
щелачивания от 90 до 120°C не приводит к увеличению дифференциальной скорости выщелачивания. Означает ли это, что процесс выщелачивания стабилизируется и что повышение температуры больше не влияет на его динамику? Чтобы выяснить истинную причину этого наблюдения, необходимо посмотреть, как влияет выщелачивание стекла не только на состав выщелата, через который рассчитываются скорости выщелачивания, но и на состояние самого выщелоченного стекла.

Несколько примечательных типов выщелачивания стекла представлены на рис. 3. При динамическом выщелачивании монолитного стекла (рис. 3а) образуется равномерный по глубине коррозионный (измененный) поверхностный слой, серый на изображении в обратнорассеянных электронах (неизмененное стекло – белое, черное – матрица образца для СЭМ, поры, трещины и т.д.). Внутренняя структура коррозионного слоя отражает периодическую

**Таблица 3.** Коэффициенты модели выщелачивания стекла при разных режимах водообмена и температурах и значения дифференциальной скорости выщелачивания через 100 и 1000 сут

Режим и температура, °C	n*	ω, мкм	k	R <sup>2</sup>	-lg R <sub>n=100</sub>	-lg R <sub>n=1000</sub>
					[г/(см <sup>2</sup> ·сут)]	
Динамический, 25	12	0.012±0.004	0.80±0.07	0.96	6.1	6.3
Динамический, 90	12	3.9±0.8	0.63±0.05	0.95	4.0	4.4
Статический, 25	4	0.049±0.002	0.32±0.01	0.997	6.8	7.5
Статический, 90	8	1.0±0.1	0.53±0.02	0.993	4.8	5.3
Статический, 120	10	4±1	0.33±0.06	0.81	4.9	5.5

\* Число экспериментальных точек для расчетов.

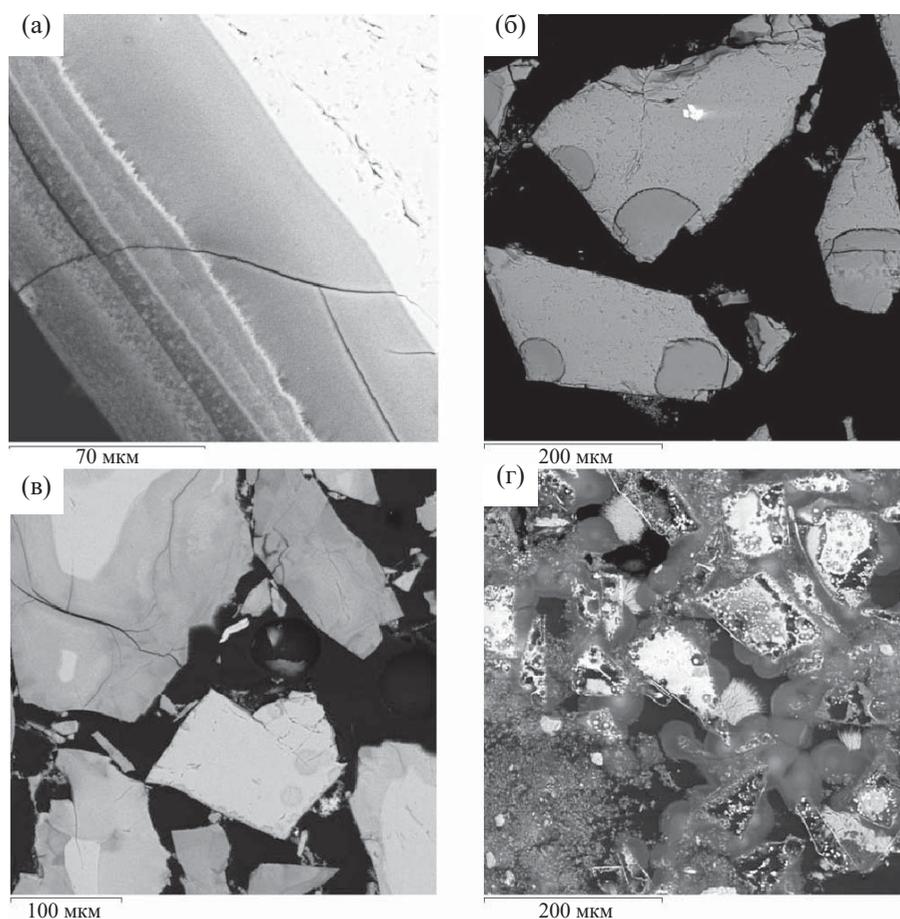


**Рис. 2.** Изменение интегральной скорости (а, в) и глубины выщелачивания (б, г) модельного фосфатного стекла в динамическом режиме (а, б) и в статическом режиме (в, г) при температуре 90°C: 1 – Na, 2 – P, 3 – Cs, 4 – модельный расчет.

смену выщелата [19]. Его толщина хорошо согласуется с расчетным значением (ср. с рис. 2б). Характер выщелачивания измельченных кусочков стекла в статическом режиме совершенно иной (рис. 3б). Даже после выщелачивания в течение года выщелоченные участки (темно-серые на изображении) расположены неравномерно на кусочках неизменного стекла (светло-серые, белое – кристаллы монацита в стекле). В этом случае трудно сравнивать их размер с глубиной коррозионного слоя (рис. 3г), однако некоторое соответствие все-таки наблюдается.

Несмотря на то, что номинально скорость выщелачивания стекла в статическом режиме при температуре 120°C не выше, чем при 90°C, из состояния стекла после опытов очевидно, что этот параметр не отражает интенсивности процесса. Уже через один месяц при температуре 120°C глубина коррозионного слоя стекла (серый цвет против белого неизменного стекла на изображении рис. 3в) заметно больше, чем за год при 90°C. Постоянной остается только крайняя неравномерность выщелачивания разных участков. По истечению года очертания сильно измененных кусочков стекла угадываются уже с трудом (рис. 3г), зато появляются

многочисленные новообразованные фазы преимущественно радиально-лучистой или сферической формы, по составу близкие к измененному стеклу, но имеющие разную плотность (отсюда разный оттенок на изображении: от светло- до темно-серого). Появление новообразованных фаз свидетельствует о достижении выщелатом насыщения в отношении главных компонентов стекла. В этом случае бессмысленным становится параметр не только глубины выщелачивания, но и скорости выщелачивания, так как процесс взаимодействия стекла с раствором в условиях насыщения заключается не в изменении состава раствора, по которому рассчитываются эти параметры, а в динамическом равновесии при непрерывном растворении стекла и осаждении компонентов, пересыщающих раствор в виде новообразованных фаз при его неизменном составе. Очевидно, что состояние системы в условиях насыщения раствора компонентами стекла описывает не скорость его выщелачивания, а концентрации элементов или удельные активности радионуклидов в растворе. При этом само собой разумеется, что достижение раствором насыщения не означает прекращения фазовых превращений в системе.

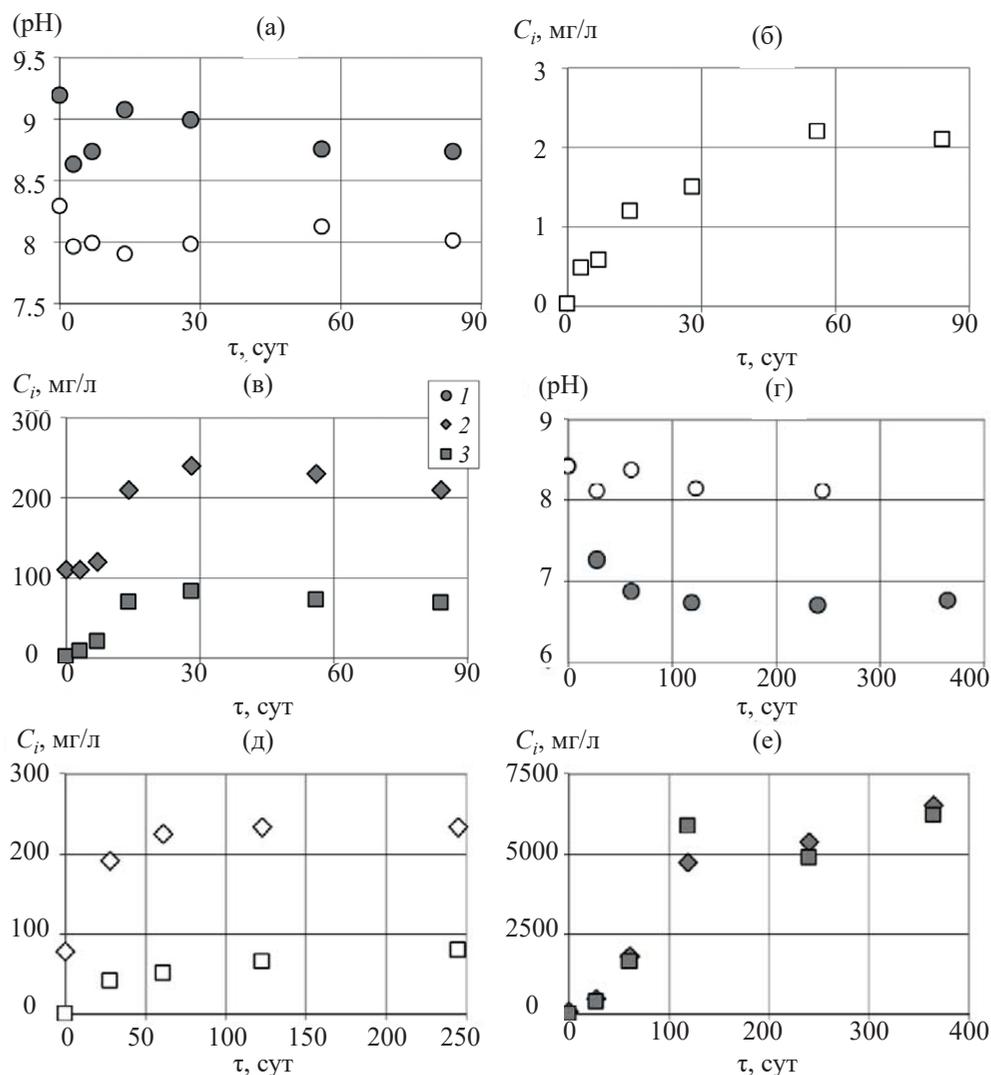


**Рис. 3.** СЭМ-изображения модельного фосфатного стекла после выщелачивания при температуре 90 (а, б) 120°C (в, г) в динамическом (а) и статическом (б–г) режиме в течение 28 (в), 84 (а) и 365 сут (б, г) (пояснения в тексте).

Рассмотрим, какие концентрации компонентов стекла в растворе при статическом выщелачивании могут быть достигнуты. На рис. 4 сопоставлены значения рН и содержание в выщелатах главных хорошо растворимых элементов стекла – натрия и фосфора – для различных режимов. Температурная инверсия значений рН для разных режимов свидетельствует о том, что фазой, определяющей рН при статическом выщелачивании, является не выщелачивающий раствор, периодически обновляемый при динамическом процессе, а одна из твердых фаз – стекло или бентонит. При взаимодействии природного бентонита с модельной подземной водой в статическом режиме температура мало влияла на рН раствора [19], что позволяет сделать вывод об определяющей роли стекла в этом случае.

Концентрации компонентов стекла в выщелатах при динамическом режиме не могут быть сколь-

ко-нибудь существенными по определению. Для их ограничения, чтобы не допустить даже признаков насыщения, выщелачивающий раствор регулярно меняют. Поэтому в их отношении можно констатировать только одно: чем больше период выщелачивания, тем выше концентрация. Другое дело – концентрации компонентов при статическом выщелачивании. Они возрастают с увеличением времени выщелачивания до предельной величины, соответствующей концентрации насыщения. Причем, как можно заключить из полученных данных (рис. 4), время достижения выщелатами состояния насыщения не очень велико даже для экспериментального соотношения Т : Ж. В реальных условиях оно может быть только меньше. Другой важнейший вывод – общая соленость выщелатов: для комнатной температуры – это сотни мг/л, для температуры 90°C – это граммы на литр раствора. Эти уровни



**Рис. 4.** Изменение величины pH (1) и содержания Na (2) и P (3) в выщелатах модельного фосфатного стекла в динамическом (а–в) и в статическом (г–е) режиме при температурах 25 (светлые символы) и 90°C (темные символы).

вполне согласуются с растворимостью фосфатов натрия в воде [21]. Потенциально высокие концентрации солей влекут за собой необходимость пересмотра представлений о модельных фоновых растворах при экспериментальном изучении и расчетах миграции радионуклидов с учетом сорбции, диффузии и химического взаимодействия, по крайней мере в ближней зоне, до наступления значимого разбавления выщелатов подземной водой. Наконец, третий вывод из приведенных экспериментальных данных для статического режима: кривые насыщения должны хорошо описываться двухпараметрическими зависимостями от времени, у которых один из параметров отвечает за концентрацию на-

сыщения, другой – за скорость или время ее достижения. Одна из таких концентрационно-кинетических моделей была использована для обработки и экстраполяции экспериментальных изотерм.

**Кинетическая модель статического выщелачивания.** Зависимость концентрации  $C^i$  матричного элемента  $i$  в выщелате от времени выщелачивания  $t$  может быть представлена в виде

$$C^i(t) = C_0^i + b^i \cdot \exp(-a^i/t),$$

где  $C_0^i$  – начальная концентрация элемента  $i$  при  $t = 0$ ,  $a^i$  и  $b^i$  – коэффициенты модели, которые определяют параметры выщелачивания: концентрацию насыщения выщелата для элемента  $i$

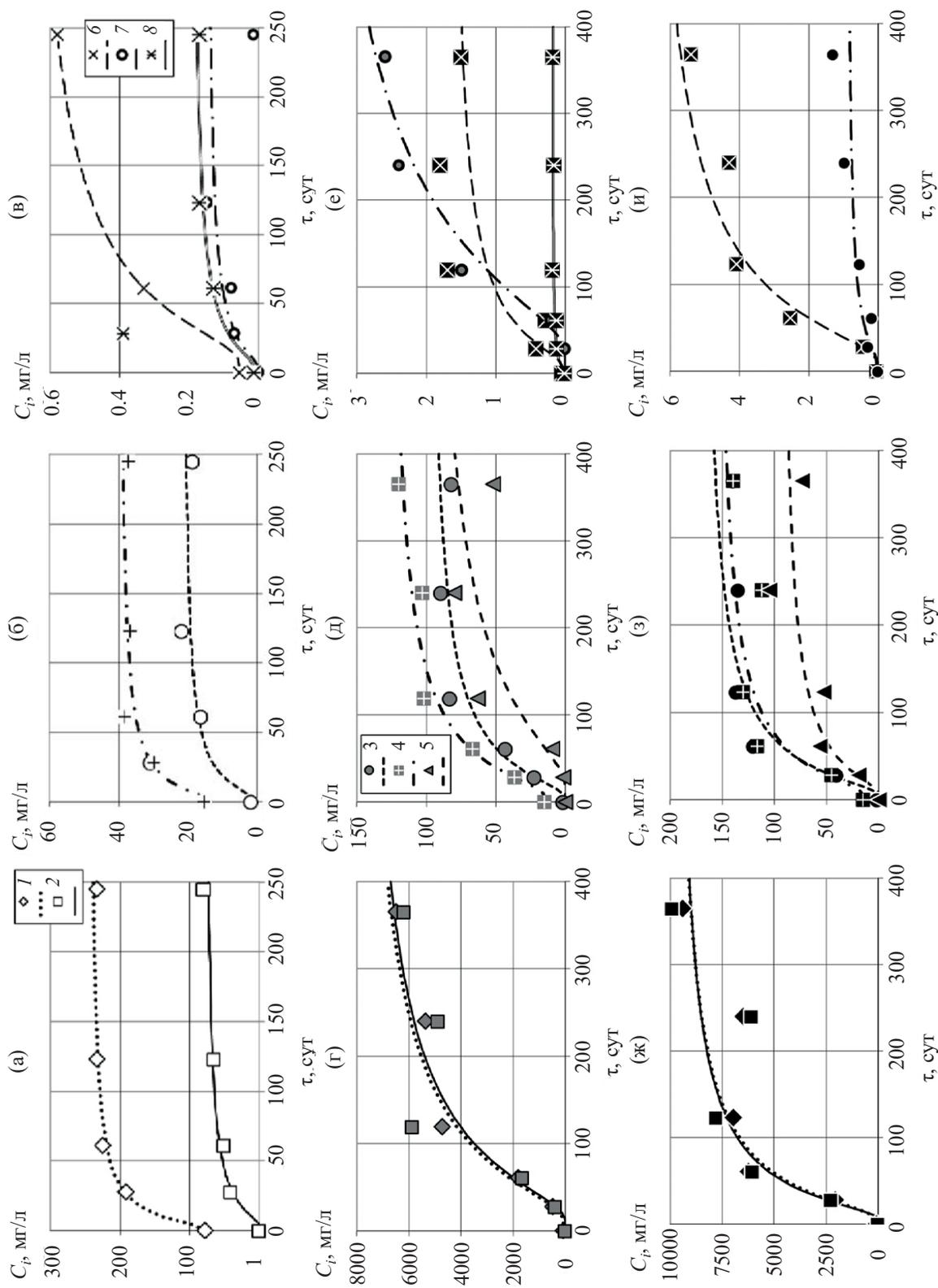


Рис. 5. Изменение содержания элементов в выщелатах модельного фосфатного стекла в присутствии бентонита в статическом режиме при разных температурах (а–в – 25°C, г–е – 90°C, ж–и – 120°C) по экспериментальным данным (символы) и модельным расчетам (кривые): 1 – Na, 2 – P, 3 – Si, 4 – S, 5 – Cs, 6 – Al, 7 – Ni, 8 – Sr.

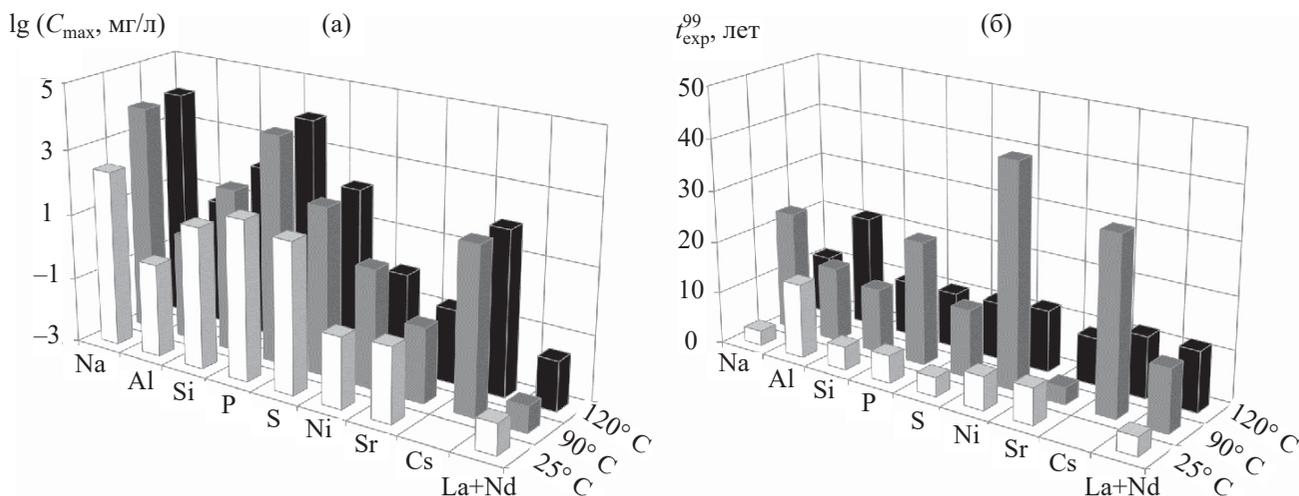


Рис. 6. Концентрации насыщения (а) и время достижения выщелатами 99%-ного насыщения (б) при выщелачивании фосфатного стекла модельной подземной водой в присутствии бентонита в статическом режиме при разных температурах.

$$C_{\text{макс}}^i = C_0^i + b^i,$$

и время достижения выщелатом 99%-ного уровня насыщения для условий эксперимента

$$t_{99/\text{эксп}}^i = -a^i / \ln(0.99).$$

Аппроксимация экспериментальных данных кривыми в соответствии с предложенной моделью показана на рис. 5 для большинства матричных элементов. Диапазон концентраций по разным элементам (с учетом не показанных на рис. 5 редкоземельных элементов (РЗЭ): La и Nd) составляет от четырех порядков при температуре 25°C до пяти порядков при температуре 120°C. При этом элементы делятся на четыре группы: первая – Na и P; вторая – S, Si, Cs; третья – Al, Ni, Sr; четвертая – не показанные РЗЭ (плюс Sr для 120°C). За исключением отдельных точек, являющихся артефактами, модель хорошо описывает экспериментальные данные. Следовательно, можно рассчитывать на ее корректное поведение в рамках разумной экстраполяции (прогноза).

Прогнозная возможность модели реализована при расчете параметров выщелачивания, показанных на рис. 6. Разброс концентраций насыщения еще на один порядок больше, чем для экспериментальных концентраций, и составляет от пяти до шести порядков для крайних температур. Повышение температуры вызывает увеличение концентрации

насыщения для большинства элементов, кроме Sr. Что касается времени достижения насыщения, то хотя приведенные оценки относятся к конкретным экспериментальным условиям (отношение T : Ж), они все-таки позволяют сделать некоторые выводы. Абсолютные величины этого параметра демонстрируют достаточно значительные периоды, необходимые для достижения насыщения с точки зрения экспериментальных исследований, однако в масштабе срока обеспечения радиационной опасности геологического захоронения РАО они ничтожны. Увеличение температуры сначала замедляет (время достижения увеличивается), а затем ускоряет процесс достижения насыщения выщелатами по всем изученным элементам, кроме Sr. Для него наблюдается ярко выраженная температурная инверсия.

Еще один вывод заключается в неоднозначной связи скорости процесса и опасности его последствий, выраженной в данном случае концентрацией элемента (удельной активностью радионуклида). Если сравнить эти параметры выщелачивания для Sr, Cs и РЗЭ при 90°C (наиболее контрастные соотношения), то можно видеть, что Sr выщелачивается до относительно высокой концентрации и при этом очень быстро. РЗЭ выщелачиваются до малых концентраций и достаточно медленно. То есть для Sr и РЗЭ, скорость и потенциальная опасность контрастные, но при этом зависимости сходные. А вот Cs, который выщелачивается гораздо медленнее их обоих, при этом накапливается в выщелате в самой

высокой концентрации. Таким образом, принцип сопоставления высокой скорости процесса, в том числе скорости выщелачивания матрицы, с потенциальной опасностью его последствий нарушается. Следовательно, высокая скорость выщелачивания не обязательно означает значительного выхода радионуклидов в подземную воду, и наоборот, низкая скорость не является гарантией безопасности ПЗРО.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании анализа режима водообмена при взаимодействии кондиционированных твердых РАО с подземными водами в условиях захоронения можно сделать вывод о недостаточной информативности стандартных методик, используемых с целью технологических испытаний матричных материалов, для моделирования процессов выщелачивания матриц РАО в реальных условиях. В условиях захоронения при выщелачивании матриц в закрытой системе без водообмена главными параметрами, характеризующими результат процесса, являются концентрации (удельные активности) насыщения выщелата элементами матрицы и радионуклидами. Целесообразно ввести дополнительный стандарт на методику, параметры и модели, описывающие взаимодействие матрицы РАО с подземной водой в условиях ПЗРО, и согласовать результаты этих испытаний с критериями приемлемости РАО для захоронения.

Результаты проведенных экспериментов по выщелачиванию модельного фосфатного стекла в различных режимах и условиях показали, что основу экспериментальной методики нового стандарта должны составить эксперименты в статическом режиме. Для описания деградации матрицы можно использовать скорость и глубину выщелачивания, но реальный смысл эти параметры имеют только до момента насыщения выщелатов матричными элементами. При этом высокая скорость выщелачивания матрицы не обязательно означает значительного повышения в подземной воде удельной активности радионуклидов, и наоборот, низкая скорость выщелачивания не гарантирует их незначительного выхода из матрицы в раствор, а значит, и безопасности ПЗРО. Более того, при статическом режиме в условиях, близких к насыщению выщелатов матричными элементами, низкая скорость вы-

щелачивания может создать иллюзию замедления деградации матрицы РАО, в то время как процесс преобразования матрицы продолжается с прежней скоростью, хоть и не приводит к изменению содержания матричных элементов в выщелате.

Адекватными параметрами, характеризующими результат выщелачивания матриц РАО в стационарном режиме, являются концентрации (удельные активности) насыщения выщелата элементами матрицы и радионуклидами. Для описания экспериментальных данных и прогноза выщелачивания матриц в условиях захоронения может быть использована кинетическая модель приближения концентрации элемента к величине насыщения, определяемой произведением растворимости с учетом различных процессов извлечения радионуклидов из раствора. Кроме величины предельного насыщения эта модель включает параметр времени достижения состояния, близкого к равновесному насыщению. При этом степень приближения может задаваться из самых разных соображений: аналитической чувствительности, необходимого уровня безопасности, экономической целесообразности и т.д.

Методика оценки безопасности и количественные характеристики (критерии приемлемости) РАО для захоронения могут быть установлены на основании допустимых концентраций (удельных активностей) радионуклидов в выщелатах матриц РАО подземными водами при обязательном учете влияния на выщелачивание взаимодействия всех элементов многобарьерной инженерной защиты и барьерных свойств вмещающей геологической формации в физико-химических условиях ПЗРО. Полученные данные по концентрациям насыщения выщелачивающих растворов компонентами модельного стекла могут быть использованы для планирования экспериментов и проведения расчетов миграции радионуклидов в материалах ИББ и вмещающих горных породах с целью оценки безопасности природно-техногенной системы.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Захоронение радиоактивных отходов. Принципы, критерии и основные требования безопасности» (НП-055-14). Введены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 22 августа 2014 г., № 379.
2. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения» (НП-093-14). Введены приказом Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 15 декабря 2014 г., № 572.
3. *Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И. и др.* Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. М.: ИГЕМ РАН, 2008. 280 с.
4. *Андерсон Е.Б., Белов С.В., Камнев Е.Н. и др.* Подземная изоляция радиоактивных отходов. М.: Горная книга, 2011. 592 с.
5. *Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Беспала Е.В. и др.* // Матер. V Междунар. конф. «Радиоактивность и радиоактивные элементы в среде обитания человека» (Томск, 13–16 сентября 2016 г.). Томск: Изд-во ТПУ, 2016. С. 508–512.
6. *Sellin P., Leupin O.X.* // *Clays Clay Miner.* 2013. Vol. 61, № 6. P. 477–498.
7. *Мартынов К.В., Коневник Ю.В., Захарова Е.В.* // *Радиохимия.* 2017. Т. 59, № 4. С. 371–378.
8. *Poluektov P.P., Schmidt O.V., Kascheev V.A., Ojovan M.I.* // *J. Nucl. Mater.* 2017. Vol. 484. P. 357–366.
9. *Алой А.С., Никандрова М.В.* // *Радиохимия.* 2015. Т. 57, № 5. С. 466–470.
10. *Fournier M., Gin S., Frugier P.* // *J. Nucl. Mater.* 2014. Vol. 448. P. 348–363.
11. MCC 1981. Material Characterization Center. Nuclear Waste Materials Handbook. DOE/TIC 11400. Richland, WA (USA): Pacific Northwest National Laboratory, 1981.
12. ASTM C1285-02. Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear, Hazardous, and Mixed Waste Glasses and Multiphase Glass Ceramics: The Product Consistency Test (PCT). West Conshohocken, PA: Am. Soc. for Testing and Materials (ASTM), 2002.
13. ГОСТ Р 52126-2003: Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. Постановление Госстандарта России от 30 октября 2003 г., № 305-ст.
14. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15). Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 25 июня 2015 г., № 242.
15. *Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В.* Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). М.: ИГЕМ РАН, 2017. 384 с.
16. *Мартынов К.В., Захарова Е.В.* // Радиоактивные отходы. 2018. № 2 (3). С. 52–62.
17. *Мартынов К.В., Константинова Л.И., Коневник Ю.В., Захарова Е.В.* // *Вопр. радиац. безопасности.* 2014. № 2. С. 43–50.
18. *Мартынов К.В., Константинова Л.И., Захарова Е.В.* // *Вопр. радиац. безопасности.* 2015, № 4. С. 10–21.
19. *Мартынов К.В., Захарова Е.В.* // *Вопр. радиац. безопасности.* 2019, № 3. С. 23–39.
20. *Мартынов К.В., Захарова Е.В., Некрасов А.Н., Котельников А.Р.* // *Тр. Всерос. ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии.* (М., 18–19 апреля 2017 г.) / Отв. редактор О.А. Луканин. М: ГЕОХИ РАН, 2017. С. 308–311.
21. *Киргинцев А.Н., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г.* Растворимость неорганических веществ в воде: Справочник. Л.: Химия, 1972. 248 с.

## ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В ГРУНТЕ НА ТЕРРИТОРИИ СУБЛИМАТНОГО ПРОИЗВОДСТВА АО «АЭХК»

© 2021 г. М. А. Маряхин<sup>а</sup>, И. Э. Власова<sup>б,\*</sup>, Г. А. Варлакова<sup>а</sup>,  
А. В. Германов<sup>а</sup>, А. П. Варлаков<sup>а</sup>, С. Н. Калмыков<sup>б</sup>, В. Г. Петров<sup>б</sup>,  
А. Ю. Романчук<sup>б</sup>, В. О. Япаскурт<sup>б</sup>, А. Л. Тригуб<sup>в</sup>

<sup>а</sup> *Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара, 123060, Москва, ул. Рогова, д. 5а*

<sup>б</sup> *Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3*

<sup>в</sup> *Геологический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 1*

<sup>г</sup> *НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Акад. Курчатова, д. 1  
\*e-mail: ivlas@radio.chem.msu.ru*

Получена 18.08.2019, после доработки 27.09.2019, принята к публикации 05.11.2019

Проведены комплексные исследования физико-химического состояния урана в радиоактивно загрязненных грунтах Субликатного производства АО «Ангарский электролизный химический комбинат» (СП АО «АЭХК»). По данным спектроскопии рентгеновского поглощения, во всех исследованных пробах грунта преимущественной формой урана является  $(U^{VI}O_2)^{2+}$ . С применением растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом охарактеризованы состав и морфология урансодержащих частиц размером от долей до нескольких десятков микрометров, повсеместно встречающихся в грунтах. Показано, что преимущественными фракциями доступности урана в грунтах являются «карбонатная» (40–60%) и «связанная с Fe/Mn оксидами» (15–30%). Значительная часть урана связана с глинистыми минералами. Данные о формах урана использованы для разработки технологии очистки радиоактивно загрязненного грунта методом гидросепарации с реагентной обработкой выделенной целевой фракции.

**Ключевые слова:** радиоактивно загрязненный грунт, формы нахождения урана, последовательное выщелачивание, радиоактивные отходы, урансодержащие микрочастицы

**DOI:** 10.31857/S0033831121010135

### ВВЕДЕНИЕ

Проекты по выводу из эксплуатации ядерно- и радиационно-опасных объектов (ЯРОО) атомной отрасли занимают значительную часть в перечне мероприятий Федеральной целевой программы. При выводе из эксплуатации ЯРОО приходится проводить разнообразные работы, в том числе по дезактивации и реабилитации территорий, имеющих радиоактивное загрязнение. В настоящее время осуществляется вывод из эксплуатации (ВЭ) производственных зданий и сооружений СП АО «АЭХК». По современным оценкам, образование радиоактивных отходов (РАО)

в виде грунта при демонтаже зданий и сооружений СП может достигать 100 тыс. м<sup>3</sup>, в том числе объем загрязненного ураном грунта категории «очень низкоактивные отходы» (ОНАО) составит до 30 тыс. м<sup>3</sup> [1]. Подобные масштабные проекты по выводу из эксплуатации будут реализовываться и на других предприятиях Госкорпорации Росатом. В связи с этим, задача по снижению затрат на обращение с отходами в виде радиоактивно загрязненного грунта очень актуальна. Решение задачи видится в сокращении объема радиоактивно загрязненного грунта путем его обработки с использованием эффективных технологий [2–5]. На практике главным образом исполь-

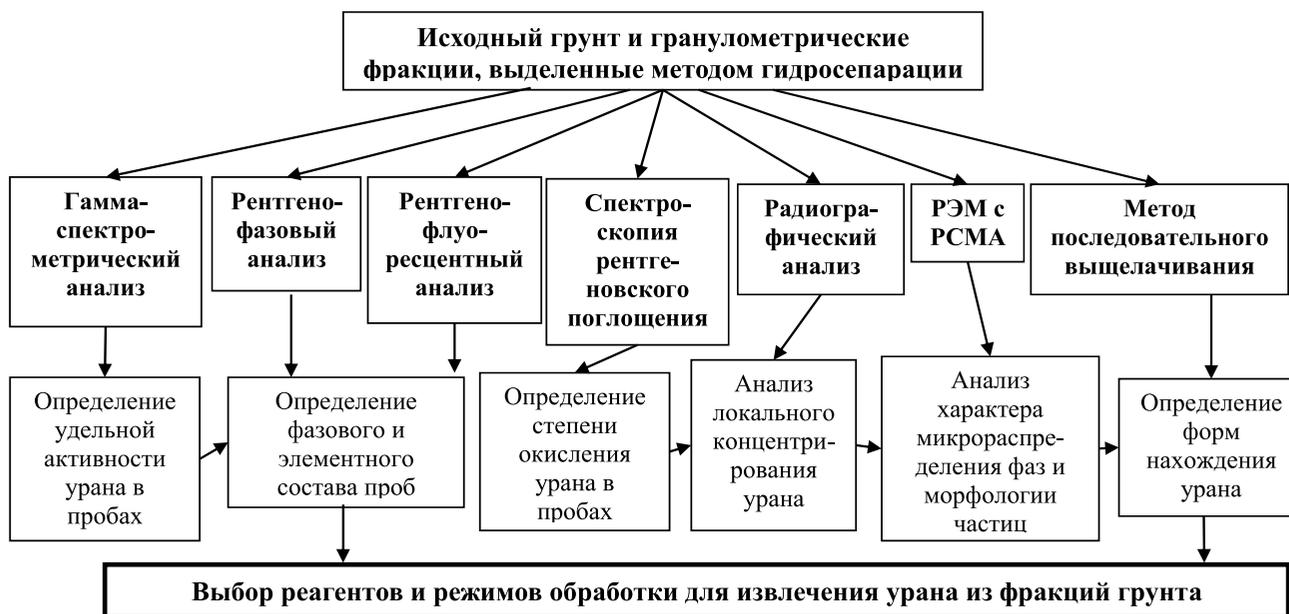


Рис. 1. Схема экспериментальной части работ по исследованию грунта.

зуются методы с выделением той части грунта, которая имеет наибольшее радиоактивное загрязнение. Радиоактивные отходы в виде загрязненного грунта можно назвать сложными для обработки. Обусловлено это тем, что они имеют очень разные физико-химические, минералогические характеристики и способность к фиксации радионуклидов. Поведение радионуклидов в грунте характеризуется формой их нахождения в этом грунте, и эта характеристика учитывается при разработке технологий очистки грунта от радионуклидов [6].

В настоящей работе исследованы формы нахождения урана в грунте с площадки СП АО «АЭХК». С целью снижения удельной активности грунта до уровня, соответствующего выводу из-под радиационного контроля [7], предложены реагенты для очистки от урана методом реагентной обработки целевой песчаной фракции, выделенной методом гидросепарации в технологии очистки радиоактивно загрязненного грунта.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили пробы радиоактивно загрязненного грунта с территории СП АО «АЭХК» и его отдельные гранулометрические фракции с размером зерен менее 0,1, 0,1–0,7, 0,7–

3,0, 3,0–8,0 и более 8,0 мм, выделенные методом гидросепарации на лабораторном стенде Высокотехнологического научно-исследовательского института неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара (ВНИИНМ) [3, 6]. Основные характеристики грунта СП приводятся ниже.

Определение свойств грунта и форм нахождения урана в грунте проводилось по схеме, указанной на рис. 1. Химический состав грунта и гранулометрических фракций определяли методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на вакуумном спектрометре последовательного действия Axios mAX Advanced (PANalytical, Нидерланды) с рентгеновской трубкой мощностью 4 кВт с Rh-анодом. Минеральный состав исследовали методом рентгенофазового анализа с использованием порошковых препаратов при помощи рентгеновского дифрактометра D/Max2200 фирмы Rigaku (Япония). Диагностику минерального состава проводили методом сопоставления экспериментального и эталонных спектров из базы данных PDF-2 в программном пакете Jade 6.5 компании MDI. Количественный анализ осуществляли методом полнопрофильной обработки рентгеновских картин от неориентированных препаратов по методу Ритвельда.

Удельную активность  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  (по  $^{234\text{m}}\text{Pa}$ ) измеряли с применением гамма-спектрометра серии

**Таблица 1.** Условия экспериментов по последовательному выщелачиванию

Фракции доступности	Реагенты	Условия эксперимента
«Обменная»	40 мл 1 М CaCl <sub>2</sub>	pH 7, время обработки 1 ч
«Карбонаты»	40 мл 1 М CH <sub>3</sub> COONa	pH 5, время обработки 5 ч
«Fe/Mn оксиды»	40 мл 0.08 М NH <sub>2</sub> OH·HCl в 25%-ной CH <sub>3</sub> COOH	96°C, время обработки 6 ч
«Органическая фракция + сульфиды»	10 мл 30%-ного H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , + 6 мл 0.02 М HNO <sub>3</sub> , + 6 мл 30%-ного H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , + 10 мл 3.2 М CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ;	pH 2, время обработки по стадиям 2, 0.5, 3 ч
«Остаточная»	Концентрированные кислоты HF, HNO <sub>3</sub> , HCl	Нагревание в течение 2–4

DSPec-50 с детектором GEM-C (ORTEC) и гамма-спектрометрического программно-аппаратного комплекса Эко ПАК-02-3 с детектором GCD-20180.

Для исследования физико-химического состояния урана в грунте и выделенных фракциях использовали различные методы. Степень окисления урана в грунте определяли методом спектроскопии окологкраевой структуры рентгеновского поглощения (XANES, U L3) в режиме флуоресценции на экспериментальной станции структурного материаловедения Курчатовского специализированного источника синхротронного излучения.

Радиографию фракций грунта проводили с использованием системы Cyclone Storage System (Perkin Elmer) с запасяющими пластинами Imaging Plate и программой обработки изображения OptiQuant. Микрораспределение радионуклидов в грунте определяли после экспонирования специально приготовленных плоских тонких препаратов. Длительность экспозиции составила 48 ч.

Для анализа микрораспределения альфа-излучающих радионуклидов отбирали фрагменты препаратов, проявивших по результатам радиографии максимальную суммарную активность. Для альфа-трековой радиографии использовали поликарбонатный альфа-трековый детектор типа CR-39 (TASTRAK, UK), порог чувствительности которого позволяет регистрировать альфа-частицы, игнорируя бета-частицы и гамма-излучение. Экспозиция составила 9 сут. Травление детектора проводили 6.25 М раствором NaOH при 80°C в течение 3.5 ч. Визуализацию альфа-треков проводили с использованием оптического микроскопа Olympus BX-51 с камерой E-330 и программным обеспечением ImageScoreM.

Морфологию и состав техногенных частиц анализировали с применением растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом (РЭМ с РСМА) на растровом электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV (Япония) с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy-350.

Последовательное выщелачивание урана выполняли по схеме Тессьера [8]. Метод заключается в последовательной обработке образцов растворами различных реагентов, что позволяет извлекать из твердой фазы радионуклиды различной степени мобильности. Следует отметить, что название фракций условное и не всегда отражает реальный состав фаз, связывающих уран. Условия последовательного выщелачивания в кратком виде приведены в табл. 1.

Концентрацию урана в растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре Agilent7500c (Agilent Technologies).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Гранулометрический состав грунта и распределение урана в отдельных фракциях.** Для работ использовали усредненную проба грунта категории ОНАО в количестве 40 дм<sup>3</sup>. Грунт разделяли на гранулометрические фракции на лабораторном стенде методом гидросепарации [3, 6]. В результате обработки грунта выделены следующие фракции: мелкодисперсная с размером частиц менее 0.1 мм в количестве 21.3%; мелкозернистого песка с размером частиц от 0.1 до 0.7 мм – 44%; крупнозернистого песка с размером частиц от 0.7 до 3.0 мм – 12.1%; гравия с размером частиц от 3 до 8 мм – 6%, размером

**Таблица 2.** Минеральный состав проб исходного грунта и фракций по данным рентгенофазового анализа

Состав	Исходная проба	Гранулометрические фракции грунта			
		менее 0.1 мм	0.1–0.7 мм	0.7–3.0 мм	3.0–8.0 мм
Кварц	36.1	23.4	43.3	43.4	32.8
К-полевые шпаты (микроклин, санидин)	11.9	7.4	10.2	15.7	18.4
Плагиоклазы (альбит)	31.2	26.5	33.5	29.6	33.6
Кальцит	1.5	2.1	1.6	2.1	4.8
Доломит	1.4	1.9	2.7	0.6	0.6
Сидерит	0	0.5	<0.5	<0.5	0
Амфиболы (роговая обманка)	5.6	6	3.3	2.6	3.4
Пироксены (авгит, диопсид, ферросилит)	2.2	0	2.5	2.1	1.7
Пирит	0	<0.5	0	0	<0.5
Гематит	0	0.5	0	0	<0.5
∑ неглинистых минералов	89.8	68.4	97	96.1	95.3
Смектит	6.8	20.1	0	<0.5	<0.5
Иллит	1.9	6.7	1.2	2.7	2
Хлорит	0.8	4.1	1.2	1.2	2.3
Каолинит	0.8	0.8	0.5	0	0.5
∑ глинистых минералов	10.2	31.7	3	3.9	4.7

частиц более 8 мм – 16%, а также фрагменты растительного происхождения различного размера – около 1%. В целом, грунт можно характеризовать как песчано-глинистую смесь сложного природно-техногенного происхождения с включениями гравия и растительных фрагментов. Удельная активность усредненной исходной пробы составляет по  $^{235}\text{U}$  0.36 Бк/г, а по  $^{238}\text{U}$  – 7.7 Бк/г. Согласно нормативным документам, материалы с такой удельной активностью относятся к категории ОНАО (для урана – от 1 до 100 Бк/г). При этом удельная активность урана в чистых почвах не превышает 0.1 Бк/г [9].

Как показали результаты гамма-спектрометрических измерений, наибольшей активностью по урану-238, равной 41 и 23 Бк/г, отличаются фракции, представляющие собой растительные фрагменты (трава, обломки древесины, фрагменты угля и др.), и с размером частиц менее 0.1 мм соответственно. Остальные выделенные фракции по удельной активности урана к РАО не относятся, однако относятся к категории промышленных отходов с повышенным радиоактивным загрязнением. По нормативным требованиям такие отходы подпадают под постоянный радиационный контроль, но никакого практического варианта обращения с этой категорией отходов на сегодняшний день не выработано. Для промышленных отходов с удельной

активностью ниже 0.3 Бк/г радиационный контроль не осуществляется, материалы могут быть использованы в хозяйственной деятельности. В связи с этим настоящая работа направлена на разработку методики очистки грунта с достижением удельной активности 0.3 Бк/г. В общей массе грунта суммарная доля фракций, не относящихся к РАО, составляет 78%, включая 44% фракции с размером частиц от 0.1 до 0.7 мм с удельной активностью урана 1.8 Бк/г, рассматриваемой далее в качестве целевой в технологии очистки на стадии реагентной обработки.

**Химический и минеральный состав грунта.** По данным рентгенофлуоресцентного анализа исходной пробы грунта и составляющих ее гранулометрических фракций, основными элементами являются Si, Al, Fe, Ca и Na; в пределах 2% – K, Mg; менее 1% – Ti, Mn, P. В качестве примесей обнаружены U, Zn, Cr, Cu, V, Ni. Содержание урана в исходной пробе составляет 1.4 мг/г, а во фракции с размером зерен менее 0.1 мм – 2.8 мг/г. При сравнении содержания урана с содержанием других примесных элементов обращает внимание связь U с Zn, Cr, Cu, V, Ni. Из основных породообразующих элементов отмечена корреляция U с Fe, Mg, Ti, P и Mn, что подтверждается и данными РЭМ с РСМА.

В минералогическом плане, по данным рентгеновской дифракции, исследуемый грунт и его гра-

нулометрические фракции представляют собой в основном кварц и плагиоклазы с полевыми шпатами, в небольших количествах присутствуют амфиболы, пироксены, кальцит, доломит (табл. 2). Железосодержащие минералы в виде пирита и гематита идентифицированы в малых количествах в частицах с размером менее 0.1 мм и гравийной фракции. Глинистые минералы в пробах представлены смектитом, иллитом, а также отмечаются хлорит и каолинит. В целом, исходный грунт содержит около 10% глинистых минералов. Как и следовало ожидать, мелкодисперсная фракция с размером частиц менее 0.1 мм отличается наиболее высоким содержанием глинистых минералов (до 32%) на фоне исходной пробы и остальных гранулометрических фракций. Как известно, уран в форме уранил-катиона  $UO_2^{2+}$  легко связывается с глинистыми минералами, образуя, как правило, связь с краевыми центрами сорбции [10, 11], что и обусловило большую удельную активность урана в глинистой фракции с размером зерен менее 0.1 мм по сравнению с остальными фракциями и исходной пробой грунта.

**Физико-химические формы урана в грунте.** Физико-химические формы урана в грунте определяют его поведение при реагентной обработке. В настоящей работе для установления физико-химических форм урана использовались как представительные данные, усредненные по всей пробе, так и результаты локального микроанализа отдельных частиц грунта.

Как установлено, грунт представляет собой смесь сложного природно-техногенного происхождения, включающую зерна песка, гравий, фрагменты гранита, кирпича, шлака, угля, растительные и древесные остатки различных размеров. Разделить частицы грунта по составу для раздельного радиографического анализа оказалось возможным для фракций с размером частиц более 0.7 мм. Для радиографических исследований использовались препараты, представленные на рис. 2.

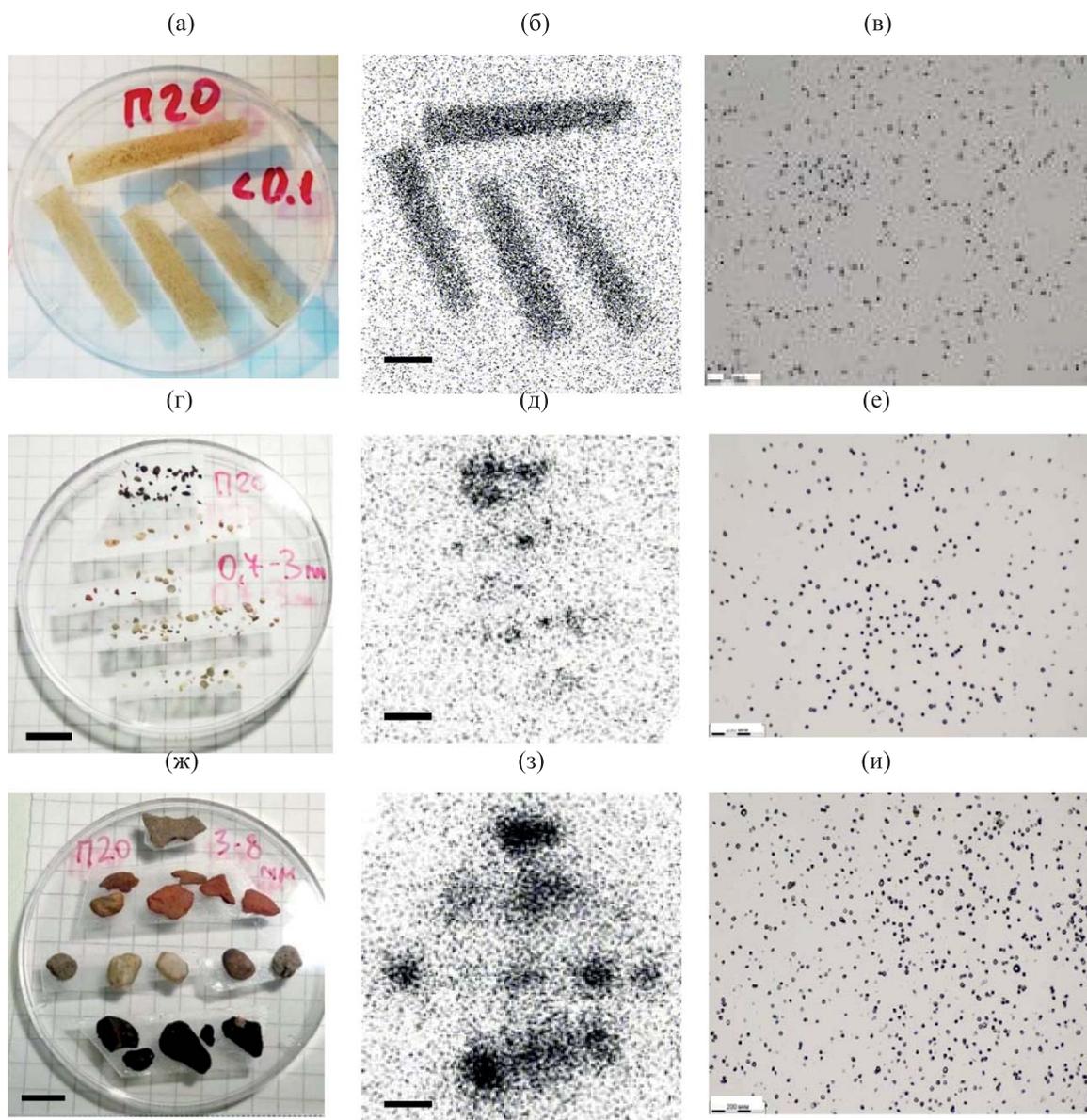
Результаты радиографического анализа с запаивающими пластинами продемонстрировали максимальные значения люминесценции на единицу площади для глинистой фракции с размером частиц менее 0.1 мм (рис. 2б) и для частиц черного цвета во фракциях крупного песка и гравия (рис. 2д, з), что свидетельствует об их максимальной удельной активности. Глинистая фракция характеризуется

самым высоким почернением на радиограмме, т.е. самым высоким значением люминесценции, пропорциональной общей активности пробы. Замечено, что распределение радионуклидов в глинистой фракции является равномерным в масштабе от десятков до нескольких сотен микрометров, тогда как во фракциях с размером частиц более 0.7 мм встречаются отдельные частицы песка и гравия с более высокой удельной активностью (рис. 2д, з).

Результаты альфа-трекового анализа также показывают равномерное распределение альфа-излучающих радионуклидов в глинистой фракции. Это свидетельствует о том, что уран имеет повсеместное распространение в материале фракции с размером зерен менее 0.1 мм (рис. 2в). Во фракциях с частицами размером более 0.7 мм альфа-излучающие радионуклиды распределены равномерно в пределах каждого отдельного зерна, причем плотность альфа-треков разная для зерен, отличающихся по цвету. Максимальную активность проявляют зерна черного цвета.

Изучение проб исходного грунта и его гранулометрических фракций с помощью РЭМ с РСМА также показало картину природно-техногенного происхождения грунта. На РЭМ-изображениях наблюдаются отдельные частицы, агрегаты частиц и конгломераты, отдельные фрагменты стеклообразного, шлакообразного вида, отличающиеся структурой и размерами, а также органические фрагменты, в том числе угли, растительный детрит. Среди массы вещества заметны частицы, целые скопления ярко-белого цвета в режиме обратнорассеянных электронов, содержащие уран. Урансодержащие частицы наблюдаются в образцах всех фракций, имеют размерность от долей до нескольких десятков микрометров (рис. 3).

Согласно РСМА, подавляющее большинство урансодержащих частиц имеют в составе или Р в равных с U атомных отношениях (вероятно, фосфат уранила), либо О и, возможно, Н и С (оксиды, окси-гидроксиды, карбонаты урана). Реже встречаются отдельные урансодержащие частицы (возможно, смеси фаз) сложного состава – U, Cu, Fe, Co (Ni, Zn, Ba, Ce). Наблюдаемые частицы растительного происхождения характеризуются составами Si-Al-U-Ca, Al-U-Fe-(Cu). В целом, согласно РЭМ с РСМА, преобладают и встречаются повсеместно урансодержащие частицы размером около 1–2 мкм, более

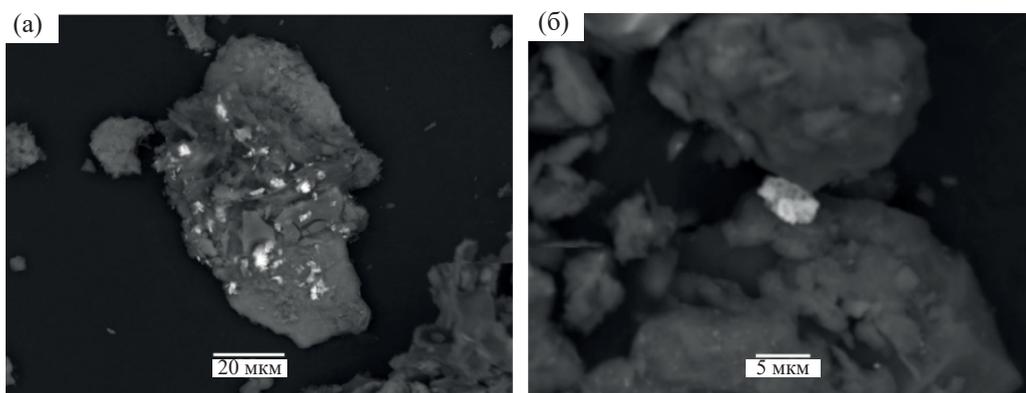


**Рис. 2.** Препараты различных гранулометрических фракций грунта: а – 0.1–0.7 мм; г – 0.7–3.0 мм; ж – 3.0–8.0 мм и соответствующие им радиограммы: б, д, з – радиография с запаасающими пластинами Imaging Plate; в, е, и – альфа-трековая радиография. Масштабная линейка черного цвета соответствует 1 см, линейка белого цвета – 200 мкм.

крупные частицы представляют собой пропитку, прожилки в различной матрице или включены в шлакообразные, либо в стеклообразные фрагменты. Отмечена корреляция урана с кальцием.

На основании анализа спектров рентгеновского поглощения (XANES) установлена степень окисления урана. На рис. 4 представлены XANES-спектры U (L3) валовой пробы грунта, фракции с размером частиц менее 0.1 мм и стандартного образца  $UO_2(NO_3)_2$ . Идентичность формы XANES-спектров

U (L3) для валовой пробы грунта и глинистой фракции грунта (менее 0.1 мм) показывают единство преобладающих форм урана во всем грунте и в отдельной тонкой фракции. Перегибы L3-края U в исследуемых пробах и в стандартной пробе U(VI) имеют одинаковое положение по энергетической оси, что свидетельствует о преимущественной форме U в грунте в виде катиона  $UO_2^{2+}$  со степенью окисления U(VI). Это химическое состояние будет определять формы нахождения и поведение урана в грунте.

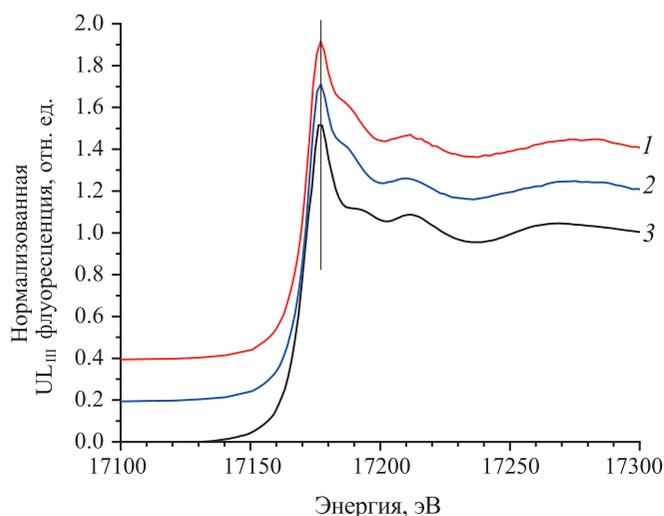


**Рис. 3.** РЭМ-изображения урансодержащих частиц белого цвета в режиме обратнорассеянных электронов во фрагменте растительного происхождения из фракции с размером частиц 3.0–8.0 мм (а) и во фракции с размером частиц менее 0.1 мм (б).

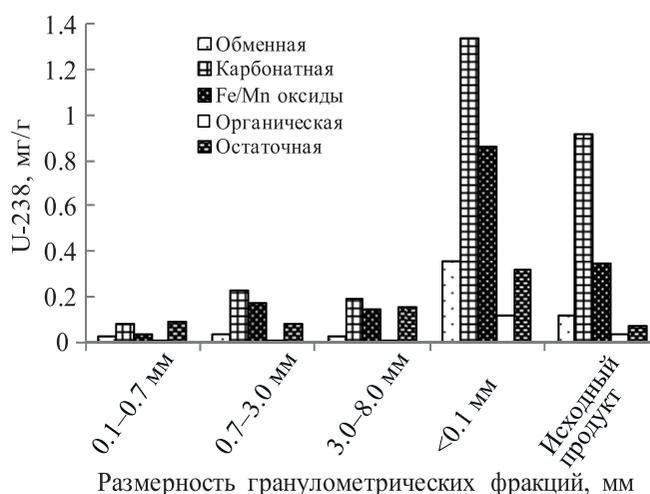
Метод последовательного выщелачивания использовался для оценки прочности фиксации урана по гранулометрическим фракциям грунта с целью подбора наиболее эффективного способа реагентной обработки целевой фракции в процессе очистки грунта. На рис. 5в графическом виде представлены результаты последовательного выщелачивания исходного грунта и выделенных фракций. В результате выявлены преимущественные формы доступности урана в грунтах – «карбонатная» (40–60%) и «связанная с Fe/Mn оксидами» (15–30%). Фракция нерастворимого остатка («остаточная») составляет в разных фракциях от 5 до 30%, в среднем – около 10% всего урана в грунтах. На общем фоне выделя-

ются показатели по пробе с размером частиц 0.1–0.7 мм (целевая фракция), в которой прочнофиксированные формы нахождения урана составляют около 40%. При этом следует отметить, что именно в этой фракции (0.1–0.7 мм) погрешность установления процентного отношения фракций наиболее высокая, поскольку она растет с уменьшением количества измеряемого компонента, т.е. урана (рис. 5а, концентрация урана в мг/г).

Прослеживается связь между содержанием урана во фракциях и минеральным и химическим составом фракций, например, в целевой фракции заметна корреляция между содержанием железа и долей урана в форме, «связанной с Fe/Mn оксида-



**Рис. 4.** XANES-спектры рентгеновской флуоресценции U L3 валовой пробы грунта (1), фракции с размером частиц менее 0.1 мм (2) и стандартного образца  $(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$  (3). Вертикальная линия показывает положение перегиба L3 края U(VI)



**Рис. 5.** Формы доступности урана в разных гранулометрических фракциях и в валовой пробе исходного грунта по данным последовательного выщелачивания: а – в мг/г  $^{238}\text{U}$ -238, б – в %  $^{238}\text{U}$ .

ми». Принадлежность большей части урана к слабофиксированным формам, в частности, «связанной с Fe/Mn оксидами», показывает, что уран способен вымываться из радиоактивно загрязненного грунта при обработке кислотой. Уран в степени окисления U(VI) в виде катиона  $UO_2^{2+}$  при подходящих условиях будет стремиться к образованию комплексов, например, карбонатных и с этилендиаминтетрауксусной кислотой [12]. В итоге для разработки реагентной стадии очистки грунта и последующих исследований в качестве потенциальных реагентов рассматриваются азотная кислота, серная кислота, карбонат натрия и ЭДТА.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований форм нахождения урана в грунте территории СП АО «АЭХК» установлено, что преимущественной степенью окисления урана является U(VI), уран находится в грунте как в слабофиксированных («обменная», «карбонатная и фракция, «связанная с Fe/Mn оксидами»), так и в прочнофиксированных формах («органическая» и «остаточная»). Было продемонстрировано, что в грунте повсеместно распределены урансодержащие частицы размером до нескольких десятков микрометров, преимущественно размером 1–2 мкм, представляющие собой либо оксиды-гидроксиды урана, либо содержащие фосфор в равных атомных отношениях с ураном. Значительная часть урана связана с глинистыми минералами, которые преобладают во фракции с размером частиц менее 0.1 мм, а также присутствуют в виде пленок на поверхности зерен песчаных фракций. Равномерное микрораспределение урана в песчаных фракциях грунта свидетельствует о преимущественном связывании урана с поверхностью зерен. Эти поверхностные комплексы уранил-катиона поддаются растворению карбонатными и кислотными растворами, что и было использовано при разработке технологии очистки грунта от урана.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена за счет финансирования из специального резервного фонда ГК Росатом с

использованием оборудования, полученного по Программе развития МГУ им. М.В. Ломоносова. Определение степени окисления урана в пробах грунта проводили при поддержке гранта Российского научного фонда 19-73-20051.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бочаров К.Г., Михеев С.В., Ведерникова М.В. Радиоактивные отходы. 2017, № 1. С. 85–92.
2. Варлаков А.П., Германов А.В., Маряхин М.А., Варлакова Г.А. // Вопр. атом. науки и техники. 2017. Вып. 3(90). С. 100–107.
3. Варлаков А.П., Германов А.В., Маряхин М.А., Варлакова Г.А., Удаляя М.В. // Радиоактивные отходы. 2018. № 1(2). С. 62–67.
4. Варлаков А.П., Германов А.В., Маряхин М.А., Варлакова Г.А. // Аналитика. 2018, № 1/2018(38). С. 46–50.
5. Велихов Е.П., Пономарев-Степной Н.Н., Волков В.Г., Городецкий Г.Г. и др. // Атом. энергия. 2007. Т. 102. Вып. 5. С.300–306.
6. Варлаков А.П., Германов А.В., Маряхин М.А., Варлакова Г.А., Калмыков С.Н., Петров В.Г., Власова И.Э., Романчук А.Ю. // Радиоактивные отходы. 2019.
7. СП 2.6.6.2572-2010: Санитарные правила «Обеспечение радиационной безопасности при обращении с промышленными отходами атомных станций, содержащими техногенные радионуклиды».
8. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. // Anal. Chem. 1979. Vol. 51. P. 844–851.
9. Шемелина О.В., Богуславский А.Е., Колмогоров Ю.П. // Изв. АН. Сер. физ. 2013. Т. 77, № 2. С. 220–223.
10. Tsunashima A., Brindley G.W., Baštován M. // Clays Clay Miner. 1981. Vol. 29. P.10–16.
11. Catalano J.G., Brown G.E., Jr. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2005. Vol. 69. P. 2995–3005.
12. Пишичко Г.Н., Косоруков А.А., Пузырная Л.Н., Гончарук В.В. // Радиохимия. 2011. Т. 33, № 3. С. 257–261.