

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 62, номер 3, 2020

---

---

Поиск решения проблемы кондиционирования реакторного графита <i>Ю. А. Похитонов</i>	183
Нитратные комплексы нептуния(V) с органическими однозарядными катионами во внешней сфере <i>И. А. Чарушникова, М. С. Григорьев, А. М. Федосеев</i>	195
Изучение возможности применения карбамида на операции разделения U и Pu в процессе экстракционной переработки ОЯТ <i>В. И. Марченко, К. Н. Двоглазов</i>	202
Газофазная конверсия оксидных фаз лантанидов и урана в водорастворимые соединения <i>Ю. М. Неволин, С. А. Кулюхин, А. В. Гордеев, А. А. Бессонов, С. Н. Калмыков</i>	221
Глубокая очистка соединений лития от химических и радиоактивных примесей <i>В. В. Милютин, В. О. Каптак, Н. А. Некрасова, В. В. Рудских, Т. С. Волкова</i>	224
Алюмосиликатные сорбенты на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» для сорбции радионуклидов цезия и стронция <i>Л. Н. Москальчук, В. В. Милютин, Н. А. Некрасова, Т. Г. Леонтьева, А. А. Баклай, П. Е. Белоусов, В. В. Крупская</i>	228
Радиационная устойчивость винилпиридиниевого анионита марки AXIONIT VPA-2 в азотнокислых растворах <i>Е. В. Лызлова, А. В. Глухова, А. В. Конников, М. А. Бирюкова</i>	234
Получение $^{111}\text{In}$ и радиоизотопов Te и Sn из сурьмяной мишени, облученной протонами высокой энергии <i>Е. С. Куракина, А. И. Величков, Д. В. Караиванов, А. П. Маринова, Г. М. Маринов, В. Радченко, Ж. Х. Хушвактов, Э. П. Магомедбеков, Д. В. Философов</i>	240
Синтез меченных тритием пролиновых производных дофамина, серотонина и доксорубина, содержащих трет-бутилоксикарбонильную группу или лауриновую кислоту <i>В. П. Шевченко, Л. А. Андреева, И. Ю. Нагаев, К. В. Шевченко, Н. Ф. Мясоедов</i>	247
Радиационная стойкость магний-фосфатной керамики при $\gamma$ -облучении: образование водорода и пероксидов <i>Г. Л. Быков, В. А. Ершов, Б. Г. Ершов</i>	253
Первичные коллоиды при гидротермальном изменении алюмофосфатного стекла с имитаторами радионуклидов <i>С. В. Юдинцев, В. И. Мальковский, Е. В. Александрова</i>	258

---

---



# ПОИСК РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ РЕАКТОРНОГО ГРАФИТА

© 2020 г. Ю. А. Похитонов\*

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

\*e-mail: ypokh@khlopin.ru

Получена 20.05.2019, после доработки 20.05.2019, принята к публикации 21.06.2019

Отработавший реакторный графит составляет значительную часть накопленных твердых радиоактивных отходов, и поиск способов его изоляции от биосферы является актуальной задачей. В статье приводится перечень радиоактивных нуклидов, активность которых определяет загрязненность графитовой кладки и других элементов конструкции остановленных уран-графитовых реакторов. Предлагаемые технические решения должны базироваться на дифференцированном подходе к различным видам отходов графита, отличающихся уровнем удельной активности и спектром радионуклидов. Предварительное фракционирование (сортировка) позволит во много раз сократить объемы отходов, поступающие в пункт глубинного захоронения. Поиск подходов к переработке графита должен быть подчинен задаче выбора наименее затратных технологий. Любые операции по переработке графита с целью удаления  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  в отдельный продукт только увеличат общий объем отходов и потребуют дополнительных расходов. Разработка даже самых эффективных методов не может дать того экономического эффекта, который можно получить в случае пересмотра норм по содержанию примесей в графите и обоснования безопасного захоронения реакторного графита в приповерхностных хранилищах.

**Ключевые слова:** переработка реакторного графита, захоронение радиоактивных отходов

**DOI:** 10.31857/S0033831120030016

## ВВЕДЕНИЕ

Использование графита в ядерной энергетике было продиктовано его уникальными свойствами как замедлителя нейтронов и удобного конструкционного материала, что и сыграло немаловажную роль в решении оборонных задач и при строительстве первых исследовательских реакторов и АЭС (созданные позднее реакторы типа РБМК до сих пор эксплуатируются на Ленинградской, Курской и Смоленской АЭС). На этапе вывода из эксплуатации уранграфитовых реакторов графит становится отдельным видом отходов атомной энергетики, и однозначного решения проблемы обращения с ним нет ни в одной стране [1–5].

Во Франции облученный графит относят к категории низкоактивных отходов. Но поскольку во Франции запрещено захоранивать долгоживущие нуклиды ( $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$ ) в приповерхностные могильники, было предложено захоранивать отходы графита на глубину от 100 до 200 м. В Великобритании реакторный графит относят к категории

среднеактивных отходов, и при выводе реакторов из эксплуатации предлагалось изолировать эти отходы в проектируемом геологическом могильнике. В то же время в Великобритании рассматриваются и альтернативные варианты обращения с реакторным графитом с целью снижения его активности и перевода в другую категорию отходов, не требующую глубокого захоронения.

Казалось бы, переработка реакторного графита может уменьшить объемы отходов для глубинного захоронения и повысить безопасность их хранения. Но данное утверждение далеко не очевидно. Актуальность решения данной проблемы больше связана с будущими финансовыми затратами, а не с проблемами экологии, как это многие стараются представить (при снятии с эксплуатации уранграфитовых реакторов затраты на обращение с РАО могут составить более 65% [6]).

Проблемы при выборе технологий обращения с реакторным графитом обусловлены большим разнообразием использованных типов самих реактор-

ных установок и условий их эксплуатации, а также различиями в содержании примесей в графите. Нельзя забывать и об имевших место внештатных ситуациях, когда активность и спектр радионуклидов графита определяется не только активацией примесей во время эксплуатации, но и присутствием просыпей топлива. Поэтому предлагаемые технические решения должны базироваться исключительно на дифференцированном подходе к различным видам отходов, отличающихся уровнем удельной активности и спектром радионуклидов.

Использование принципа фракционирования позволит выделить наименее загрязненные фрагменты, которые после проведения операций по их дезактивации могут быть переведены в более низкую категорию отходов. Данный подход позволяет во много раз снизить нагрузку на оборудование, предназначенное для переработки наиболее “грязной” части отсортированного графита, и в конечном итоге минимизировать объем всех вторичных отходов.

Для внедрения предлагаемых технологий необходим обоснованный подход и к пересмотру норм по содержанию в графите примесей (в первую очередь  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$ ), что позволит большую часть отходов помещать в приповерхностные хранилища. И тогда проблема переработки реакторного графита будет решена путем освоения наименее затратных технологий, обеспечивающих соблюдение условий приемлемости для последующего захоронения РАО.

Целью работы был анализ известных технических решений, которые могут позволить проводить переработку реакторного графита с минимальными затратами и одновременно обеспечить надежную иммобилизацию всех радионуклидов.

**Характеристики реакторного графита как главный фактор при выборе методов его переработки.** Выбор той или иной технологии определяется прежде всего составом самих отходов, удельной активностью присутствующих нуклидов и их физико-химической формой. Именно эти параметры определяют и специфические критерии приемлемости РАО при выборе упаковок и места для захоронения.

Главной причиной радиационной загрязненности отработавшего графита является облучение нейтронами примесей, изначально присутствующих в графите. Нейтронные реакции, приводящие к образованию наиболее значимых радионукли-

дов, хорошо известны и приведены во многих опубликованных работах. Исходный графит в разных реакторах отличается по содержанию примесей; следовательно, графит на разных объектах отличается по содержанию и спектру радионуклидов, образовавшихся за долгие годы эксплуатации.

Одним из значимых нуклидов, создающим массу проблем, является  $^{14}\text{C}$  ( $\beta$ -излучатель,  $T_{1/2}$  5730 лет). Наиболее важной реакцией его образования является активация азота потоком нейтронов  $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ . Углерод-14 образуется в результате активации как продувочного газа (воздуха или азота), так и примесей азота в самом графите, зафиксированных в кристаллической решетке.

Данные по влиянию состава продуваемого через реактор газа приведены в работах [4, 7–10]. Так, например, удельная активность  $^{14}\text{C}$  в промышленном уран-графитовом реакторе (ПУГР) СХК, продуваемом азотом, в 8–10 раз выше, чем в реакторах АGR, кладки которых продувались углекислым газом.

Согласно выполненным расчетным оценкам [8] накопления  $^{14}\text{C}$  в графите ПУГР, при исходном содержании примеси азота в графите  $34 \times 10^{-6}$  мас% и пористости 23% удельная активность  $^{14}\text{C}$ , накопленного в результате активации примеси азота, составляет 0.34 МБк/г, а удельная активность  $^{14}\text{C}$ , накопленного за счет активации азота в порах, – 1.2 МБк/г [4].

Сравнительно небольшой вклад в накопление  $^{14}\text{C}$  (около 5%) [4] вносит и реакция  $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$  (концентрация  $^{13}\text{C}$  в природном углероде равна 1.03%). В ряде случаев для накопления  $^{14}\text{C}$  имеет значение реакция  $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$ .

Другой долгоживущий радионуклид –  $^{36}\text{Cl}$  ( $T_{1/2}$  301 тыс. лет) образуется путем нейтронной активации остаточного хлора, использовавшегося для очистки графита при его изготовлении.

Отметим, что источником техногенных  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  в биосфере являются ядерная энергетика во всех ее проявлениях. Сопоставление количеств  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  природного и техногенного происхождения в биосфере проведено в работе [11].

Несмотря на многочисленные исследования, проведенные в последние годы, вопрос о распределении  $^{14}\text{C}$  в кладке остается достаточно дискуссионным. А ведь именно ответ на вопрос, где именно находится  $^{14}\text{C}$  и как он связан в массе графита, и будет определять эффективность той или

иной обработки. Так, например, в одной из работ [12] отмечено, что углеродистые отложения, обнаруженные в образцах на поверхности стенок канала, имеют относительное обогащение по  $^{14}\text{C}$  по сравнению с основной массой графита кладки. Наличие неравномерного распределения  $^{14}\text{C}$  по глубине блоков графита отмечено и в других публикациях [13–16].

Продукты многих нейтронных реакций в процессе их протекания обладают значительной кинетической энергией, что приводит к их внедрению в графитовую матрицу. Данное обстоятельство влияет на их миграцию и, таким образом, может ограничивать возможности дезактивации.

Помимо нуклидов  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$ , в реакторном графите образуются радионуклиды с различным периодом полураспада в результате активации других примесей самого графита. Так, например, на примеси лития образуется тритий по реакции  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$ .

Источником образования эмиттера жесткого  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  является реакция  $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$ . Примеси кобальта присутствуют в исходном графите, а также могут появляться в результате переноса коррозионного кобальта с парогазовой смесью. Таким образом, радиоактивность графита определяется химическим составом исходного материала и зависит от плотности потока и спектра нейтронов и временем эксплуатации реактора.

Не будем забывать и о том, что во время эксплуатации практически всех уран-графитовых реакторов (ПУГР и РБМК) имели место аварийные ситуации, связанные с разрушением технологического канала и попаданием фрагментов топлива в графитовую кладку. Частицы урана разносились водяным паром и оседали на поверхности графита и в щелях между блоками. И в этих случаях основным источником загрязнения графита уже становятся актиноиды и продукты деления. Результаты измерений образцов показали ярко выраженное поверхностное загрязнение графитовых блоков актиноидами и продуктами деления [4]. Удельная активность  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  в объеме блоков в десятки раз ниже, чем в поверхностном слое.

Закономерности распределения актиноидов и продуктов деления по кладкам трех российских реакторов, в том числе зависимость содержания актиноидов от флюенса и спектра нейтронов и ха-

рактер загрязнения по высоте графитовых колонн, подробно описаны в монографии [4].

С точки зрения выбора метода переработки отметим наиболее значимые выводы, сделанные авторами работ [4, 8, 17–19]. Во-первых, загрязнение кладки продуктами деления и актиноидами, образовавшимися из примеси урана в исходном графите, незначительно по сравнению с вкладом урана, поступившего в результате аварий, и основное загрязнение актиноидами и продуктами деления сосредоточено в тонком поверхностном слое графита. Во-вторых, ячейки, прилегающие к аварийным, загрязнены в десятки-сотни раз сильнее, чем ячейки, удаленные от аварийных графитовых блоков.

Чтобы в самом общем виде охарактеризовать загрязненность реакторного графита и иметь представление о материале, который должен быть переработан, мы привели в таблице ранее опубликованные данные из разных источников (см. таблицу) и там же включили значения удельной активности радионуклидов в отходах для отнесения их к РАО.

Что касается радиоактивного загрязнения сменных деталей (втулок ПУГР и других), то они поступали в хранилища постепенно, в разные периоды работы реактора. Уровень их загрязнения зависит главным образом от загрязненности ячеек, в которых они находились. В любом случае активность таких отходов графита намного ниже и методы переработки должны быть другими. Если говорить о содержании делящихся материалов в реакторном графите, то согласно данным, приведенным в ряде работ [4, 8], суммарная масса плутония в кладке реакторов не превышает 10 г на 1400 т графита.

Согласно существующим сегодня в России нормативным документам, реакторный графит отнесен ко 2-му или 1-му классу опасности, которые требуют захоронения исключительно в пунктах глубинного захоронения радиоактивных отходов (ПГЗРО). Максимальная удельная активность РАО класса 2, составляет до  $10^7$  Бк/г для  $\beta$ -излучающих радионуклидов и до  $10^6$  Бк/г для  $\alpha$ -излучающих радионуклидов (включая трансурановые). Высокоактивные РАО класса 2 принимаются к захоронению в невозвратных металлических контейнерах (НВЧ). Проектом также предусмотрено захоронение РАО в упаковках НЗК-150-1,5П.

Основным дозообразующим радионуклидом РАО 2-го класса является  $^{137}\text{Cs}$ , и его удельный вклад в суммарную мощность поглощенной дозы

Удельная активность наиболее значимых радионуклидов в кладке реакторного графита и предельные значения удельной активности радионуклидов в отходах при отнесении их к РАО, Бк/г [4, 6]

Нуклид; период полураспада, лет	Тип графита		Значения удельной активности радионуклидов в отходах для отнесения их к РАО	Допустимое содержание радионуклидов в РАО, захораниваемых в приповерхностных пунктах захоронения РАО	Период потенци- альной опасности радионуклидов (по МЗА) $T_{МЗА}$ , лет
	Кладка ЭИ -1 и ЭИ-2 АО «СХК», средние значения	Кладка РБМК Чернобыльской АЭС			
$^3\text{H}$ ; 12.3 года	$(3.4-5.4)\times 10^3$	$3.3\times 10^5$	$1\times 10^4$	Не ограничена	237.8
$^{14}\text{C}$ ; 5730 лет	$(2.3-1.4)\times 10^6$	$1.1\times 10^5$	$1\times 10^4$	$(3.0\times 10^{12})^6$	$1.39\times 10^5$
$^{36}\text{Cl}$ ; $0.3\times 10^6$ лет	$(0.5-1.1)\times 10^2$	$1.0\times 10^3$	$1\times 10^4$	–	$6.28\times 10^6$
$^{55}\text{Fe}$ ; 2.737 года	–	$5.3\times 10^4$	$1\times 10^4$	–	72.87
$^{59}\text{Ni}$ ; $7.6\times 10^4$ лет	–	$4.3\times 10^2$	$2.2\times 10^2$	$8.1\times 10^{12}$ <sup>б</sup>	$9.8\times 10^5$
$^{63}\text{Ni}$ ; 101.1 года	$(0.3-2.2)\times 10^3$	$6.1\times 10^2$	91	$2.6\times 10^{14}$ <sup>б</sup>	$2.04\times 10^3$
$^{60}\text{Co}$ ; 5.3 года	$(2.2-3.0)\times 10^3$	$6.7\times 10^4$	4	Не ограничена	160.73
$^{90}\text{Sr}$ ; 29.1 лет		$1.1\times 10^3$	$10^*$	$2.6\times 10^{14}$	806.62
$^{93m}\text{Nb}$ ; 13.6 лет		$8.9\times 10^2$	$1\times 10^4$	–	237.26
$^{94}\text{Nb}$ ; $0.2\times 10^6$ лет		$7.8\times 10^1$	8.1	$7.4\times 10^{9**}$	$2.79\times 10^6$
$^{134}\text{Cs}$ ; 2.06 года	–	$2.8\times 10^3$	10	–	
$^{137}\text{Cs}$ ; 30.2 лет	$(2.6-4.6)\times 10^3$	$9.4\times 10^2$	$10^a$	$1.7\times 10^{14}$	
$^{152}\text{Eu}$ ; 13.3 года	–	52	9.8	–	832.52
$^{154}\text{Eu}$ ; 8.5 лет	–	46	10	–	221.71

<sup>a</sup> Удельная активность отмеченных радионуклидов приведена в условиях их равновесия с дочерними радионуклидами.

<sup>б</sup> Удельная активность в активированном металле.

составляет около 94% в первые 30 лет хранения в ПГЗРО. На долю  $^{154}\text{Eu}$ ,  $^{94}\text{Nb}$  и  $^{241}\text{Am}$  приходится менее 6%. При сравнении данных таблицы и нормативных требований к РАО класса 2, возникает законный вопрос – насколько обоснованным является решение о захоронении реакторного графита исключительно в ПГЗРО?

Ведь даже с учетом неоднородности распределения отдельных радионуклидов в кладке (и в сменных деталях) невозможно себе представить, что концентрация  $\beta$ -излучающих радионуклидов в одной упаковке превысит  $10^7$ , а  $\alpha$ -излучающих –  $10^6$  Бк/г.

Напомним, что согласно данным работы [6], оцениваемое количество удаляемого графита

энергетических УГР класса 1 (аварийный графит) составит 1500 т, класса 2 – 22 000 т (кладки УГР), класса 3 (втулки, кольца и др.) – 7500 т. (рис. 1).

Подводя итоги данного раздела, отметим, что стратегия обращения с реакторным графитом должна включать прежде всего дифференцированный подход к различным объектам. При выборе решения требуется проведение системного анализа, позволяющего определить целесообразность хранения или приемлемый способ обработки графита для его последующего захоронения. И данный подход должен быть реализован с учетом необходимых размеров финансирования и социальных последствий.



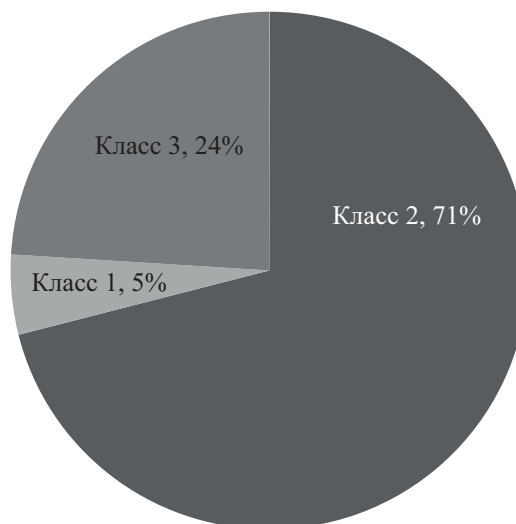
Основное внимание при выборе той или иной технологии должно уделяться переработке наиболее “грязной” фракции графита – аварийного графита (РАО класса 1). Иными словами, методы переработки должны быть направлены только в отношении той части графита, удельная активность и спектр радионуклидов которой сильно отличается от средневзвешенных значений и которая может быть условно отнесена к “отходам облученного графита”.

Если говорить о возможном подходе к обращению с отходами графита класса 2 с целью выделения  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{36}\text{Cl}$  и других наиболее радиотоксичных нуклидов ( $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ), то в любом случае переработка приведет к увеличению общего объема, возникнут проблемы уже со вторичными отходами, и никто не даст гарантий большей безопасности по сравнению с ситуацией, когда эти нуклиды находятся в самой графитовой “матрице”.

Во избежание установления чрезмерно жестких требований необходимо как можно раньше включать в оценку безопасности ПГЗРО приведенные рассуждения и пересмотреть подход к установлению критериев приемлемости для реакторного графита. И чем раньше это будет выполнено, тем меньше вероятность неэффективного использования объемов ПГЗРО. Все сказанное выше и определяет выбор технологии, о чем пойдет речь в следующем разделе.

**Обзор экспериментальных исследований применительно к методам обращения с реакторным графитом.** Как правило, до сих пор принимаемые решения по реакторному графиту носят субъективный характер и не поддаются даже приближенной количественной оценке их реальной значимости и эффективности. Конечной целью совершенствования процессов переработки любых отходов, включая реакторный графит, является максимальное снижение затрат на ту или иную операцию. Сокращение объема конечной формы твердых отходов также подразумевает снижение издержек при транспортировании и в процессе долговременного хранения и захоронения. Но все сказанное выше не должно противоречить главной цели – обеспечению безопасности при последующем захоронении.

К настоящему времени разработано много методов, базирующихся на использовании разноо-



**Рис. 1.** Классификация реакторного графита энергетических УГР блоков АЭС [6] (по классам удаляемых ТРО): класс 1 – аварийный графит, класс 2 – кладочный графит, класс 3 – сменяемый графит.

образных физико-химических процессов. Все методы имеют свои недостатки, и ни один из них не решает всего комплекса проблем. Пожалуй, наибольшее число опубликованных работ по переработке реакторного графита предусматривает его сжигание или иную высокотемпературную обработку [1–5, 20–24], но все известные способы ведут к образованию еще большего количества РАО.

Для органических отходов привлекательность использования сжигания объясняется легкой возгораемостью и возможностью достижения высоких коэффициентов сокращения объема. В зависимости от активности зольного остатка он может быть просто упакован для хранения и/или захоронения или же подвергнут дальнейшей обработке с целью иммобилизации.

Казалось бы, при сжигании графита (по аналогии с другими органическими отходами) можно во много раз сократить объем отходов и сконцентрировать активность в зольном остатке. Но в случае графита все гораздо сложнее. Сокращение объема отходов становится невозможным ввиду присутствия изотопа  $^{14}\text{C}$ , удельная активность которого составляет  $10^8$ – $10^9$  Бк/кг графита, и который по понятным причинам не может быть удален в атмосферу.

В случае использования извести в качестве поглотителя  $\text{CO}_2$  при сжигании  $1 \text{ м}^3$  облученного графита (2.2 т) образуется 18.3 т карбоната каль-

ция, что почти на порядок больше исходной массы графита. Вряд ли карбонат кальция будет более безопасной формой хранения  $^{14}\text{C}$  по сравнению с исходным графитом.

Кроме того, радионуклиды, содержащиеся в графите ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{55}\text{Fe}$  и другие), удерживаются на фильтрах, которые в свою очередь становятся отходами и нуждаются в дополнительной переработке. Сказанное выше относится и к оборудованию самой печи и всех вспомогательных устройств, которые рано или поздно будут выводиться из эксплуатации и потребуют дополнительных расходов на их утилизацию.

В настоящее время рассматриваются разные способы сжигания графита: традиционное сжигание, сжигание в кипящем слое, газификация с помощью перегретого водяного пара (пиролиз). Все перечисленные способы имеют один существенный недостаток: при сжигании графита образуется газообразный радиоактивный продукт –  $^{14}\text{CO}_2$ .

Испытания пилотной установки производительностью 30–50 кг/ч для сжигания графита в кипящем слое проводились во Франции [21]. Температура в печи пилотной установки достигала  $1000^\circ\text{C}$ , и эффективность сжигания была достаточно полной – 99.8%. Были проверены различные варианты процесса сжигания, на ряд технических решений выданы патенты [25, 26].

Установка сжигания отработавшего реакторного графита в ОДЦ УГР производительностью до 10 кг/ч описана в работе [23]. При проведенных экспериментах с загрузкой 1.5 кг графита скорость сжигания при  $900^\circ\text{C}$  составила 0.3 кг/ч. Полнота сгорания составила 95%, эффективность улавливания активных продуктов в системе газоочистки была 95%.

В качестве альтернативы окислению всего графита, поступающего на переработку, французская фирма EDF и шведская фирма Studsvik проводили эксперименты по выделению  $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$  и  $^{36}\text{Cl}$  путем сжигания только части графита [24]. Был построен паровой реформер, через который пропускали газовую смесь различного состава при температурах до  $1300^\circ\text{C}$  над однородными по размеру (от 2380 до 4000 мкм) частицами графита. При этом измеряли два главных параметра: потерю массы графита и оставшуюся активность в графите.

Была проведена серия испытаний газификации графита с использованием пара и кислорода для определения оптимального состава газа и темпе-

ратуры газификации. В целом тестирование показало, что более высокие температуры и более длительное время обжига обеспечивают более полное высвобождение  $^3\text{H}$  и большей части (80%)  $^{14}\text{C}$ . Было также обнаружено, что манипулирование окислительной и восстановительной газовой средой ограничивает потерю массы графита. В отдельной серии экспериментов использовали концентрированные кислоты и раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  для пропитки графита и выщелачивания радионуклидов, в частности  $^{36}\text{Cl}$ . Приемлемая скорость газификации графита 1.35 г/ч достигается при  $1100^\circ\text{C}$  и использовании смеси пара и кислорода.

Эффективное удаление  $^{14}\text{C}$  и  $^3\text{H}$  достигается при более высокой температуре ( $1300^\circ\text{C}$ ), но при этом происходит большая потеря массы графита.

Для уменьшения объема радиоактивных отходов в процессе сжигания в принципе можно было бы развивать технологии разделения изотопов углерода для удаления  $^{14}\text{C}$  (центрифугирование, криогенная дистилляция), но экономическая целесообразность таких решений вызывает много вопросов.

По нашему мнению, следует искать более простые технологии (по сравнению со сжиганием всей массы графита), обеспечивающие необходимую очистку графита и возможность его перевода в категорию менее опасных отходов с последующим размещением в приповерхностном хранилище. Такой подход позволил бы уменьшить расходы на сооружение и эксплуатацию хранилищ и ускорить решение проблемы переработки графита. Одно из таких решений [27, 28], предложенных в Радиевом институте, позволяет сократить объем образующихся отходов (собственно графита после обработки) и сократить объем вторичных отходов, содержащих радионуклиды  $^{14}\text{C}$  и другие нуклиды, присутствующие в графите при нештатных ситуациях.

Согласно предложенному способу [28] сначала графит обрабатывают реагентами, разрушающими его поверхностный слой, и удаляют полученный продукт, содержащий радиоактивные нуклиды с поверхности графита. При удалении с поверхности тонкого слоя графита происходит эффективная дезактивация, и основная масса радионуклидов выводится в отдельный продукт. На следующей стадии проводится термообработка графита при температуре  $700\text{--}800^\circ\text{C}$ . Имобилизация  $^{14}\text{C}$  про-



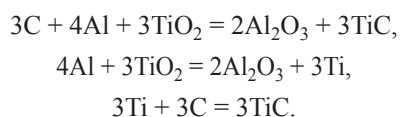
исходит путем поглощения образующегося  $\text{CO}_2$  подходящим поглотителем, например раствором  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

На рис. 2 представлены образцы графита после термической обработки ( $700^\circ\text{C}$ ), один из которых был подвергнут предварительной обработке [27].

Иными словами, здесь появляется возможность фракционирования радионуклидов ( $^{14}\text{C}$ , продуктов активации и других), которые в дальнейшем обрабатывают отдельно от основной массы графита. В числе других преимуществ такого способа отметим и упрощение процесса газоочистки, увеличение ресурса оборудования и повышение безопасности персонала при выполнении работ. При реализации предложенного варианта снижается и количество вторичных отходов (растворы из барботеров очистки газовой фазы и твердые отходы – металлокерамические или тканевые фильтры, требующие замены и утилизации.)

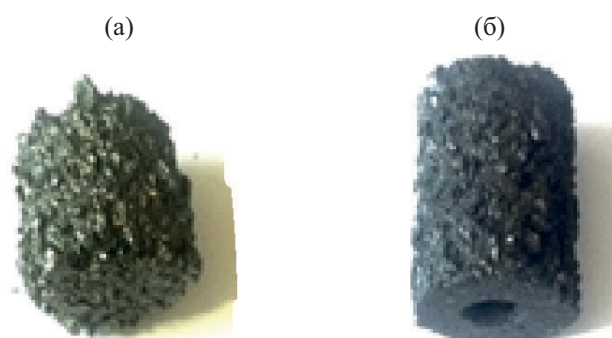
Среди других направлений термической обработки остановимся на процессе так называемого самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Развитие технологий СВС началось на основе открытия явления твердого пламени, сделанного в СССР в 1967 г. [29]. Сущность СВС заключается в самопроизвольном распространении зоны химической реакции в средах, способных к выделению химической энергии с образованием ценных конденсированных продуктов. Процесс возникает при локальном воздействии на систему коротким тепловым импульсом и в дальнейшем протекает в виде волны горения без подвода энергии извне за счет собственного тепловыделения. Известно несколько работ, посвященных использованию СВС применительно к проблеме переработки реакторного графита [30–34].

В основе переработки графита в режиме СВС лежит твердофазный самоподдерживающийся процесс – последовательные экзотермические реакции



Находящийся в отходах  $^{14}\text{C}$  входит в состав устойчивого карбида титана, и таким образом происходит его изоляция от биосферы.

Для изоляции от биосферы актинидов и продуктов деления, присутствующих в просыпи аварийного графита, используется их иммобилизация в устойчивые матричные материалы.



**Рис. 2.** Внешний вид образцов графита после термической обработки ( $700^\circ\text{C}$ ). а – предварительно обработан окислителем, б – предварительной обработке не подвергался.

Следует подчеркнуть, что сама по себе идея получения матричного материала для изоляции радионуклидов в графите представляется весьма привлекательной [30]. Процесс одностадийный и высокая (но кратковременная) температура в волне горения обеспечивает полноту превращения исходных компонентов в конечные устойчивые продукты. Выделение энергии происходит за счет экзотермического самоподдерживающегося процесса без использования каких-либо нагревательных устройств. Вместе с тем, данная технология требует измельчения исходного графита со всеми вытекающими недостатками.

Другой разновидностью высокотемпературной обработки является использование плазмы [35–38]. По мнению авторов работы [36], использование плазменной технологии повышает экономическую эффективность обращения с горючими и негорючими радиоактивными отходами АЭС, прежде всего за счет экономии объема хранилищ.

В работе [37] отмечено, что существенные различия в температурах кипения технологических примесей графита и продуктов активации можно использовать для их разделения. Температуры  $1800\text{--}3500\text{ K}$  легко достижимы с помощью газоразрядной плазмы. Однако, как признают сами авторы, нагрев и удержание в газовой фазе сырья при температурах более  $4500\text{ K}$  сопряжены с проблемами при выборе материалов для плазмохимического реактора, а нагрев легкоиспаряющихся компонентов до высоких температур с точки зрения энергоэффективности нецелесообразен.

Математическая модель, описывающая тепло-массоперенос при взаимодействии высокотемпературного плазменного потока с пористой по-

верхностью облученного графита, представлена в работе [38]. Модель использовалась для расчета степени извлечения металлического цезия с внешней поверхности поры графита при плазменной дезактивации. В работе показано, что на эффективность очистки облученного графита от радиоактивных примесей существенно влияет температура плазмы, газодинамический режим истечения плазменного потока, а также качественный состав плазмообразующего газа. Согласно расчетам, пористая графитовая поверхность может быть полностью дезактивирована от радиоцезия аргоновой плазмой с температурой 2700°C и скоростью прокачки газа 10 м/с за время, не превышающее 60 с.

В литературе есть упоминание о способе очистки графита путем разнотемпературной конденсации, основанный на различии температуры кипения углерода и радиоактивных примесей. По мнению авторов работы [39], такой процесс осуществим при использовании низкотемпературной плазмы, и при смешении плазмообразующего газа с галогенами происходит уменьшение температуры конденсации примесей. По моему мнению, если сама по себе идея переcondенсации графита может в какой-то мере представлять интерес, то ее техническая реализация никак не может считаться экономически оправданной.

Заканчивая краткий обзор высокотемпературных методов переработки реакторного графита, остановимся еще на одном варианте с использованием высокотемпературного расплава солей [40–48]. По мнению авторов, технология высокотемпературного окисления радиоактивных отходов в расплавленных солях (ВСРС) обеспечивает существенное уменьшение их объема, повышает радиационную безопасность персонала и окружающей среды, расширяет спектр перерабатываемых отходов. Образование комплексных нелетучих соединений при рабочей температуре 750–900°C положительно влияет на уменьшение уноса радиоактивных веществ в ходе процесса. Для окисления графита предложено использовать расплавы щелочей, хлоридов, карбонатов или различные эвтектики (например,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$  с добавкой  $\text{PbO}$ ). Результаты исследования термических процессов, протекающих при окислении реакторного графита в бинарных и тройных системах  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с использованием оксидов свинца и олова, подробно рассмотрены в работе [47]. Были проверены различные варианты процесса сжига-

ния, на ряд технических решений выданы патенты [43, 45].

Работы в данном направлении проводятся и за рубежом [42, 47]. Напомним, что Великобритания имеет больше всех в мире облученного графита, количество которого после закрытия всех реакторов (Magnox, AGR) составит 96 тыс. т. Великобритания рассматривает альтернативные варианты обработки с целью перевода графита в более безопасную категорию отходов, не требующую захоронения в геологическом могильнике.

По данным работы [47], метод ВСРС показал возможность очистки от всех примесей на 60%. Этот результат может быть улучшен путем повышения величины тока, изменения конструкции электродов, обработкой графита, обеспечивающей большее отношение площадь поверхности/объем. Возможно изменение и состава загруженной соли. Работы по технологии ВТСР продолжаются.

Пожалуй, главным достоинством (по сравнению с использованием СВС) окисления графита в расплавах солей является возможность осуществления процесса без предварительного измельчения отходов и при более низкой температуре.

При всех достоинствах рассмотренной технологии я нигде не смог найти упоминаний о том, что делать с самим расплавом после завершения процесса. Иными словами, проблема образования вторичных отходов (их переработки) замалчивается. А ведь когда мы говорим о возможности того или иного метода, необходимо рассматривать всю цепочку операций, и только на основе такого анализа можно говорить о возможности реализации принятого решения в промышленном масштабе.

По моему мнению, одним из заблуждений является стремление найти универсальный метод переработки, подходящий ко всему реакторному графиту. Возвращаясь к выводам предыдущего раздела, напомним, что реакторный графит очень разный и использование одного метода всегда будет неоправданно затратным.

Когда ставится задача удалить примеси и снизить категоричность, можно использовать и хорошо известные методы дезактивации. В любом случае на самом первом этапе вывода из эксплуатации требуется демонтаж кладки реактора и сортировка материала, и все эти операции будут проходить в сложной радиационной обстановке. Как уже отмечалось, переработка аварийного графита и наиболее загрязненной части облученного графита

та должна проводиться именно после завершения процесса фракционирования и дезактивации наиболее проблемных участков и отсортированных партий графита, не нуждающихся в дальнейшей переработке. Иными словами, дезактивация наименее активной части графита будет предшествовать следующему этапу – переработке и кондиционированию аварийного графита.

Обзор методов дезактивации не входил в задачи данной работы, поэтому в этой части ограничимся самыми общими рассуждениями и не будем перечислять способы, которые можно использовать.

Работы в направлении жидкостной (химической) дезактивации графита и подбора новых моющих средств перспектив не имеют, и поиск каких-либо новых рецептур вряд ли интересен. С сожалением отметим только, что не удалось найти примеров использования дезактивации путем воздействия ультразвука на поверхность графита.

Интересным направлением является использование электрохимической обработки графита с целью дезактивации загрязненной поверхности. Еще в 1970–1980-х гг. работы по электрохимическим методам разрушения графита проводились в Радиевом институте. Эти методы рассматривались как альтернативный процесс переработки брака производства шаровых твэлов реактора ВТГР, работы по которому интенсивно проводились в то время. Другой целью работ, проводившихся в тот период, было послышное разрушение шаровых твэлов с целью анализа продуктов деления, выделившихся из микротоплива (диоксид урана, диаметр порядка 0.5 мм, с покрытием TRISO (tristructural-isotropic)) после реакторных испытаний. Эксперименты проводились совместно с Курчатовским институтом, и использование электрохимического метода оказалось весьма успешным.

Данные об использовании электрохимической обработки графита с целью его дезактивации приведены в работе [49]. Данный метод позволил снизить количество  $^{60}\text{Co}$  в 2–10 и  $^{137}\text{Cs}$  в 7–100 раз.

При дезактивации реакторного графита следует обратить главное внимание на переработку вторичных отходов. И новизна здесь может заключаться в выборе эффективной технологии обращения именно с вторичными ЖРО, образующимися при дезактивации. Поскольку в дезактивации нуждаются не только графит, но и металлические конструкции, надо думать, как совместить эти процессы с

целью минимизации вторичных ЖРО (дезактивационных растворов).

С целью сокращения объема вторичных отходов представляет интерес использование полимерных материалов [50–52].

В идеале надо искать способы, вообще не приводящие к образованию вторичных отходов. Такие предложения высказывались, но пока не получили развития [52]. Примером такого подхода может быть дезактивация твердых поверхностей с использованием пленочных материалов, наносимых на поверхность, после чего пленка удаляется с поверхности и становится твердым отходом [53].

Использование полимерных покрытий – один из эффективных и малоотходных методов удаления слабо- и средне фиксированного радиоактивного загрязнения. Исходная пленкообразующая композиция содержит в своем составе водный раствор полимера, пластификатор, поверхностно-активное вещество (ПАВ) и химически активные добавки. Главными достоинствами такой технологии являются отсутствие ЖРО и малые количества ТРО.

Вместе с тем, нет никаких доказательств целесообразности использования подобных технологий для дезактивации реакторного графита. Главная проблема при их использовании заключается не в уровне остаточного загрязнения, а в трудности удаления использованного материала с поверхности.

В то же время представляется достаточно интересным использование полимерных покрытий с целью снижения скорости выщелачивания тех или иных нуклидов с поверхности отходов графита. Иными словами, речь идет о создании дополнительного барьера для выхода радионуклидов в окружающую среду на стадии кондиционирования РАО.

Примером такого подхода является использование, так называемого, консерванта F [6, 54], представляющего собой твердеющий при нормальной температуре герметизирующий состав, включающий радиационно- и химически стойкое связующее, наполнитель, отвердитель и целевые добавки, обеспечивающие возможность варьирования технологических параметров. По мнению авторов, использование консерванта целесообразно в качестве дополнительного инженерного барьера, снижающего выщелачивание радионуклидов и обеспечивающего изоляцию наиболее подвижных нуклидов (таких как тритий, цезий и др.) на период около 300 лет. Консервант F в отвержден-



ном состоянии биологически инертен, относится к трудносгораемым и не поддерживающим горение веществам, стоек к перепадам температур и не требует дополнительного разогрева при его использовании. Основными преимуществами консерванта F являются высокая радиационная и химическая устойчивость, механическая прочность и технологичность. Технология заливки апробирована на стендовых испытаниях по консервации реакторов АПЛ, в работах на остановленном блоке Белоярской АЭС и при испытаниях материалов – стабилизаторов ОЯТ АМБ в пеналах транспортно-упаковочных контейнеров ТУК-84 [6].

На мой взгляд, такой подхода представляется одним из наиболее эффективных для кондиционирования реакторного графита и перевода его в категорию отходов, предназначенных для приповерхностного захоронения. Дальнейшее развитие исследований в указанном направлении позволит разработать методы надежной иммобилизации не только реакторного графита, но и других отходов разного состава.

Другим подходом к решению проблемы (ни разу не озвученным в литературе) является поиск путей использования реакторного графита. По мнению авторов [27], реакторный графит, который уже не может быть использован в других областях и который сам представляет радиоактивный отход, требующий переработки, может быть использован в качестве исходного материала для получения устойчивых композиций, предназначенных для долговременного хранения других РАО, включая трансурановые элементы. В этом случае отпадает необходимость отдельных операций по переработке самого облученного графита, поскольку он используется уже в качестве востребованного материала на том же самом объекте, где и проводятся мероприятия по выводу из эксплуатации.

Иными словами, предлагается рассмотреть концепцию, позволяющую одновременно решать сразу две актуальные задачи: во-первых, перерабатывать накопленные РАО путем иммобилизации (изоляции) в устойчивые матрицы, и во-вторых, использовать облученный графит без переработки на том же самом объекте, где проводятся мероприятия по выводу реакторных установок из эксплуатации. Использование такого подхода позволяет получить ощутимый экономический эффект за счет снижения затрат на контейнеризацию и строительство новых хранилищ.

Получение устойчивых композиций на основе графита для иммобилизации РАО – не единственный возможный вариант использования реакторного графита. В литературе известны способы получения термически расширенного графита с малым насыпным весом и высокой адсорбционной способностью. Ничто не мешает использовать такие сорбенты для иммобилизации ЖРО на том же самом объекте, где проводятся мероприятия по выводу из эксплуатации.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на многочисленные исследования, на сегодняшний день ни один из методов переработки графита не имеет доминирующего превосходства. Окончательное решение в пользу той или иной технологии должно быть сделано только после технико-экономического анализа каждого предлагаемого варианта с учетом количества вторичных отходов и затрат на их переработку. Главная проблема с внедрением перспективных технологий обращения с реакторным графитом заключается в отсутствии взвешенных технико-экономических оценок предлагаемых вариантов.

Нельзя забывать, что физическая форма собственно реакторного графита является самой компактной и вполне приемлемой для фиксации  $^{14}\text{C}$ . А любая переработка облученного реакторного графита неизбежно приводит к росту объемов РАО, изменению их агрегатного состояния, к увеличению рисков и, самое главное, к росту затрат. Поэтому основное внимание должно уделяться переработке только наиболее “грязной” фракции графита – аварийного графита (РАО класса 1). Использование принципа фракционирования (сортировки) на первой стадии вывода из эксплуатации позволит выделить наиболее “грязные” фракции графита и, таким образом, облегчить во много раз нагрузку на оборудование, предназначенное для переработки менее активной части, которая после дезактивации может быть направлена в приповерхностное хранилище или захоронена «на месте». С другой стороны, необходим анализ вариантов – стоит ли перерабатывать “грязную” фракцию или дешевле сразу захоронить в ПГЗРО без переработки.

Тезис о необходимости переработки графита только с целью извлечения  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  никем не обоснован, и даже в случае непредвидимых ситуаций при приповерхностном хранении реакторного графита выход  $^{14}\text{C}$  и  $^{36}\text{Cl}$  не может внести существен-

ных диспропорций по сравнению с их содержанием в биосфере. Повторим, что любые операции по переработке графита приведут к увеличению общего объема отходов и потребуют дополнительных расходов. По моему мнению, переработка всей массы графита представляется нецелесообразной и никогда не будет реализована.

Поэтому представляется вполне логичным максимально отказаться от переработки и пойти по пути захоронения именно «на месте». Тем более что в нашей стране такой подход уже был успешно продемонстрирован (вывод из эксплуатации ПУГРа в Северске). Похожее мнение высказывают и многие зарубежные специалисты, предлагая проводить приповерхностное захоронение отработавшего графита после его кондиционирования в герметической оболочке. Сделанные к настоящему времени оценки показали, что такой вариант вывода из эксплуатации требует гораздо меньших трудозатрат по сравнению с вариантом «ликвидация».

Главная проблема реакторного графита – не выбор технологии, а нормативно-правовая база. Целый ряд нормативных требований никак не подтвержден серьезными исследованиями и технико-экономическими расчетами и поэтому нуждается в пересмотре. Отметим, что сказанное выше (идея пересмотра отдельных норм) не противоречит ни нашим законам, ни требованиям МАГАТЭ. И в то же время – почему тогда нельзя поступиться отдельной нормой, но дополнить систему в целом дополнительным барьером безопасности?

На самом деле проблема шире – надо постоянно искать некий консенсус между технологиями (доступными и дешевыми) и требованиями к конечным формам отходов с учетом возможности использования эффективных дополнительных барьеров в местах их окончательной изоляции. Обоснованный подход к пересмотру норм по содержанию отдельных примесей РАВ позволит большую часть отходов помещать в приповерхностные хранилища.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Characterization, Treatment and Conditioning of Radioactive Graphite from Decommissioning of Nuclear Reactors: IAEA-TECDOC-1521. Vienna: IAEA, 2006. 71 p.
2. Progress in Radioactive Graphite Waste Management: IAEA-TECDOC-1647. Vienna: IAEA, 2010. 41 p.
3. Wickham A.J., Drace Z. Treatment of irradiated graphite to meet acceptance criteria for waste disposal: A new IAEA Collaborative Research Program // WM'2012 Conf. Phoenix, Arizona (USA), Febr. 26–March 1, 2012.
4. Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Петрова Е.В., Зубарев В.Н., Алеева Т.Б., Гирке Н.А. Радиоактивный реакторный графит: Монография. М.: НИЯУ МИФИ, 2015. 148 с.
5. Processing of Irradiated Graphite to Meet Acceptance Criteria for Waste Disposal: IAEA-TECDOC-1790. Vienna: IAEA, 2016.
6. Туктаров М.А., Андреева Л.А., Роменков А.А. Кондиционирование реакторного графита выводимых из эксплуатации уран-графитовых реакторов для целей захоронения. <http://www.atomic-energy.ru/articles/2016/06/08/66585>
7. Енговатов И.А., Машкович В.П., Орлов Ю.В., Пологих Б.Г., Хлопкин Н.С., Цыпин С.Г. Радиационная безопасность при выводе из эксплуатации реакторных установок гражданского и военного назначения. М.: МИФИ, 1999.
8. Бушуев А.В., Верзилов Ю.М., Зубарев В.Н., Качановский А.Е., Прошин И.М., Петрова Е.В., Алеева Т.Б., Дмитриев А.М., Захарова Е.М., Ушаков С.И., Баранов И.И., Кабанов Ю.И., Колобова Э.Н., Николаев А.Г. // Атом. энергия. 2000. Т. 89, № 2. С. 139.
9. Бушуев А.В., Верзилов Ю.М., Зубарев В.Н., Качановский А.Е., Прошин И.М., Петрова Е.В., Алеева Т.Б., Дмитриев А.М., Захарова Е.М., Ушаков С.И., Баранов И.И., Кабанов Ю.И., Колобова Э.Н., Николаев А.Г. // Атом. энергия. 2002. Т. 92, № 4. С. 298.
10. Бушуев А.В., Зубарев В.Н., Кожин А.Ф., Алеева Т.Б., Петрова Е.В., Глаговский Э.М., Руденко В.С., Гирке Н.А. // Атом. энергия. 2012. Т. 112, № 1. С. 51.
11. Петров Б.Ф., Похитонов Ю.А. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 1. С. 87.
12. Payne L., Heard P.J., Scott T.B. // WM'2015 Conf. Phoenix, Arizona (USA), March 15–19, 2015. Paper 15076.
13. Heard P.J., Payne L., Wootton M.R., Flewitt P.E.J. // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 445, N 1–3. P. 91.
14. Беспала Е.В., Павлюк А.О., Загуменнов В.С., Котляревский С.Г. // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2017. № 4. С. 116.
15. Гирке Н.А., Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Петрова Е.В., Алеева Т.Б., Зубарев В.Н., Портнов А.А. // Ядерная физика и инжиниринг. 2012. Т. 3, № 3 С. 203.
16. Цыганов А.А., Хвостов В.И., Комаров Е.А., Котляревский С.Г., Павлюк А.О., Шаманин И.В., Нестеров В.Н. // Изв. Томского политехн. ун-та. 2007. Т. 310, № 2. С. 94.
17. Буланенко В.И., Фролов В.В. // Атом. энергия. 1995. Т. 78, № 6. С. 496.



18. Внуков В.С., Сичкарук О.В., Чукатели Л.И. // Атом. энергия. 2000. Т. 88, № 5. С. 362.
19. Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Зубарев В.Н., Алеева Т.Б., Петрова Е.В., Глаговский Э.М., Руденко В.С., Гирке Н.А. // Атом. энергия. 2014. Т. 117, № 3. С. 156.
20. Dubourg M. // Nucl. Eng. Des. 1995. Vol. 154, N 2. P. 47.
21. Mason J.V., Bradbury D. // IAEA Technical Committee Meet. on Nuclear Graphite Disposal. Oct. 18–20, 1999.
22. Бушуев А.В., Алеева Т.Б., Петрова Е.В. // Атом. энергия. 2003. Т. 94, № 2. С. 130.
23. Павлюк А.С., Котляревский С.Г., Беспала Е.В., Беспала Е.В., Волкова А.Г., Захарова Е.В. // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328, № 8. С. 24.
24. Brown T., Poncet B. // WM'2013 Conf. Phoenix, Arizona (USA), Febr. 24–28, 2013. Paper 13424.
25. Беспала Е.В., Павлюк А.О., Измestьев А.М., Котляревский С.Г., Михайлец А.М. Патент RU 2 580 818 // Б.И. 2016. № 10.
26. Юрченко А.Ю., Туктаров М.А., Роменков А.А. Патент RU 2546981 // Б.И. 2016. № 10.
27. Pokhitonov Y., Kirshin M. // WM'2017 Conf. Phoenix, Arizona (USA), March 5–9, 2017.
28. Похитонов Ю.А., Киришин М.Ю. Патент RU 2624270 // Б.И. 2017. № 19.
29. Мерджанов А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок. Черногловка: ИСМАН, 1989, 91 с.
30. Коновалов Э.Е., Наумов В.С., Ластов А.И. // Изв. вузов. Ядерная энергетика 2014. № 4. С. 82.
31. Коновалов Э.Е., Ластов А.И., Нерозин Н.А. // Изв. вузов. Ядерн. энергетика. 2015. № 1. С. 111.
32. Роменков А.А., Ярмоленко О.А., Сударева Н.А., Суховский Е.В. Патент RU 2065220 С1. Оpubл. 10.12.2001
33. Дмитриев С.А., Карлина О.К., Климов В.Л., Павлова Г.Ю., Юрченко А.Ю. Патент RU 2242814. Оpubл. 20.12.2004.
34. Мерджанов А.Г., Боровинская И.П., Махонин Н.С., Загоржевский В.В., Коновалов Э.Е., Лисица Ф.Д., Старков О.В., Мышковский М.П. Патент RU 2065220 // Б.И. 1996. № 22.
35. Павлюк А.О., Измestьев А.М., Беспала Е.В., Котляревский С.Г., Михайлец А.М. Патент RU 250018 // Б.И. 2016. № 10.
36. Бобраков А.Н., Кудринский А.А., Переславцев А.В., Ширяевский В.Л., Артёмов А.В. // Рос. хим. журн. 2012. Т. LVI, № 5–6. С. 65.
37. Беспала Е.В., Павлюк А.О., Ушаков И.А. // XXI Междунар. научная конф. «Современные техника и технологии». Секция 5: Физические методы в науке и технике. 2015. С. 110.
38. Беспала Е.В., Новоселов И.Ю., Ушаков И.А., Макаревич С.В. // Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность – 2017. С. 184.
39. Макаревич С.В., Беспала Е.В., Новоселов И.Ю. // Материалы III Междунар. научной конф. молодых ученых, аспирантов и студентов, г. Томск, 19–23 сентября 2016 г. Томск: Изд-во ТПУ, 2016. С. 53.
40. Карлина О.К., Климов В.Л., Павлова Г.Ю. // Атом. энергия. 2003. Т. 94, № 6. С. 457.
41. Роменков А.А., Туктаров М.А., Пышкин В.П. // Безопасность окружающей среды. 2006. № 3. С. 5065.
42. Yang H.-C., Eun H.-C., Lee D.-G. // J. Nucl. Sci. Technol. 2005. Vol. 42, № 10. P. 869.
43. Роменков А.А., Туктаров М.А., Синельников Л.П., Менькин Л.И. Патент RU 2328786. Оpubл. 10.07.2008.
44. Карлина О.К., Климов В.Л., Павлова Г.Ю. // Атом. энергия. 2006. Т. 101, № 5. С. 372.
45. Роменков А.А., Туктаров М.А. Патент RU 2390862.
46. Карлина О.К., Дмитриев С.А., Павлова Г.Ю. // Тез. докл. XVII Междунар. конф. по химической термодинамике в России. Казань: Казан. ун-т, 2009. С. 215.
47. Пеишков А.В. Дис. ... к.т.н. Екатеринбург, 2016. 136 с.
48. Grebennikova T., Sharrad C.A., Jone A.N. // Proc. VM'2017 Conference, March 5–9, 2017, Phoenix, Arizona, USA. Paper 17447.
49. Павлюк А.О., Беспала Е.В., Котляревский С.Г., Волкова А.Г., Захарова Е.В. // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329, № 12. С. 30.
50. Похитонов Ю.А., Кэлли Д. Патент RU 2518501 // Б.И. 2014. № 16.
51. Похитонов Ю.А., Чугунов А.С., Ю Белозуб А.Н., Кэлли Д. Патент RU 2015150186 // Б.И. 2017. № 15.
52. Белозуб А.Н., Похитонов Ю.А. // IX Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия 2018»: Сб. тезисов. СПб., 17–21 сентября 2018 г. С. 359.
53. Зимон А.Д., Пикалов В.К. Дезактивация. М.: ИздАТ, 1994. 336 с.
54. Александров В.П., Завьялова И.М. и Сударева Н.А. Патент RU2167174. // Б.И. 2001 № 11.

# НИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НЕПТУНИЯ(V) С ОРГАНИЧЕСКИМИ ОДНОЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ ВО ВНЕШНЕЙ СФЕРЕ

© 2020 г. И. А. Чарушникова\*, М. С. Григорьев, А. М. Федосеев

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

Получена 05.03.2019, после доработки 15.04.2019, принята к публикации 23.04.2019

Выделены в кристаллическом виде и исследованы методом рентгеноструктурного анализа нитратные комплексы пентавалентного нептуния с однозарядными органическими катионами во внешней сфере состава  $[\text{H}_3\text{O}][\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3$  (I),  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (II),  $[\text{HIm}][\text{NpO}_2(\text{Im})_5](\text{NO}_3)_2$  (III), где Im – имидазол,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ . В комплексе с гуанидинием (I) осуществляется катион-катионное (КК) взаимодействие ионов  $\text{NpO}_2^+$ , приводящее к образованию тригонально-гексагональных катионных сеток. В соединениях II и III КК взаимодействие отсутствует.

**Ключевые слова:** нептуний(V), синтез, кристаллическая структура, катион-катионное взаимодействие

**DOI:** 10.31857/S0033831120030028

В работе [1] был описан синтез, строение и некоторые свойства нитратных комплексов нептуния(V) со щелочными катионами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  во внешней сфере. Оказалось, что для этих комплексов характерно образование катион-катионных (КК) связей между диоксокатионами  $\text{NpO}_2^+$ , приводящее к образованию в структуре квадратных (соединения  $\text{Li}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) или тригонально-гексагональных (соединения  $\text{Cs}_3[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaRb}_5[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) катионных сеток.

В продолжение исследования нитратных комплексов Np(V) выделены кристаллы нитратов Np(V) с органическими однозарядными катионами гуанидиния  $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ , тетраметиламмония  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  и имидазолия  $\text{HIm}^+$  (Im –  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ) во внешней сфере. Были получены соединения состава  $[\text{H}_3\text{O}][\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3$  (I),  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4] \cdot [\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (II),  $[\text{HIm}][\text{NpO}_2(\text{Im})_5](\text{NO}_3)_2$  (III).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения I, II были синтезированы по методике, описанной в работе [1]: к раствору  $\sim 0.05$  моль/л  $\text{NpO}_2\text{NO}_3$  прибавляли нитрат соответствующего катиона до концентрации послед-

него  $\sim 0.5\text{--}1.0$  моль/л и оставляли при комнатной температуре для медленной кристаллизации. Цвет образовавшихся кристаллов можно описать как зеленоватый с желтым оттенком (I) и светло-зеленый (II). В случае комплекса с имидазолом III водный раствор  $\sim 1$  моль/л имидазола нейтрализовали 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  до pH полученного раствора не выше 6.5–7.0. В результате медленной кристаллизации при комнатной температуре образовались кристаллы ярко-зеленого цвета.

Рентгенодифракционные эксперименты проведены на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II (излучение  $\text{MoK}_\alpha$ ) при 100 К. Измерены интенсивности рефлексов в полусфере обратного пространства. Параметры элементарных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [2]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [3]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2014 [4]) по  $F^2$  по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Структура III уточнялась как рацемический двойник с вкладом

**Таблица 1.** Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	I	II	III
Формула	$C_2H_{15}N_{12}O_{25}Np_3$	$C_4H_{16}N_3O_{10}Np$	$C_{18}H_{25}N_{14}O_8Np$
<i>M</i>	1318.26	503.20	802.52
Сингония	Гексагональная	Моноклинная	Ромбическая
Пространственная группа	<i>P6<sub>3</sub>/m</i>	<i>P2/c</i>	<i>Pna2<sub>1</sub></i>
<i>a</i> , Å	8.2179(2)	10.9081(7)	33.650(3)
<i>b</i> , Å	8.2179(2)	5.6601(4)	7.2445(6)
<i>c</i> , Å	21.3408(12)	11.6195(7)	11.6471(10)
$\beta$ , град	90	113.622(1)	90
<i>V</i> , Å <sup>3</sup> ; <i>Z</i>	1248.14(9); 2	657.29(7); 2	2839.3(4); 4
$\rho_{\text{выч}}$ , г/см <sup>3</sup>	3.518	2.543	1.877
$\mu(\text{MoK}\alpha)$ , мм <sup>-1</sup>	8.149	5.159	3.727
Количество измеренных/независимых отражений	20513/1812	11024/2915	33162/8184
Количество независимых отражений <i>c</i> <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	1336	2217	6224
Количество уточняемых параметров	73	108	371
<i>R</i> ( <i>F</i> ); <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) [ <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )]	0.0492; 0.1223	0.0130; 0.0268	0.0341; 0.0518
<i>R</i> ( <i>F</i> ); <i>wR</i> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) [весь массив]	0.0741; 0.1388	0.0221; 0.0296	0.0560; 0.0578
<i>GOOF</i>	1.067	1.0290	1.011
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$ , e·Å <sup>-3</sup>	10.783; -5.497	0.399; -0.903	0.863; -1.250

второго домена 0.24(2). Атомы N катиона оксония (I) и молекул воды (II) локализованы из разностного Фурье-синтеза и уточнены с  $U_H = 1.5U_{\text{экр}}(\text{O})$  и ограничением расстояний O–H и углов H–O–H. Атомы N органических катионов гуанидиния  $C(\text{NH}_2)_3^+$  (I), тетраметиламмония  $N(\text{CH}_3)_4^+$  (II), имидазолия  $C_3H_5N_2^+$  и молекулярного лиганда имидазола (III) введены на геометрически рассчитанные позиции с  $U_H = 1.5U_{\text{экр}}(\text{C})$  для II и  $U_H = 1.2U_{\text{экр}}(\text{N}, \text{C})$  для I, III.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы в структурах I–III приведены в табл. 2, 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депозиты CCDC 1896401–1896403.

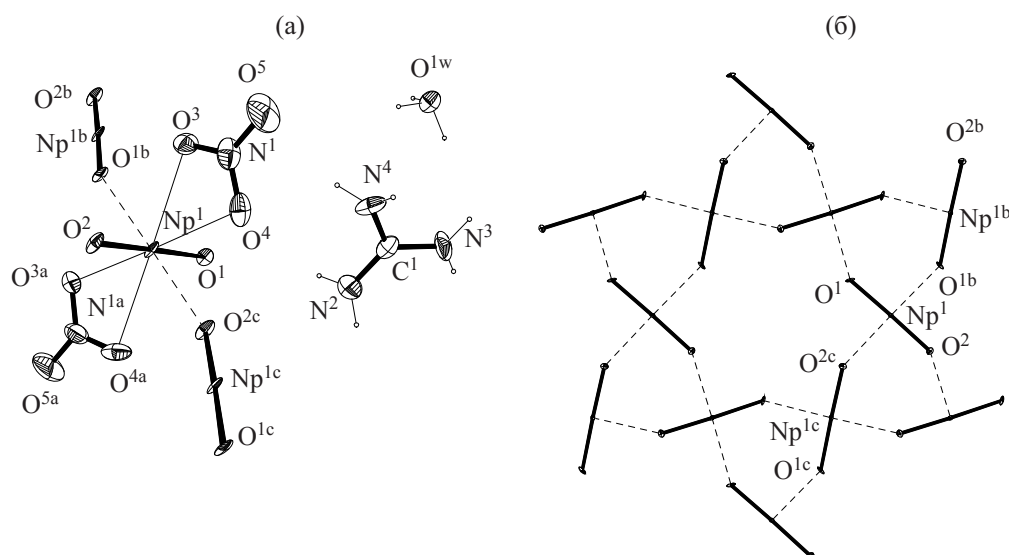
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура I состоит из комплексных анионов  $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]^-$  и однозарядных катионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  и  $C(\text{NH}_2)_3^+$  (рис. 1а). Катионы  $\text{NpO}_2^+$  связываются в плоские тригонально-гексагональные сетки (рис. 1а), подобные найденным в структурах  $\text{Cs}_3[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaRb}_5[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [1] или  $\text{La}(\text{NpO}_2)_3(\text{NO}_3)_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [5].

В структуре I атом  $\text{Np}^1$  катиона  $\text{NpO}_2^+$  локализуется на плоскости *m* в позиции *6h*. Координационное окружение атома  $\text{Np}^1$  – гексагональная бипирамида, и длины связей внутри координационного полиэдра (КП) (табл. 2) такие же, как в структурах со щелочными катионами. Максимальное отклонение атомов кислорода от среднеквадратичной экваториальной плоскости бипирамиды не превышает  $\pm 0.071(8)$  Å. Бидентатно-циклические нитрат-ионы располагаются по обе стороны тригонально-гексагональной катионной сетки, образуя слои состава  $[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_n^-$ , перпендикулярные направлению  $[001]$  в кристалле, между ними располагаются катионы оксония и гуанидиния.

Катион оксония в структуре I (атом кислорода  $\text{O}^{1w}$ ) локализуется на инверсионной оси третьего порядка, позиция *2b*. Три атома водорода у катиона оксония разупорядочены по двум позициям и образуют шесть коротких контактов  $[\text{O}^w \cdots \text{O} 2.701(16)$  Å] с концевыми атомами  $\text{O}^5$  нитрат-анионов соседних слоев, которые можно отнести к сравнительно прочным водородным связям.

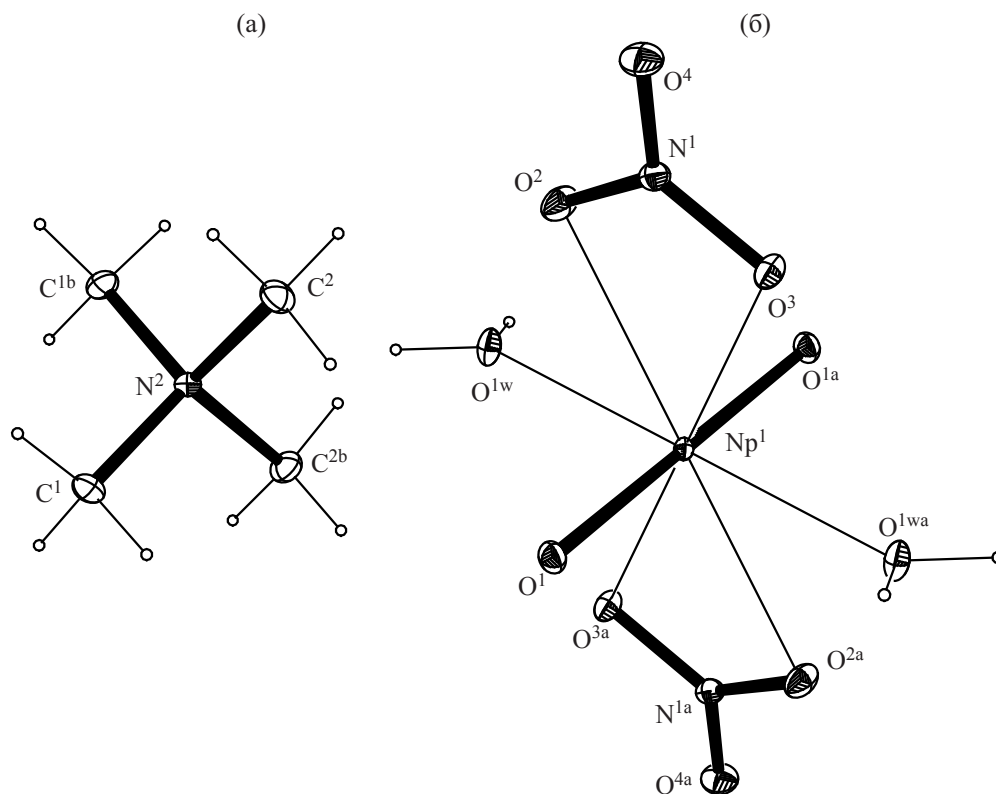
Катион  $C(\text{NH}_2)_3^+$  в структуре I локализуется в позиции *4f*. При этом атомы  $\text{C}^1$  и  $\text{N}^2$  располагаются на оси 3, а атомы  $\text{N}^3$  и  $\text{N}^4$  разупорядочены относительно этой оси. Аминогруппы гуаниди-



**Рис. 1.** Фрагмент структуры  $[H_3O][C(NH_2)_3]_2[NpO_2(NO_3)_2]_3$  (I) (a) и тригонально-гексагональная катионная сетка в кристалле I (б). Эллипсоиды температурных смещений показаны с 30% вероятностью (разупорядоченность катионов  $H_3O^+$  и  $C(NH_2)_3^+$  не показана). Операции симметрии: а –  $(x, y, 1/2-z)$ ; б –  $(1-y, 1+x-y, z)$ ; с –  $(2-y, 1+x-y, z)$ .

ния участвуют в водородном взаимодействии типа  $N-H \cdots O$ , объединяющем слои  $[NpO_2(NO_3)_2]_n^-$ . Акцепторами протонов выступают атомы кис-

лорода нитрат-ионов, причем концевой атом  $O^5$  задействован по крайней мере в четырех сравнительно прочных связях (табл. 4). Контакты  $N \cdots O$



**Рис. 2.** Фрагмент структуры  $[N(CH_3)_4][NpO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$  (II). Эллипсоиды температурных смещений даны с 50% вероятностью. Операции симметрии: а –  $(-x, 1-y, 1-z)$ ; б –  $(-x-1, y, -z+1/2)$ .

**Таблица 2.** Длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) в структурах  $[\text{H}_3\text{O}][\text{C}(\text{NH}_2)_3]_2[\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2]_3$  (**I**) и  $[\text{N}(\text{CH}_3)_4][\text{NpO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  (**II**)\*

<b>I</b>				<b>II</b>			
Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$	Связь	$d$
$\text{Np}^1=\text{O}^1$	1.864(7)	$\text{N}^1-\text{O}^4$	1.264(17)	$\text{Np}^1=\text{O}^1$	1.8227(12)·2	$\text{Np}^1-\text{O}^4$	1.2283(18)
$\text{Np}^1=\text{O}^2$	1.829(7)	$\text{N}^1-\text{O}^5$	1.22(2)	$\text{Np}^1=\text{O}^2$	2.6318(12)·2	$\text{N}^2-\text{C}^1$	1.490(2)·2
$\text{Np}^1-\text{O}^{1a}$	2.422(6)	$\text{C}^1-\text{N}^2$	1.33(3)	$\text{Np}^1-\text{O}^3$	2.6033(12)·2	$\text{N}^2-\text{C}^2$	1.499(2)·2
$\text{Np}^1-\text{O}^{2b}$	2.424(7)	$\text{C}^1-\text{N}^3$	1.34(4)	$\text{Np}^1-\text{O}^{1w}$	2.4734(13)·2	$\text{Np}^1\cdots\text{Np}^{1c}$	5.8097
$\text{Np}^1-\text{O}^3$	2.535(8)·2	$\text{C}^1-\text{N}^4$	1.29(3)	$\text{Np}^1-\text{O}^2$	1.2647(18)	$\text{Np}^1\cdots\text{Np}^{1d}$	5.6601
$\text{Np}^1-\text{O}^4$	2.568(9)·2	$\text{Np}^1\cdots\text{Np}^{1c}$	4.1107	$\text{Np}^1-\text{O}^3$	1.2725(19)		
$\text{N}^1-\text{O}^3$	1.218(15)	$\text{Np}^1\cdots\text{Np}^{1d}$	4.1072				
Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
$\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^2$	178.5(3)	$\text{O}^4\text{N}^1\text{O}^5$	119.6(14)	$\text{O}^1\text{Np}^1\text{O}^{1a}$	180.0	$\text{O}^2\text{N}^1\text{O}^4$	122.25(15)
$\text{O}^{1a}\text{Np}^1\text{O}^3$	64.7(2)·2	$\text{N}^2\text{C}^1\text{N}^3$	119.9(18)	$\text{O}^2\text{Np}^1\text{O}^{1w}$	65.76(4)·2	$\text{O}^3\text{N}^1\text{O}^4$	121.75(14)
$\text{O}^{2b}\text{Np}^1\text{O}^4$	66.5(3)·2	$\text{N}^2\text{C}^1\text{N}^4$	121(2)	$\text{O}^{3a}\text{Np}^1\text{O}^{1w}$	66.45(4)·2	$\text{C}^1\text{N}^2\text{C}^{1b}$	110.26(19)
$\text{O}^3\text{Np}^1\text{O}^4$	49.0(3)·2	$\text{N}^3\text{C}^1\text{N}^4$	119(3)	$\text{O}^2\text{Np}^1\text{O}^3$	48.53(4)·2	$\text{C}^1\text{N}^2\text{C}^2$	109.41(10)
$\text{O}^3\text{N}^1\text{O}^4$	116.9(14)	$\text{Np}^1\text{O}^1\text{Np}^{1c}$	146.9(4)	$\text{O}^2\text{N}^1\text{O}^3$	115.98(13)	$\text{C}^1\text{N}^2\text{C}^{2b}$	109.34(10)
$\text{O}^3\text{N}^1\text{O}^5$	123.3(16)	$\text{Np}^1\text{O}^1\text{Np}^{1d}$	149.6(4)				

\* Операции симметрии: **I**: a –  $(1-y, 1+x-y, z)$ ; b –  $(2-y, 1+x-y, z)$ ; c –  $(-x+y, 1-x, z)$ ; d –  $(1-x+y, 2-x, z)$ ; **II**: a –  $(-x, 1-y, 1-z)$ ; b –  $(-x-1, y, -z+1/2)$ ; c –  $(x, -y+1, z-1/2)$ ; d –  $(-x+1, -y, 1-z)$ .

**Таблица 3.** Длины связей ( $d$ , Å) и валентные углы ( $\omega$ , град) в структуре  $[\text{HIm}][\text{NpO}_2(\text{Im})_5](\text{NO}_3)_2$  (**III**)

Связь	$d$	Связь	$d$	Угол	$\omega$	Угол	$\omega$
$\text{Np}^1=\text{O}^1$	1.842(5)	$\text{C}^4-\text{C}^5$	1.350(10)	$\text{O}^1=\text{Np}^1=\text{O}^2$	179.4(2)	$\text{C}^7\text{N}^7\text{C}^9$	105.2(7)
$\text{Np}^1=\text{O}^2$	1.829(5)	$\text{N}^7-\text{C}^7$	1.374(9)	$\text{N}^3\text{Np}^1\text{N}^5$	71.6(4)	$\text{C}^8\text{N}^8\text{C}^9$	107.5(8)
$\text{Np}^1-\text{N}^3$	2.548(7)	$\text{N}^7-\text{C}^9$	1.317(11)	$\text{N}^3\text{Np}^1\text{N}^{11}$	73.0(2)	$\text{C}^8\text{C}^7\text{N}^7$	110.0(9)
$\text{Np}^1-\text{N}^5$	2.540(4)	$\text{N}^8-\text{C}^8$	1.355(12)	$\text{N}^5\text{Np}^1\text{N}^7$	74.5(4)	$\text{C}^7\text{C}^8\text{N}^8$	106.4(8)
$\text{Np}^1-\text{N}^7$	2.542(7)	$\text{N}^8-\text{C}^9$	1.347(11)	$\text{N}^7\text{Np}^1\text{N}^9$	71.7(2)	$\text{N}^7\text{C}^9\text{N}^8$	110.9(7)
$\text{Np}^1-\text{N}^9$	2.583(6)	$\text{C}^7-\text{C}^8$	1.341(13)	$\text{N}^9\text{Np}^1\text{N}^{11}$	70.19(17)	$\text{C}^{10}\text{N}^9\text{C}^{12}$	104.5(7)
$\text{Np}^1-\text{N}^{11}$	2.580(7)	$\text{N}^9-\text{C}^{10}$	1.360(10)	$\text{O}^3\text{N}^1\text{O}^4$	118.5(7)	$\text{C}^{11}\text{N}^{10}\text{C}^{12}$	106.2(7)
$\text{N}^1-\text{O}^3$	1.248(8)	$\text{N}^9-\text{C}^{12}$	1.307(11)	$\text{O}^3\text{N}^1\text{O}^5$	120.8(7)	$\text{N}^9\text{C}^{10}\text{C}^{11}$	109.7(9)
$\text{N}^1-\text{O}^4$	1.271(7)	$\text{N}^{10}-\text{C}^{11}$	1.344(11)	$\text{O}^4\text{N}^1\text{O}^5$	120.6(7)	$\text{N}^{10}\text{C}^{11}\text{C}^{10}$	106.4(8)
$\text{N}^1-\text{O}^5$	1.235(8)	$\text{N}^{10}-\text{C}^{12}$	1.346(10)	$\text{O}^6\text{N}^2\text{O}^7$	122.0(7)	$\text{N}^9\text{C}^{12}\text{N}^{10}$	113.2(8)
$\text{N}^2-\text{O}^6$	1.230(8)	$\text{C}^{10}-\text{C}^{11}$	1.379(12)	$\text{O}^6\text{N}^2\text{O}^8$	119.2(7)	$\text{C}^{13}\text{N}^{11}\text{C}^{15}$	104.2(7)
$\text{N}^2-\text{O}^7$	1.240(8)	$\text{N}^{11}-\text{C}^{13}$	1.385(11)	$\text{O}^7\text{N}^2\text{O}^8$	118.8(7)	$\text{C}^{14}\text{N}^{12}\text{C}^{15}$	107.9(8)
$\text{N}^2-\text{O}^8$	1.278(8)	$\text{N}^{11}-\text{C}^{15}$	1.307(11)	$\text{C}^1\text{N}^3\text{C}^3$	104.4(7)	$\text{C}^{14}\text{C}^{13}\text{N}^{11}$	110.2(10)
$\text{N}^3-\text{C}^1$	1.381(10)	$\text{N}^{12}-\text{C}^{14}$	1.356(11)	$\text{C}^2\text{N}^4\text{C}^3$	108.0(7)	$\text{C}^{13}\text{C}^{14}\text{N}^{12}$	105.5(8)
$\text{N}^3-\text{C}^3$	1.310(9)	$\text{N}^{12}-\text{C}^{15}$	1.329(10)	$\text{C}^2\text{C}^1\text{N}^3$	110.7(7)	$\text{N}^{11}\text{C}^{15}\text{N}^{12}$	112.0(8)
$\text{N}^4-\text{C}^2$	1.353(11)	$\text{C}^{13}-\text{C}^{14}$	1.343(13)	$\text{C}^1\text{C}^2\text{N}^4$	105.4(8)	$\text{C}^{16}\text{N}^{13}\text{C}^{18}$	107.8(7)
$\text{N}^4-\text{C}^3$	1.343(11)	$\text{N}^{13}-\text{C}^{16}$	1.365(10)	$\text{N}^3\text{C}^3\text{N}^4$	111.5(8)	$\text{C}^{17}\text{N}^{14}\text{C}^{18}$	107.8(7)
$\text{C}^1-\text{C}^2$	1.347(11)	$\text{N}^{13}-\text{C}^{18}$	1.302(10)	$\text{C}^4\text{N}^5\text{C}^6$	105.4(6)	$\text{C}^{17}\text{C}^{16}\text{N}^{13}$	106.8(8)
$\text{N}^5-\text{C}^4$	1.376(10)	$\text{N}^{14}-\text{C}^{17}$	1.351(10)	$\text{C}^5\text{N}^6\text{C}^6$	107.0(6)	$\text{C}^{16}\text{C}^{17}\text{N}^{14}$	107.6(7)
$\text{N}^5-\text{C}^6$	1.317(11)	$\text{N}^{14}-\text{C}^{18}$	1.311(10)	$\text{C}^5\text{C}^4\text{N}^5$	109.2(7)	$\text{N}^{13}\text{C}^{18}\text{N}^{14}$	110.0(8)
$\text{N}^6-\text{C}^5$	1.353(10)	$\text{C}^{16}-\text{C}^{17}$	1.336(12)	$\text{C}^4\text{C}^5\text{N}^6$	107.1(6)		
$\text{N}^6-\text{C}^6$	1.346(9)			$\text{N}^5\text{C}^6\text{N}^6$	111.3(7)		

с атомом  $\text{N}^2$  гуанидиния превышают 3.4 Å. Большие температурные смещения атома  $\text{O}^5$ , вероятно, обусловлены влиянием водородного связывания с разупорядоченными катионами оксония и гуанидиния.

Соединения **II** и **III** с соотношением  $\text{NpO}_2^+ : \text{NO}_3^- = 1 : 2$  отличаются от других исследованных нами нитратных комплексов с однозарядными катионами во внешней сфере тем, что в их кристаллической структуре нет КК взаимодействия.



Таблица 4. Водородные связи в структурах I–III

D–H...A	D–H, Å	H...A, Å	D...A, Å	D–H...A, град	Операция симметрии для A
[H <sub>3</sub> O][C(NH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> [NpO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> (I)					
N <sup>3</sup> –H <sup>3</sup> ...O <sup>3</sup>	0.88	1.99	2.85(4)	165.2	<i>x, y – 1, z</i>
N <sup>3</sup> –H <sup>3</sup> ...O <sup>5</sup>	0.88	2.37	2.98(4)	125.8	<i>x, y – 1, z</i>
N <sup>3</sup> –H <sup>4</sup> ...O <sup>5</sup>	0.88	2.37	3.03(4)	131.4	<i>y, –x + y, –z</i>
N <sup>4</sup> –H <sup>5</sup> ...O <sup>5</sup>	0.88	2.05	2.75(4)	135.4	<i>1 + x – y, x, –z</i>
N <sup>4</sup> –H <sup>6</sup> ...O <sup>4</sup>	0.88	2.25	2.86(4)	126.0	
N <sup>4</sup> –H <sup>6</sup> ...O <sup>5</sup>	0.88	2.36	3.12(4)	144.9	
[N(CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ][NpO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] (II)					
O <sup>1w</sup> –H <sup>1</sup> ...O <sup>1</sup>	0.88(2)	1.83(2)	2.7094(18)	173(3)	<i>1 – x, –y, 1 – z</i>
O <sup>1w</sup> –H <sup>2</sup> ...O <sup>3</sup>	0.80(2)	2.00(2)	2.7730(17)	164(2)	<i>x, 1 – y, z – 1/2</i>
[HIm][NpO <sub>2</sub> (Im) <sub>5</sub> ](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (III)					
N <sup>4</sup> –H <sup>1</sup> ...O <sup>4</sup>	0.88	2.00	2.848(8)	161.6	<i>x, y + 1, z + 1</i>
N <sup>6</sup> –H <sup>2</sup> ...O <sup>8</sup>	0.88	1.98	2.835(8)	162.5	
N <sup>8</sup> –H <sup>3</sup> ...O <sup>4</sup>	0.88	2.02	2.889(10)	170.5	
N <sup>10</sup> –H <sup>4</sup> ...O <sup>1</sup>	0.88	1.91	2.785(9)	170.8	<i>1 – x, 1 – y, z – 1/2</i>
N <sup>12</sup> –H <sup>5</sup> ...O <sup>2</sup>	0.88	1.90	2.777(9)	173.9	<i>1 – x, 2 – y, z + 1/2</i>
N <sup>13</sup> –H <sup>6</sup> ...O <sup>8</sup>	0.88	1.89	2.771(8)	175.3	<i>–x + 3/2, y + 1/2, z – 1/2</i>
N <sup>14</sup> –H <sup>7</sup> ...O <sup>3</sup>	0.88	1.95	2.818(8)	167.0	<i>–x + 3/2, y – 1/2, z + 1/2</i>

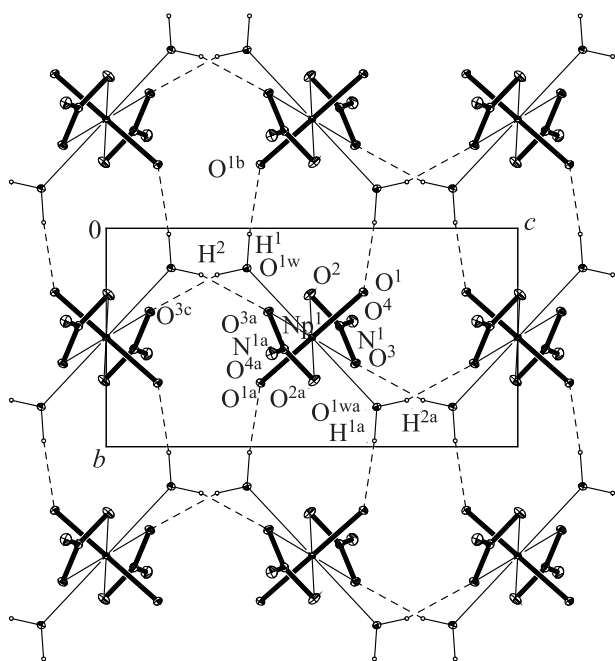
Структура II является островной и состоит из комплексных анионов [NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> и катионов N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>.

Атом Np<sup>1</sup> находится в центре инверсии в позиции 2*b* и имеет координационное окружение в виде гексагональной бипирамиды с двумя бидентатно-циклическими анионами NO<sub>3</sub><sup>–</sup> и двумя молекулами воды в экваториальной плоскости. В результате образуется centrosymmetric анион [NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> (рис. 2). Длины связей и валентные углы в КП атома Np<sup>1</sup> приведены в табл. 2, максимальное отклонение атомов кислорода от экваториальной плоскости бипирамиды составляет 0.1325(7) Å. В гексагональной бипирамиде атома Np<sup>1</sup> структуры II связи с анионами NO<sub>3</sub><sup>–</sup> заметно длиннее, чем в КП атомов нептуния структуры I и в структурах нитратных комплексов с щелочными катионами во внешней сфере с квадратными (комплексы Li[NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O и Na[NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O) или тригонально-гексагональными (комплексы Cs<sub>3</sub>[NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O и NaRb<sub>5</sub>[NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O) катионными сетками [1]. Отметим, что средние для этих соединений длины связей в экваториальной плоскости гексагональных бипирамид равны: Np–O<sub>nitr</sub> 2.559 Å, Np–O<sub>yl</sub> 2.418 Å.

Молекула воды O<sup>1w</sup>, включенная в координационное окружение атома Np<sup>1</sup>, образует водородные связи, акцепторами протонов в которых является атом кислорода O<sup>1</sup> катиона NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> и O<sup>3</sup> аниона NO<sub>3</sub><sup>–</sup> (табл. 4, рис. 3). Водородные связи объединяют комплексные анионы [NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>–</sup> в слои, параллельные плоскости [100] в кристалле. Слабое водородное взаимодействие типа C<sub>sp</sub><sup>3</sup>–H...O [6], в котором акцепторами протонов являются атом O<sup>1</sup> катиона NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>, атомы O<sup>2</sup> и O<sup>4</sup> аниона NO<sub>3</sub><sup>–</sup>, дополнительно стабилизирует кристаллическую упаковку. Контакты C...O лежат в пределах 3.309(2)–3.464(2) Å, контакты H...O – в пределах 2.55(3)–2.65(2) Å.

Катион тетраметиламмония N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> локализован на оси второго порядка в позиции 2*e*, он располагается между слоями из комплексных анионов [NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>–</sup>.

Причиной отсутствия КК взаимодействия в структуре II являются, по-видимому, стерические затруднения, вызванные размерами внешнесферного катиона. В слоях из комплексных анионов [NpO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>–</sup>, объединенных водородными связями, расстояние Np...Np превышает 5 Å (табл. 2), тогда как в соединениях с КК связями это расстояние не может превышать 4.3 Å, если



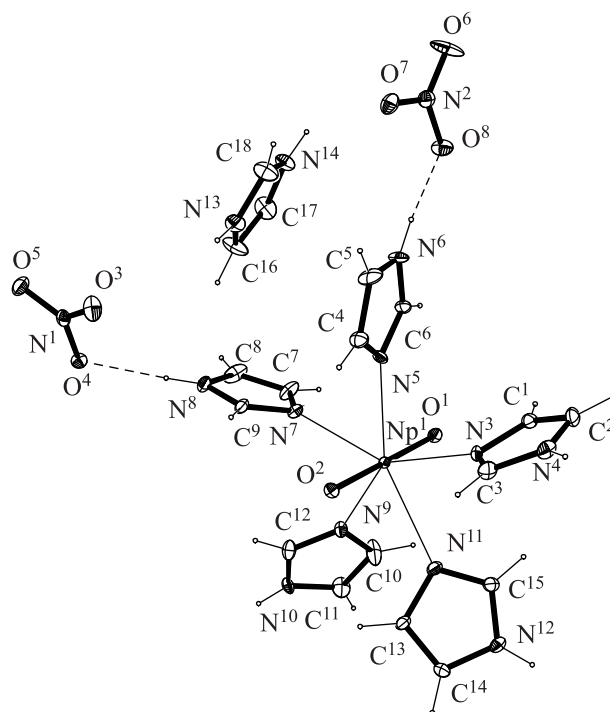
**Рис. 3.** Водородные связи в структуре  $[N(CH_3)_4][NpO_2(NO_3)_2(H_2O)_2]$  (II). Проекция в направлении  $[100]$ . Операции симметрии: а –  $(-x, 1 - y, 1 - z)$ ; б –  $(-x, -y, 1 - z)$ ; в –  $(x, 1 - y, z - 1/2)$ .

рассматривать его как сумму длин связей  $Np=O$  и  $Np-O_{yl}$ , так как усредненные длины этих связей примерно равны 1.85 и 2.45 Å [7].

Структура III состоит из катионов  $NpO_2^+$  и имидазолия  $C_3H_5N_2^+$ , молекул имидазола и нитрат-анионов. Атом  $Np^1$  катиона  $NpO_2^+$  находится в общем положении, в экваториальной плоскости его окружают пять молекул имидазола (рис. 4), образуя комплексный катион  $[NpO_2(Im)_5]^+$ . КП атома  $Np^1$  – пентагональная бипирамида с «ильными» атомами кислорода группы  $NpO_2$  в апикальных позициях (средняя длина связей  $Np=O$  1.836 Å, табл. 3). Средняя длина связей  $Np-N$  в экваториальной плоскости бипирамиды равна 2.559 Å, максимальное отклонение атомов азота от среднеквадратичной плоскости экватора не превышает 0.197(4) Å.

Два независимых нитрат-иона не входят в координационное окружение нептуния. Избыток отрицательного заряда компенсируется включением в структуру III катиона имидазолия.

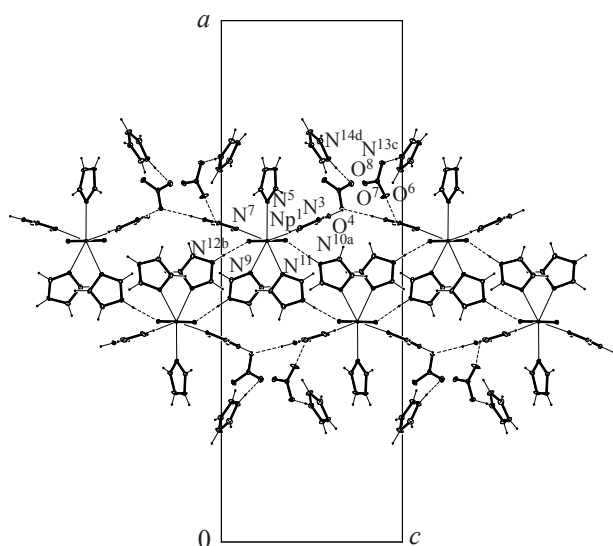
В формировании кристаллической упаковки соединения III важную роль играет водородное вза-



**Рис. 4.** Фрагмент структуры  $[HIm][NpO_2(Im)_5](NO_3)_2$  (III). Эллипсоиды температурных смещений даны с 50%-ной вероятностью. Пунктирными линиями показаны водородные связи.

имодействие типа  $N-H \cdots O$ . Комплексные катионы  $[NpO_2(Im)_5]^+$  связываются между собой водородными связями, акцепторами протонов в которых выступают «ильные» атомы кислорода катионов  $NpO_2^+$ , а доноры протонов – иминные группы имидазола с атомами азота  $N^{10}$  и  $N^{12}$  (табл. 4). В результате образуются слои, в которых комплексные катионы  $[NpO_2(Im)_5]^+$  располагаются таким образом, что молекулы имидазола, задействованные в Н-связях с группами  $NpO_2$ , располагаются внутри слоя из комплексных катионов (рис. 5). Плоскости этих молекул имидазола образуют с экваториальной плоскостью пентагональной бипирамиды двугранные углы  $55.4(2)^\circ$  (атомы  $[N^9C^{12}N^{10}C^{11}C^{10}]$ , рис. 4) и  $50.3(2)^\circ$  (атомы  $[N^{11}C^{15}N^{12}C^{14}C^{13}]$ ). Кратчайшее межатомное расстояние  $Np \cdots Np$  в слое равно 7.244 Å.

Анионы  $NO_3^-$  располагаются на внешних поверхностях слоев и связываются водородными связями с комплексными катионами  $[NpO_2(Im)_5]^+$ . Катионы имидазолия  $C_3H_5N_2^+$  располагаются в межслоевом пространстве и как доноры протонов связываются с анионами  $NO_3^-$ . При этом анион с атомом азота  $N^1$  связывается водородными



**Рис. 5.** Слои из комплексных катионов  $[\text{NpO}_2(\text{Im})_5]^+$ , анионов  $\text{NO}_3^-$  и катионов  $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_2^+$  в структуре **III**, проекция на плоскость  $[010]$ . Пунктирными линиями показаны водородные связи. Операции симметрии: а –  $(1 - x, 1 - y, 1/2 + z)$ ; б –  $(1 - x, 2 - y, -1/2 + z)$ ; в –  $(x, y - 1, z)$ ; д –  $(3/2x, 1/2 + y, -1/2 + z)$ .

связями через атом  $\text{O}^4$  с комплексным катионом  $[\text{NpO}_2(\text{Im})_5]^+$  одного слоя и через атом  $\text{O}^3$  с катионом имидазолия. Анион с атомом азота  $\text{N}^2$  связывается относительно прочной водородной связью типа  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$  (контакты  $\text{C}^9\cdots\text{O}^6$  3.052(11) Å,  $\text{H}^{16}\cdots\text{O}^6$  2.28 Å, угол  $\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$  138°) с комплексным катионом этого же слоя, а через атомы  $\text{O}^8$  – с комплексным катионом соседнего слоя и катионом имидазолия. Двугранные углы между экваториальной плоскостью пентагональной бипирамиды и плоскостями задействованных в этих связях молекул имидазола равны: 78.9(3)° (атомы  $[\text{N}^3\text{C}^3\text{N}^4\text{C}^2\text{C}^1]$ ), 78.6(2)° (атомы  $[\text{N}^5\text{C}^6\text{N}^6\text{C}^5\text{C}^4]$ ) и 77.3(3)° (атомы  $[\text{N}^7\text{C}^9\text{N}^8\text{C}^8\text{C}^7]$ ).

В трехмерной системе водородных связей имеет место и взаимодействие типа  $\text{C}_{sp^2}-\text{H}\cdots\text{O}$  с участием  $\text{C}-\text{H}$  групп имидазола. Контакты  $\text{C}\cdots\text{O}$  лежат в пределах 3.052(11)–3.380(10) Å, контакты  $\text{H}\cdots\text{O}$  – в пределах 2.28–2.53 Å. Эти  $\text{H}$ -связи более прочные, чем связи типа  $\text{C}_{sp^3}-\text{H}\cdots\text{O}$  в структуре **II**.

Образование «громоздких» комплексных катионов  $[\text{NpO}_2(\text{Im})_5]^+$ , по-видимому, и определяет структуру соединения **III**, так как для заполнения пространства кроме маленького нитрат-иона тре-

буются дополнительные элементы. В данном случае в роли таких элементов выступают как катион имидазолия, так и дополнительный анион  $\text{NO}_3^-$ . Они вносят в структуру вклады как кулоновского, так и водородного взаимодействий.

Таким образом, исследовано строение нитратных комплексов пятивалентного нептуния с однозарядными органическими катионами во внешней сфере. В комплексе с гуанидином **I** осуществляется КК взаимодействие ионов  $\text{NpO}_2^+$  с образованием тригонально-гексагональных катионных сеток. В соединении **II** с катионом  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$  во внешней сфере КК взаимодействие отсутствует из-за стерических затруднений, и в КП атома  $\text{Np}$  вместо катионов  $\text{NpO}_2^+$  включены молекулы воды. В структуре **III** наличие крупных комплексных катионов  $[\text{NpO}_2(\text{Im})_5]^+$  также препятствует возникновению КК связей в кристалле. КП атомов  $\text{Np}$  – гексагональная (**I**, **II**) и пентагональная бипирамида (**III**).

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А18-118040590105-4).

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чарушикова И.А., Григорьев М.С., Федосеев А.М., Бессонов А.А., Лысенко К.А. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 2. С. 114.
2. Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
3. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112.
4. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3.
5. Григорьев М.С., Чарушикова И.А., Крот Н.Н. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 6. С. 504.
6. Steiner T. // Chem. Commun. 1997. N 8. P. 727.
7. Крот Н.Н., Григорьев М.С. // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 1. С. 94.

# ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАРБАМИДА НА ОПЕРАЦИИ РАЗДЕЛЕНИЯ U И Pu В ПРОЦЕССЕ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

© 2020 г. В. И. Марченко, К. Н. Двоеглазов\*

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

\*e-mail: kndvoeglazov@bochvar.ru; knd2002@mail.ru

Получена 26.02.2019, после доработки 16.04.2019, принята к публикации 23.04.2019

Изучено поведение карбамида в растворах  $\text{HNO}_3$  на электродах из Pt и  $\text{SnO}_2$ . Установлено, что на  $\text{SnO}_2$ -электроде скорость окисления  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  примерно на два порядка меньше, чем на Pt-электроде. В ячейке без диафрагмы на паре электродов Ti (катод)– $\text{SnO}_2$  (анод) исследовано электрохимическое восстановление U(VI) (при его концентрации от 10 до 100 г/л) в растворах  $\text{HNO}_3$  (0.5–2.0 моль/л), содержащих карбамид (5–30 г/л), и установлено влияние концентрации этих компонентов на полноту и скорость образования U(IV) и выход по току. Показано, что эффективность восстановления снижается в присутствии ионов технеция, а образовавшийся U(IV) после отключения тока окисляется до U(VI) со скоростью, увеличивающейся с ростом концентрации Tc и  $\text{HNO}_3$ . Изучено электрохимическое поведение карбамида на изолированном Ti-катоде в водных азотнокислых растворах. Установлено, что в этом случае растворы карбамида после электролиза приобретают восстановительные свойства по отношению к Pu(IV) Np(VI). На лабораторной установке смесителей-отстойников, смонтированной по технологической схеме первого цикла экстракционной переработки ОЯТ завода РТ-1, выполнены эксперименты с применением электрохимически обработанного карбамида в качестве реэкстрагента на операции отделения Pu и Np от урана. Найдено, что при этом достигается высокая очистка U от Np, однако не обеспечивается удовлетворительного взаимного разделения U и Pu.

**Ключевые слова:** карбамид, уран, плутоний, нептуний, технеций, растворы, азотная кислота, электролиз

**DOI:** 10.31857/S003383112003003X

## ВВЕДЕНИЕ

В действующих технологических схемах переработки ОЯТ разделение U и Pu осуществляется в первом цикле экстракции на операции восстановительной реэкстракции плутония путем перевода его из органической фазы ТБФ в водную. В качестве восстановителя, переводящего Pu(IV) в неэкстрагируемый Pu(III), используется U(IV), стабилизированный гидразином [1]. Гидразин, необходимый для удаления из раствора азотистой кислоты и удержания Pu и U в низших валентных состояниях, имеет ряд существенных недостатков, в частности, одним из продуктов его взаимодействия с азотистой кислотой является взрывоопасная азотистоводородная кислота. Кроме того, он неустойчив в присутствии ионов технеция (основ-

ной продукт деления, извлекающийся вместе с U и Pu из исходного раствора в головном экстракторе), которые являются эффективным катализатором реакции между  $\text{N}_2\text{H}_4$  и  $\text{HNO}_3$ . На заводе РТ-1 в состав реэкстрагирующего раствора вместе с гидразином вводится диэтиленetriаминпентауксусная кислота (ДТПА) – сильный комплексон, позволяющий несколько снизить негативное действие технеция, однако этот реагент одновременно способствует образованию и накоплению осадков, а также (вместе с палладием) межфазных образований («медуз») в аппарате восстановительной реэкстракции первого цикла [2]. Для исключения влияния технеция на разложение гидразина предлагается также заменить U(IV) на так называемый «мягкий» восстановитель (органические производные гидросиламина или ацетогидроксамовую



кислоту), не восстанавливающий Tc(VII) до Tc(IV), или заменить ДТПА на  $\beta$ -оксипропилгидразин, который также препятствует развитию каталитических взаимодействий гидразина с технецием [2]. На наш взгляд, еще одним решением, представляющим интерес, является замена гидразина на другой антinitрит, например, карбамид – доступный и дешевый реагент, хорошо известный своими комплексообразующими свойствами по отношению к четырехвалентным актинидам, в том числе Pu и Np [3]. Наши исследования показали, что карбамид в отличие от гидразина достаточно устойчив к окислению азотной кислотой в широком интервале кислотности (0.5–4.0 моль/л) и температуры (20–50°C), в том числе в присутствии ионов переменной валентности (железа, технеция). Среди продуктов взаимодействия карбамида с азотистой кислотой не обнаружена азотистоводородная кислота, и он не образует осадков с ионами палладия. В связи с тем, что на заводе РТ-1 уран(IV) генерируется электрохимически непосредственно в аппарате-реэкстракторе на паре электродов Ti (катод)–SnO<sub>2</sub> (анод), нами изучено восстановление U(VI) в карбамидсодержащих азотнокислых растворах на этих электродах и оценена возможность применения карбамида как стабилизатора на операции разделения U и Pu в первом цикле экстракции. Также предпринята попытка использовать в качестве реэкстрагента Pu и Np на этой операции азотнокислый раствор карбамида, подвергнутый предварительной электрохимической обработке на катоде из титана.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольтамперометрические измерения приводили в ячейке с разделенными электродными пространствами при температуре раствора 35°C. Электроды из SnO<sub>2</sub> и Pt имели геометрическую поверхность 0.25 см<sup>2</sup>. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно хлорсеребряного электрода (х.с.э.), в качестве вспомогательного электрода применяли платиновую проволоку. Использовали диоксид олова с плотностью ~6.5 г/см<sup>3</sup>, приготовленный из спеченного диоксида олова путем его термообработки в атмосфере аргона при 900–1000°C в течение 2–2.5 ч, листовую платину Пл 99,9 и титан марки ВТ 1-0.

Эксперименты по восстановлению U(VI) проводили в стеклянном стакане объемом 50 мл с

размещенными в нем катодом из титана (площадь катода  $S_k = 13.5$  см<sup>2</sup>) и анодом из диоксида олова (площадь анода  $S_a = 7.8$  см<sup>2</sup>). Раствор во время электролиза перемешивали магнитной мешалкой. В ходе электролиза периодически производили отбор проб раствора для определения в них концентрации U(IV), а по окончании опыта в растворе определяли концентрации U(IV), карбамида и H<sup>+</sup>-ионов, а также общую концентрацию урана.

Опыты по электрохимическому поведению карбамида на Ti-катоде выполняли в стеклянной электрохимической ячейке с диафрагмой (анодом служила пластина из платины). Эксперименты по восстановительной реэкстракции плутония проводили на лабораторном 16-ступенчатом электрохимическом экстракторе типа смеситель–отстойник с корпусом из нержавеющей стали с противотоком органической (30%-ный ТБФ в n-парафинах) и водной фаз и пульсационным перемешиванием фаз. Электроды – катод из Ti и анод из SnO<sub>2</sub> – размещались в гидрозатворных камерах ступеней экстрактора.

Запасной раствор урана(VI) готовили растворением навески UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O в воде ([U(VI)] ~ 400 г/л) с последующей фильтрацией полученного раствора. Концентрацию U(VI) в запасных и рабочих растворах определяли путем восстановления U(VI) до U(IV) солью Мора с последующим титрованием 0.05-нормальным раствором ванадата аммония. Концентрацию U(IV) в рабочих растворах устанавливали титрованием 0.05-нормальным раствором ванадата аммония. В присутствии урана кислотность определяли потенциометрическим титрованием щелочью в насыщенном растворе оксалата аммония. Запасной раствор технеция готовили растворением соли KTcO<sub>4</sub>. Анализ содержания Pu, Np и Tc проводили спектрофотометрическим и ИСП-масс-спектрометрическим методами.

Азотную кислоту очищали перегонкой; карбамид марки х.ч. использовали без дополнительной очистки, а его концентрацию, как и концентрацию гидразина, устанавливали колориметрическим методом с окрашивающим агентом п-диметиламинобензальдегидом. Концентрацию гидроксилamina в растворах карбамида устанавливали колориметрическим методом с 8-оксихинолином в качестве окрашивающего агента. Для этого модифицирова-



**Таблица 1.** Восстановление U(VI) в растворах HNO<sub>3</sub> с карбамидом на паре электродов Ti–SnO<sub>2</sub>.  $S_k/S_a = 2.4$ ,  $i_k = 15$  мА/см<sup>2</sup>, 35°C, время электролиза  $\tau_{эл} = 1$  ч

Концентрация в исходном растворе			$\alpha$ , %	ВТ, %	$\chi$ , г/(м <sup>2</sup> ч)
HNO <sub>3</sub> , моль/л	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> , г/л	[U(VI)], г/л			
0.5	30	50	27	56	375
0.5	5	50	18	36	250
0.5	30	10	23	9	62
0.5	30	20	30	25	165
1.0	30	50	36	74	485
2.0	30	50	43	85	565
2.0	10	50	35	70	465
2.0	5	50	16.5 <sup>a</sup>	–	–
2.0 <sup>b</sup>	30	100	88.3	61.2	–
2.0 <sup>b</sup>	12	100	61.4 <sup>a</sup>	–	–

<sup>a</sup> Максимальная степень восстановления U(VI), после достижения которой образующийся U(IV) начинает окисляться.

<sup>b</sup> Время электролиза 4 ч.

ли метод, описанный в ГОСТ 4011 [4]. Изменение метода заключалось в том, что для определения гидроксилamina брали избыток Fe(III) с известной концентрацией, далее образовавшийся Fe(II) определяли фотометрически с 8-оксихинолином.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Поведение карбамида на электродах из Pt и SnO<sub>2</sub>.** Потенциодинамические кривые карбамида в водных растворах HNO<sub>3</sub>, содержащих до 0.8 моль/л CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, на стационарных электродах из платины и диоксида олова снимали при скорости развертки потенциала 80 мВ/с. На Pt-электроде в среде 0.2 и 1.0 моль/л HNO<sub>3</sub> при потенциале электрода  $E \leq +1.9$  В происходит адсорбция карбамида на платине, о чем свидетельствует торможение выделения кислорода, усиливающееся с ростом концентрации карбамида. При  $E \approx +1.9$  В начинается электрохимическое окисление хемосорбированного карбамида, которое протекает со скоростью  $\sim 1 \times 10^{-5}$  моль/(см<sup>2</sup>·мин) при  $E = +2.1$  В. В отличие от платины на диоксиде олова адсорбция карбамида и связанное с ней торможение анодного выделения кислорода выражены значительно слабее. Это подтверждается и тем, что на этом электроде карбамид практически не разлагается в течение 4 ч электролиза при  $E = +(3-4)$  В, что соответствует по плотности тока области электроокисления карбамида на Pt-электроде. Верхний предел скорости разрушения карбамида на SnO<sub>2</sub>-электроде оценен равным  $3 \times 10^{-7}$  моль/(см<sup>2</sup>·мин), что при-

мерно на два порядка меньше скорости на электроде из платины.

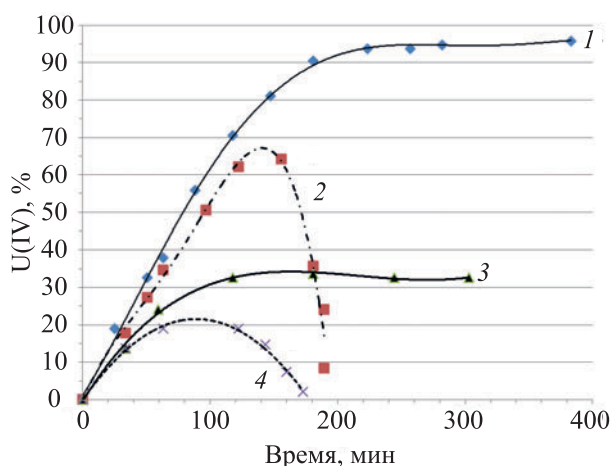
Разложение карбамида в гальваностатическом режиме изучали в ячейке с катодом из титана и анодом из диоксида олова ( $S_k/S_a = 2.4$ ) при температуре 35°C. В ячейке с диафрагмой на электроде из SnO<sub>2</sub> в согласии с результатами вольтамперных исследований не происходит изменения концентрации карбамида за время электролиза 4 ч. При электролизе растворов карбамида на изолированном катоде из Ti было обнаружено, что растворы после электролиза обладают восстановительными свойствами по отношению к ионам Pu и Np и могут быть использованы для рекстракции этих элементов из растворов ТБФ (результаты этого исследования изложены в соответствующем разделе).

В ячейке с неразделенными электродными пространствами на паре электродов Ti (катод)–SnO<sub>2</sub> (анод) при 35°C и катодной плотности тока  $i_k = 15$  мА/см<sup>2</sup> карбамид разрушается с такой же скоростью, что и на изолированном Ti-катоде, очевидно, по реакции с азотистой кислотой

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{HNO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$ , (1)  
образующейся на катоде:



Скорость разрушения карбамида в бездиафрагменном электролизере имеет тенденцию к увеличению с ростом кислотности и температуры, но даже в этих условиях степень разложения карбами-



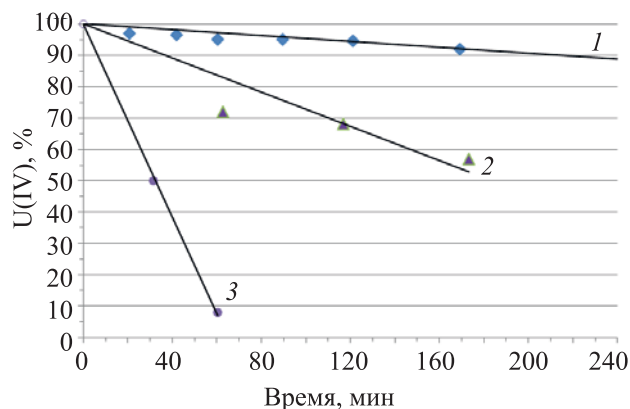
**Рис. 1.** Изменение содержания U(IV) при электровосстановлении U(VI) в ячейке без диафрагмы в растворах HNO<sub>3</sub> с карбамидом. [U(VI)] = 50 г/л, [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] = 10 г/л, катод – Ti,  $i_k = 15$  мА/см<sup>2</sup>. 1 – анод SnO<sub>2</sub>, [HNO<sub>3</sub>] = 1 моль/л; 2 – анод SnO<sub>2</sub>, [HNO<sub>3</sub>] = 2 моль/л; 3 – анод Pt, [HNO<sub>3</sub>] = 1 моль/л; 4 – анод Pt, [HNO<sub>3</sub>] = 2 моль/л.

да в большинстве опытов не превышала 20–30% за время электролиза (1.2–4.2 ч). Следует отметить, что электрохимическое разрушение карбамида сопровождается снижением концентрации H<sup>+</sup>-ионов и накоплением в растворе ионов аммония.

**Восстановление U(VI) в растворах с карбамидом.** Опыты по электрохимическому восстановлению урана(VI) проводили в ячейке без диафрагмы с катодом из Ti и анодом из SnO<sub>2</sub> при  $i_k = 15$  мА/см<sup>2</sup> в интервале концентрации U(VI) от 10 до 100 г/л, HNO<sub>3</sub> от 0.5 до 2 моль/л и карбамида от 5 до 30 г/л. В табл. 1 приведены удельная скорость ( $\chi$ ) и степень восстановления ( $\alpha$ ) U(VI), а также выход по току (ВТ), рассчитанный для реакции



Из результатов, полученных при  $\tau_{\text{эл}} = 1$  ч, следует, что полнота восстановления, по-видимому, не зависит от концентрации U(VI), находясь в пределах ~25–30%, однако с ростом [U(VI)] увеличиваются как выход по току, так и скорость процесса. Уменьшение концентрации карбамида приводит к снижению полноты и скорости восстановления U(VI), причем при сочетании высокой кислотности (2.0 моль/л HNO<sub>3</sub>) и низкой концентрации карбамида (5 г/л) образующийся U(IV) окисляется в процессе электролиза. Увеличение кислотности раствора сопровождается ростом значений  $\alpha$ , ВТ



**Рис. 2.** Содержание U(IV) как функция времени при выдержке растворов после электролиза. [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] = 30 г/л; 1 – [HNO<sub>3</sub>] = 0.5 моль/л, [Tc] = 50 мг/л; 2 – [HNO<sub>3</sub>] = 0.5 моль/л, [Tc] = 200 мг/л; 3 – [HNO<sub>3</sub>] = 1.0 моль/л, [Tc] = 50 мг/л.

и  $\chi$ , но при более длительном электролизе повышение концентрации HNO<sub>3</sub> может приводить к уменьшению полноты восстановления U(VI) и к окислению U(IV) в процессе электролиза. Как видно из рис. 1, на паре электродов Ti–SnO<sub>2</sub> при [HNO<sub>3</sub>] = 1 моль/л степень восстановления U(VI) достигает ~95 % и образующийся U(IV) не окисляется в ходе электролиза в течение более 6 ч даже при невысокой концентрации карбамида (10 г/л), тогда как при [HNO<sub>3</sub>] = 2 моль/л максимальная степень восстановления меньше 70% и уже через  $\tau_{\text{эл}} = 2.5$  ч четырехвалентный уран быстро окисляется до U(VI). Аналогичная картина наблюдается и при электролизе на паре электродов Ti–Pt, но в этом случае степень восстановления U(VI) значительно меньше, а окисление U(IV) начинается раньше, что объясняется большей по сравнению с диоксидом олова электрохимической активностью платины в отношении окисления на ней карбамида и, возможно, четырехвалентного урана.

После завершения восстановления U(VI) и отключения тока образовавшийся U(IV) достаточно устойчив в отсутствие каталитических примесей и окисляется со скоростью 0.2%/ч при [HNO<sub>3</sub>] = 0.5 моль/л и 0.8%/ч при [HNO<sub>3</sub>] = 2.7 моль/л, [U(IV)] = 50 г/л [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] = 30 г/л и 35°C.

Существенно иная картина наблюдается в опытах с растворами, содержащими ионы технеция:

**Таблица 2.** Восстановление U(VI) на паре электродов Ti–SnO<sub>2</sub> в растворах HNO<sub>3</sub> с карбамидом, содержащих технеций. [U(VI)] = 50 г/л, [CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] = 30 г/л, S<sub>k</sub>/S<sub>a</sub> = 2.4, i<sub>k</sub> = 15 мА/см<sup>2</sup>, 35°C, τ<sub>эл</sub> = 1 ч

[HNO <sub>3</sub> ], моль/л	[Tc], мг/л	α, %	ВТ, %	k <sub>0</sub> , моль/(л·мин)
0.5	50	24	49	1.92
0.5	200	11	23	6.25
1.0	50	11	22	37.5
2.0	50	0	–	>~500
2.0 <sup>a</sup>	50	18	36	–

<sup>a</sup> В исходный раствор добавлено 1 г/л (~0.01 моль/л) нитрата гидразина.

даже при невысокой их концентрации (50 мг/л) заметно снижаются как полнота, так и выход по току электровосстановления U(VI) (табл. 2). Также после отключения тока образовавшийся четырехвалентный уран окисляется гораздо быстрее, чем в растворах без технеция.

Окисление протекает по уравнению нулевого порядка относительно U(IV) (рис. 2), причем значения константы скорости k<sub>0</sub> в уравнении  $-d[U(IV)]/dt = k_0$  примерно пропорциональны концентрации технеция и резко увеличиваются с ростом кислотности. Так, в растворе 1 моль/л HNO<sub>3</sub> величина k<sub>0</sub> в ~20 раз больше, чем в 0.5 моль/л HNO<sub>3</sub>, а в среде 2 моль/л HNO<sub>3</sub> при той же концентрации Tc (50 мг/л) она превышает ~5×10<sup>-3</sup> моль/(л·мин). Порядок относительно HNO<sub>3</sub> оценен равным ~4 и, следовательно, выражение для скорости окисления U(IV) после электролиза в карбамидсодержащих растворах можно записать в виде

$$-d[U(IV)]/dt = k[Tc][HNO_3]^4, \quad (4)$$

где k ≈ 0.62 л<sup>4</sup>/(моль<sup>4</sup>·мин) при 35°C и [U(IV)] = 50 г/л.

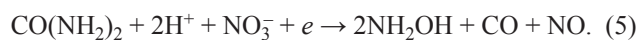
**Восстановление карбамида на изолированном Ti-катоде.** Эксперименты проводили в гальваностатическом режиме в ячейке с диафрагмой в интервале начальных концентраций карбамида от 0.19 до 1.1 моль/л, азотной кислоты от 0.2 до 1.0 моль/л при плотности тока i<sub>k</sub> от 8 до 30 мА/см<sup>2</sup>. Установлено, что в ходе электролиза происходит медленное разложение CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, причем растворы после электролиза приобретают восстановительные свойства – при их добавлении к растворам Np(VI) или Pu(IV) последние переходят соответственно в Np(V) и Pu(III). Спектральные

**Таблица 3.** Образование гидроксилamina в азотнокислых растворах карбамида при электролизе на Ti-катоде (температура 25°C, S<sub>k</sub>/V – отношение поверхности рабочего электрода к объему раствора)

Исходный раствор		S <sub>k</sub> /V, см <sup>-1</sup>	i <sub>k</sub> , мА/см <sup>2</sup>	[NH <sub>2</sub> OH]×10 <sup>2</sup> , <sup>a</sup> (моль/л)
[HNO <sub>3</sub> ], моль/л	[CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ], моль/л			
0.2	0.52	0.33	15	2.5
0.5	0.52	0.33	15	3.3
0.8	0.52	0.33	15	2.2
0.5	0.19	0.33	15	0.8
0.5	1.1	0.33	15	6.9
0.5	0.52	0.33	8	1.8
0.5	0.52	0.33	30	6.2
0.5	0.52	0.50	15	4.7
0.2	1.1	0.33	23	10.0

<sup>a</sup> Максимальная концентрация в ходе опыта.

исследования показали, что в процессе электролиза происходит разрыв связей C–N в молекуле карбамида. Это позволило предположить образование гидроксилamina в качестве одного из продуктов разложения CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, вероятно, по реакции



Это предположение подтвердилось тестами с использованием 8-оксихинолина – аналитического реагента, селективного по отношению к гидроксилмину и дающего с ним окрашенное соединение. Результаты определения содержания NH<sub>2</sub>OH в растворах карбамида после их электрохимической обработки на Ti-катоде представлены в табл. 3.

Как следует из этих данных, концентрация образующегося NH<sub>2</sub>OH увеличивается пропорционально начальной концентрации CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> и плотности тока, но критическим параметром является кислотность раствора. Верхний ее предел ограничен концентрацией HNO<sub>3</sub>, равной 0.8 моль/л (в растворе 1 моль/л HNO<sub>3</sub> гидроксилamin не обнаружен), где образование NH<sub>2</sub>OH происходит только в начальный период, а затем его концентрация быстро снижается до нуля при продолжении электролиза. При меньшей кислотности получение значимых концентраций гидроксилamina ограничивается начальной концентрацией HNO<sub>3</sub>, равной 0.2 моль/л (при [HNO<sub>3</sub>] = 0.1 моль/л максимальная концентрация NH<sub>2</sub>OH составляет менее 10<sup>-3</sup> моль/л). В присутствии U(VI) электролиз не приводит к образованию гидроксилamina, очевид-

**Таблица 4.** Составы реэкстрактов U и Pu при использовании в качестве реэкстрагента электрохимически обработанного карбамида на операции восстановительной реэкстракции

Данные	Реэкстракт Pu				Реэкстракт U			
	Pu, г/л	U, г/л	HNO <sub>3</sub> , г/л	Tc, мг/л	U, г/л	Pu, мг/л	Np, мг/л	Tc, мг/л
Эксперимент	6.1	1–2	44	14	76	0.17	<0.03	32
Расчет по модели	6.0	0.7	50	19	74	0.07	0.035	34

но, вследствие протекания на катоде конкурирующей реакции



Так, гидроксилламин не обнаружен при электролизе раствора, содержащего 0.2 моль/л U(VI), 0.5 моль/л HNO<sub>3</sub> и 0.5 моль CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, тогда как в таком же по составу растворе, но не содержащем ионы уранила, в результате электролиза образуется ~0.03 моль/л NH<sub>2</sub>OH.

Выше отмечалось, что растворы карбамида после электрохимической обработки способны восстанавливать ионы Np и Pu. Нептуний(VI) быстро переходит в Np(V), причем степень его восстановления ( $\alpha$ ) пропорциональна продолжительности электрохимической обработки раствора карбамида ( $\tau_{\text{эл}}$ ), как следует из следующих данных ( $[\text{HNO}_3] = 0.5$  моль/л,  $[\text{Np(VI)}]_0 = 3.0 \times 10^{-3}$  моль/л,  $i_k = 15$  мА/см<sup>2</sup>):

$\tau_{\text{эл}}$ , ч	0.25	0.5	0.75	1.0
$\alpha$ , %	34	60	92	~100

Важно отметить, что при этом мольное отношение прореагировавших Np(VI) и NH<sub>2</sub>OH равно ~1, что совпадает с установленным в работе [5] отношением стехиометрических коэффициентов для реакции между Np(VI) и NH<sub>2</sub>OH и свидетельствует об отсутствии параллельных реакций восстановления какими-либо другими продуктами электрохимического разложения карбамида.

Восстановление Pu(IV) электрохимически обработанным карбамидом протекает более сложным образом. Кинетические кривые характеризуются быстрым снижением концентрации Pu(IV) в начальный период и последующим резким торможением процесса образования Pu(III). Скорость восстановления сильно увеличивается с ростом температуры и замедляется с ростом кислотности, уменьшаясь в ~40 раз при изменении концентрации HNO<sub>3</sub> в 6 раз (от 0.5 до 3.0 моль/л). Эти закономерности качественно согласуются с наблю-

давшимися авторами [6] при изучении кинетики реакции между Pu(IV) и NH<sub>2</sub>OH.

**Восстановительная реэкстракция Pu и Np карбамидом.** Возможность применения электрохимически обработанного карбамида для разделения U и Pu на операции восстановительной реэкстракции плутония оценивали экспериментальным и расчетным путями.

Опытную проверку проводили на лабораторной установке смесителей-отстойников, смонтированной по технологической схеме первого цикла завода РТ-1, включающей операции совместного извлечения U, Pu, Np и Tc раствором 30% ТБФ в *n*-парафинах, промывки экстракта азотной кислотой, восстановительной реэкстракции Pu и Np и реэкстракции урана разбавленной HNO<sub>3</sub> (рис. 3) Исходный раствор, поступающий на экстракцию, содержал 250 г/л U, 2.4 г/л Pu, 125 мг/л Np, 150 мг/л Tc и 2.9 моль/л HNO<sub>3</sub>. В качестве реэкстрагента использовали раствор карбамида (0.5 моль/л) в азотной кислоте (0.32 моль/л), предварительно подвергнутый электрохимической обработке на Ti-катоде. Расчетный вариант выполняли с использованием разработанной нами ранее модели [7, 8], дополненной данными о комплексообразовании Pu(IV) и U(VI) с карбамидом и кинетике реакции CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> с азотистой кислотой [9].

Полученные результаты (табл. 4) показывают, что основными технологическими особенностями режима с использованием для реэкстракции Pu и Np раствора электрохимически обработанного карбамида являются:

– меньшая по сравнению с применением U(IV) в качестве восстановителя плутония очистка U от Pu, что можно объяснить кинетическими особенностями реакции Pu(IV) с гидроксилламином (второй порядок относительно Pu(IV), торможение реакции продуктом реакции – Pu(III)), а также недостаточно сильными комплексообразующими свойствами карбамида по отношению к Pu(IV) по



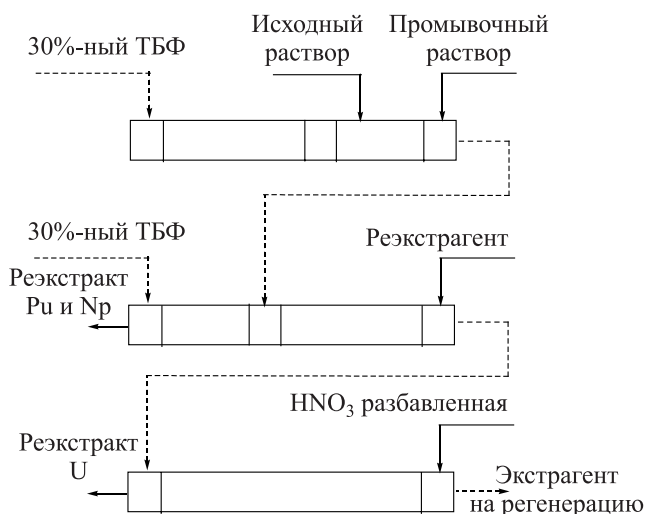


Рис. 3. Технологическая схема установки.

сравнению, например, с ДТПА, используемой в действующей технологии первого цикла на заводе РТ-1 [2]. Присутствие в реэкстракте урана значительных количеств плутония является очевидным недостатком, приводящим к значительным потерям плутония с водным рафинатом второго уранового цикла;

– повышенное содержание U в реэкстракте плутония, обусловленное снижением полноты извлечения U(VI) на ступенях зоны отмывки водного реэкстракта плутония из-за образования слабоэкстрагируемых карбамидных комплексов уранила (по нашим данным, в присутствии 30 г/л карбамида коэффициент распределения U(VI) уменьшается на ~30%);

– почти полный (на ~95%) переход технеция в реэкстракт урана, очевидно из-за отсутствия в системе эффективных восстановителей технеция(VII) (гидроксиламин, содержащийся в составе реэкстрагента, не восстанавливает Tc(VII) при невысокой кислотности и комнатной температуре [10]). Вывод Tc в урановый продукт первого цикла, по мнению авторов работы [11], не является целесообразным, поскольку коэффициенты очистки U от Tc на втором урановом цикле невелики (5–10), что потребует структурной корректировки технологической схемы.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в отсутствие ионов технеция электролиз в растворах с карбамидом на паре электродов Ti–SnO<sub>2</sub>

позволяет достичь высокой степени восстановления U(VI) (до ~90–95%) в растворах с кислотностью по меньшей мере до 2 моль/л HNO<sub>3</sub>, причем образующийся U(IV) достаточно устойчив к окислению при выдержке раствора после отключения тока. В присутствии технеция эффективность электролиза (полнота восстановления и выход по току) заметно ниже. Так, даже при невысокой концентрации Tc (50 мг/л) не удается восстановить U(VI) в растворе 2 моль/л HNO<sub>3</sub> при достаточно высоком содержании карбамида (30 г/л). Интересно, что в таком же растворе, но с добавкой всего 1 г/л гидразина (0.01 моль/л по нитрату гидразина) восстанавливается около 20% урана (табл. 2). Не исключено, что одной из причин меньшей устойчивости U(IV) в присутствии технеция в растворах с карбамидом является значительно меньшая скорость его реакции с нитрит-ионами по сравнению с гидразином.

В растворах с технецием полученный электролизом U(IV) быстро окисляется после отключения тока, причем уравнение (4), описывающее скорость окисления, отличается от кинетического уравнения для катализируемого ионами технеция окисления U(IV) в растворах HNO<sub>3</sub> с карбамидом, установленного в работе [12], в которой порядок относительно U(IV) определен близким к 1, а скорость не увеличивается, а уменьшается с ростом кислотности. Причина столь значительных расхождений в форме кинетических уравнений неясна, и ее установление требует дополнительного исследования. В то же время уравнение (4) согласуется по форме с кинетическим уравнением окисления U(IV) в гидразинсодержащих растворах с технецием [13], где порядки реакции относительно U(IV) и Tc равны соответственно 0 и 1, а скорость реакции увеличивается с ростом концентрации HNO<sub>3</sub>. Основное отличие состоит в том, что зависимость скорости от кислотности в растворах с гидразином выражена значительно слабее (порядок относительно HNO<sub>3</sub> равен ~0.7), чем в растворах с карбамидом. Сравнение значений констант скорости  $k_0$  при различной [HNO<sub>3</sub>] (при [Tc] = 50 мг/л и 35°C) в двух этих средах (табл. 5) приводит к выводу, что в растворах с карбамидом U(IV) должен быть более устойчивым при низкой кислотности (~0.5 моль/л HNO<sub>3</sub>), тогда как при более высокой кислотности ([HNO<sub>3</sub>] > ~1 моль/л) он бо-



лее устойчив в растворах с гидразином. Действительно, эксперименты, выполненные при  $[U(IV)] = 10$  г/л,  $[HNO_3] = 1$  моль/л,  $[Tc] = 100$  мг/л,  $35^\circ C$  и одинаковой концентрации карбамида и гидразина (0.5 моль/л), показали, что  $U(IV)$  полностью окисляется за  $\sim 100$  мин в растворе с карбамидом, тогда как в растворе с гидразином за это время он окислился только на  $\sim 40\%$ .

Результаты настоящей работы позволяют заключить, что основными параметрами, определяющими успешное применение карбамида в качестве стабилизатора на операции электрохимической восстановительной реэкстракции Pu и Np, являются его концентрация и кислотность раствора. Увеличение концентрации карбамида позволяет повысить как скорость электрохимического восстановления  $U(VI)$ , так и устойчивость генерируемого  $U(IV)$  к окислению в процессе электролиза. По нашей оценке, концентрация карбамида, обеспечивающая стабильность электрохимической наработки восстановителя – урана(IV) – в присутствии значительных (несколько сот мг/л) количеств технеция составляет не менее 20–30 г/л. Такая концентрация карбамида приведет к заметному ухудшению очистки Pu от U за счет связывания части  $U(VI)$  в неэкстрагируемый комплекс с карбамидом (по нашим данным, коэффициент распределения  $U(VI)$  в системе  $0.92$  моль/л  $HNO_3$ – $CO(NH_2)_2$ –30%-ный ТБФ в додекане при  $[CO(NH_2)_2] = 30$  г/л снижается более чем на 30%), однако присутствие урана в реэкстракте плутония, вообще говоря, не является принципиальным недостатком, если учесть современную тенденцию к предпочтительному получению не индивидуальных, а смешанных U–Pu продуктов на всех технологических переделах переработки ОЯТ.

Что касается кислотности, то ввиду неустойчивости  $U(IV)$  к окислению в растворах с карбамидом при повышенной концентрации  $HNO_3$  ее величину следует поддерживать на уровне менее 1 моль/л на всех ступенях аппарата восстановительной реэкстракции. Это условие нетрудно реализовать в зоне восстановления (например, путем снижения кислотности в потоке реэкстрагента), однако с учетом современной тенденции к максимальному концентрированию потоков на всех стадиях переработки ОЯТ [14] оно едва ли выполнимо в зоне отмывки водного реэкстракта плутония от урана, на отдель-

**Таблица 5.** Сравнение констант скорости окисления  $U(IV)$  в присутствии гидразина и карбамида

[HNO <sub>3</sub> ], моль/л	$k_0 \times 10^4$ , моль/(л·мин)	
	карбамид	гидразин (расчет по данным работы [13])
0.5	0.19	1.15
1.0	3.75	1.60
2.0	$\sim 50$	2.20

ных ступенях которой концентрация  $HNO_3$  может существенно превышать 1 моль/л, а концентрация технеция может достигать нескольких сотен мг/л. Именно в этой части аппарата следует ожидать интенсивного окисления  $U(IV)$ , что приведет к снижению устойчивости процесса разделения U и Pu вплоть до полного его нарушения. В этом случае единственным, пожалуй, выходом может стать выделение зоны отмывки в отдельный аппарат с направлением отмывочной органики (30%-ный ТБФ в разбавителе) в зону экстракции головного экстрактора.<sup>1</sup>

В целом полученные результаты не позволяют без экспериментальной проверки сделать определенное заключение относительно возможности использования карбамида в качестве стабилизатора в процессе электрохимической восстановительной реэкстракции плутония в первом цикле экстракции. К сожалению, другой, расчетный, путь с применением разработанной нами [7, 8] и успешно апробированной в промышленном масштабе [16, 17] модели электрохимической восстановительной реэкстракции не может быть использован из-за отсутствия количественного описания процесса электрохимического восстановления  $U(VI)$  в растворах с карбамидом, аналогичного описанию в работе [18], полученному для растворов с гидразином.

Что касается возможности применения карбамида, предварительно подвергнутого электролизу

<sup>1</sup> Другие приемы – предварительное выделение основной части Tc в отдельный поток из экстракта U, Pu, Np перед проведением разделительной операции (промывка крепкой кислотой, комплексообразователем и др.) или включение в состав реэкстрагента наряду с карбамидом небольших ( $\sim$  несколько г/л) количеств нитрата гидразина – здесь не рассматриваются, поскольку выделение Tc не предусмотрено в действующей схеме первого цикла завода РТ-1, а присутствие гидразина может привести к образованию азотистоводородной кислоты и осадков азида палладия [15].

на Ti-катоде, в качестве реэкстрагента плутония и нептуния на операции восстановительной реэкстракции в первом цикле экстракционной переработки ОЯТ, можно заключить, что этот прием не позволяет достичь тех показателей по взаимному разделению U и Pu, которые получены в действующей технологии завода РТ-1 с использованием U(IV) как восстановителя. Пожалуй, единственным положительным результатом применения электрохимически обработанного карбамида (не считая отсутствия образования  $\text{HN}_3$  и связанных с этим проблем [2]) является высокая степень очистки U от Np, вероятно, благодаря высокой скорости перевода Np(VI) в Np(V) гидроксиламином, отсутствию дальнейшего восстановления им нептуния(V) до экстрагируемого Np(IV) и образованию неэкстрагируемых комплексов Np(VI) с карбамидом.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марченко В.И., Двоеглазов К.Н., Волк В.И. // Радиохимия, 2009. Т. 51, № 4. С. 289.
2. Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Герман К.Э. // Вопр. радиац. безопасности. 2017, № 1. С. 42.
3. Шмидт В.С., Соколов В.С., Кириллов Л.С. // ЖНХ. 1971. Т. 16, № 3. С. 785.
4. ГОСТ 4011–72: Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа. 7 с.
5. Колтунов В.С., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1977. Т. 19, № 5. С. 611.
6. Колтунов В.С., Журавлева Г.И. // Радиохимия. 1978. Т. 20, № 1. С. 94
7. Марченко В.И., Рубисов В.Н., Ревякин В.В., Шмидт В.С. // Атом. энергия. 1987, Т. 62, № 2. С. 88.
8. Марченко В.И., Рубисов В.Н., Колтунов В.С., Гомонова Т.В. // Атом. энергия. 1992, Т. 72, № 5. С. 459.
9. Двоеглазов К.Н., Марченко В.И. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 1. С. 57.
10. Koltunov V.S., Taylor R.J., Gomonova T.V., Dennis I.S. // Radiochim. Acta. 1997. Vol. 76. P. 71.
11. Машкин А.Н., Корченкин К.К., Светлакова Н.А. // Радиохимия. 2002. Т. 44, № 1. С. 34.
12. Двоеглазов К.Н., Марченко В.И., Колтунов В.С. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 1. С. 61.
13. Колтунов В.С., Гомонова Т.В. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 5. С. 107.
14. Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Алой А.С., Пузиков Е.А., Шадрин А.Ю., Аляпышев М.Н. // Рос. хим. журн. 2010. Т. LIV, № 3. С. 12.
15. Мелентьев А.Б. Автореф. ... к.х.н. М., 2011. 24 с.
16. Марченко В.И., Полунин А.К., Захаркин Б.С., Рубисов В.Н., Дзекун Е.Г., Стариков В.М., Уфимцев В.П. // Атом. энергия. 1997. Т. 82, № 2. С. 155.
17. Полунин А.К., Митрошин И.Е., Стариков В.М., Марченко В.И., Рубисов В.Н. // Третья Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2000»: Тез. докл. СПб, 2000. С. 126
18. Марченко В.И., Родюшкин С.П., Шаповалов М.П., Коновалов Ю.В., Полунин А.К., Шепелькова М.П. // Радиохимия. 1985. Т. 27, № 4. С. 400.

## ГАЗОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ ОКСИДНЫХ ФАЗ ЛАНТАНИДОВ И УРАНА В ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

© 2020 г. Ю. М. Неволин<sup>a,b</sup>, С. А. Кулюхин<sup>a,\*</sup>, А. В. Гордеев<sup>a</sup>,  
А. А. Бессонов<sup>a</sup>, С. Н. Калмыков<sup>a,b</sup>

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

<sup>b</sup> Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3  
\* e-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

Получена 11.04.2019, после доработки 11.04.2019, принята к публикации 10.05.2019

Исследована газофазная конверсия в водорастворимые соединения индивидуальных оксидов РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu), а также оксидных систем (U,Ce)O<sub>x</sub> и (U,Nd)O<sub>x</sub> в атмосферах HNO<sub>3</sub> (пар)–воздух и NO<sub>x</sub>–H<sub>2</sub>O (пар)–воздух. Показано образование водорастворимых соединений при газофазной конверсии оксидов РЗЭ как в атмосфере паров HNO<sub>3</sub>, так и NO<sub>x</sub>-газов. В случае конверсии (U,Ce)O<sub>x</sub> в атмосфере HNO<sub>3</sub>–(пар)–воздух наблюдается образование водорастворимых соединений урана, при этом часть церия остается в фазе нерастворимого в воде осадка. Конверсия (U,Nd)O<sub>x</sub> в тех же условиях приводила к образованию водорастворимых соединений как урана, так и неодима. Установлена принципиальная возможность использования указанных газообразных сред для извлечения урана из топливных систем, содержащих редкоземельные элементы.

**Ключевые слова:** уран, редкоземельные элементы, оксиды, газофазная конверсия, азотная кислота, оксиды азота

**DOI:** 10.31857/S0033831120030041

В настоящее время в Российской Федерации и за рубежом активно реализуются программы по внедрению МОХ- и смешанного уран-плутониевого нитридного топлива в реакторы на быстрых нейтронах. В числе технологических вызовов, стоящих перед разработчиками будущей технологии переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ), можно выделить высокое содержание плутония, а также большое количество продуктов деления, создающих дополнительную тепловую и радиационную нагрузку на компоненты технологической схемы переработки ОЯТ. В настоящее время в качестве одной из перспективных модификаций головной стадии переработки ОЯТ рассматривается процесс волоксации (объемное окисление) [1–3]. Данная операция может быть применена к практически любому виду топлива. Отличие операций будет заключаться только в температуре процесса и в среде, используемой в данном процессе. В результате данной операции из объема

ОЯТ происходит практически полное удаление <sup>3</sup>H и радиоактивных благородных газов, а также в зависимости от условий процесса – частичное удаление иода, цезия и рутения [4–6]. Следует отметить, что объемное окисление нитридного ОЯТ позволит получить продукты волоксации, растворение которых в HNO<sub>3</sub> не приведет к образованию труднолокализуемого гемеоксида азота N<sub>2</sub>O [7]. В то же время растворение продуктов волоксации карбидного ОЯТ в HNO<sub>3</sub> позволит избежать образования многоосновных карбоновых кислот [8].

После волоксации ОЯТ нами в качестве следующей операции головной стадии переработки ОЯТ предлагается не растворение продуктов волоксации в HNO<sub>3</sub>, а проведение их газофазной конверсии в нитрующих средах. Ранее нами была показана возможность образования при газофазной конверсии водорастворимых соединений урана UN [9], UC [9], U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> [10, 11], металлического U [12] и его соединений с Mo, Sr и Cs [13, 14] в

**Таблица 1.** Состав  $(U,Ce)O_x$  и  $(U,Nd)O_x$ , синтезированных путем прокаливании смеси нитратов на воздухе

Номер образца	$Ce_yU_{1-y}O_x$	$Nd_yU_{1-y}O_x$
1	$Ce_{0.05}U_{0.95}O_x$	$Nd_{0.04}U_{0.96}O_x$
2	$Ce_{0.08}U_{0.92}O_x$	$Nd_{0.07}U_{0.93}O_x$
3	$Ce_{0.14}U_{0.86}O_x$	$Nd_{0.16}U_{0.84}O_x$

атмосферах  $HNO_3$  (пар)–воздух и  $NO_x$ – $H_2O$  (пар)–воздух. В то же время в литературе отсутствует какая-либо информация о поведении как индивидуальных оксидов лантанидов, так и урана в составе смешанных оксидных фаз с лантанидами в процессах газофазной конверсии в нитрующих средах.

С учетом вышесказанного представляло интерес изучить газофазную конверсию  $Ln_2O_3$  и  $(U,Ln)O_x$  в нитрующей атмосфере. Это и составило цель настоящей работы.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали оксиды лантанидов  $Ln_2O_3$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) и соли  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$  марки х.ч.

Соединения  $(U,Ce)O_x$  и  $(U,Nd)O_x$  синтезировали путем прокаливании смеси нитратов исходных элементов, взятых в различных соотношениях. В процессе синтеза требуемые навески  $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  и  $Ce(NO_3)_3 \cdot H_2O$  растворяли в воде, а затем раствор упаривали до воздушно-сухого состояния кристаллов. После высушивания образовавшиеся кристаллы тщательно перетирали. Полученную шихту переносили в тигель и прокаливали при 1223 К в течение 10 ч на воздухе.

Элементный состав синтезированных соединений уточняли по данным рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА) с применением спектрометра Axios Advanced (PANalytical). Элементный состав полученных смешанных оксидов  $(U,Ce)O_x$  и  $(U,Nd)O_x$  приведен в табл. 1.

Фазовый состав объектов исследовали с помощью порошковой дифракции (РФА) на рентгеновском дифрактометре ADP-10 (Philips) с излучением  $CuK_{\alpha}$ .

В образцах, полученных разложением нитратов соответствующих элементов, изучали валентное состояние металлов методом рентгеновской фото-

электронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD (Kratos).

Газофазную конверсию  $(U,Ln)O_x$  ( $Ln = Ce, Nd$ ) и  $Ln_2O_3$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) в нитрующей атмосфере проводили по методикам, описанным в работах [10, 11]. В экспериментах с участием  $Ln_2O_3$  конверсию проводили либо при 298 К в течение 6 сут, либо при нагреве системы до 343–423 К в течение 1–10 ч. При этом газовую конверсию изучали как в атмосфере  $NO_x$ – $H_2O$  (пар)–воздух, так и в атмосфере  $HNO_3$  (пар)–воздух.

Газофазную конверсию  $(U,Ln)O_x$  ( $Ln = Ce, Nd$ ) изучали только в атмосфере  $HNO_3$  (пар)–воздух. В данной среде образцы выдерживали в течение 5–10 ч в интервале температур 343–423 К.

Во всех экспериментах часть продуктов конверсии отбирали для анализа методами РФА и РФЭС. Оставшуюся часть растворяли в дистиллированной воде. Раствор отделяли от осадка, осадок сушили при 423–473 К, после чего определяли его массу и при необходимости фазовый состав. В растворе определяли содержание металлов. В опытах по конверсии  $Ln_2O_3$  концентрацию лантанидов устанавливали методом обратного комплексонометрического титрования Трилоном Б в присутствии индикатора эриохром черный. В экспериментах по конверсии соединений  $(U,Ln)O_x$  ( $Ln = Ce, Nd$ ) концентрацию металлов в растворе определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП), используя спектрометр Agilent 7500с. Степень конверсии  $Ln_2O_3$  в водорастворимые соединения рассчитывали как отношение содержания  $Ln$  в растворе после конверсии к содержанию  $Ln$  в исходном образце. В экспериментах с  $(U,Ln)O_x$  ( $Ln = Ce, Nd$ ) степень конверсии  $U$  и  $Ln$  оценивали по данным о растворимости продуктов конверсии в воде.

Термическую стабильность продуктов конверсии изучали методом термогравиметрии с дифференциальным термическим анализом (ТГ–ДТА) с применением дериватографа марки Q-1500D фирмы MOM (Венгрия). Нагрев до 1273 К со скоростью 10 К/мин осуществляли на воздухе в платиновых тиглях.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Газофазная конверсия  $(U,Ce)O_x$ .** Известно, что окисление  $UO_2$  в кислородсодержащей атмосфере при температуре 723–823 К (условия, типич-



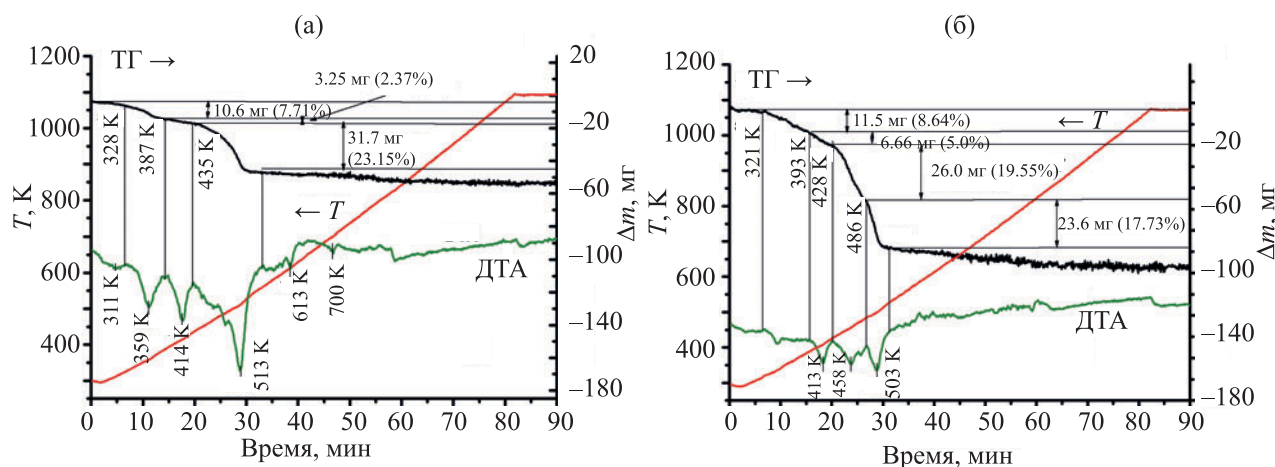
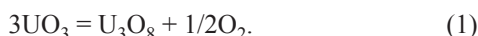


Рис. 1. Данные термогравиметрического анализа смеси нитратов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  состава 0.95 : 0.05 (а) и 8 : 2 (б). Скорость нагрева образцов 10 К/мин, атмосфера – воздух.

ные для предлагаемых подходов к волоксации ОЯТ) приводит к образованию  $\text{U}_3\text{O}_8$  [6]. В случае термического разложения  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  образование  $\text{U}_3\text{O}_8$  из предшествующего ему  $\text{UO}_3$  наблюдается выше 823 К и протекает в соответствии со следующей реакцией:



При этом в работе [15] показано, что разложение  $\text{UO}_3$  до  $\text{U}_3\text{O}_8$  в зависимости от скорости нагрева образцов происходит вплоть до температур 1173–1323 К. Исходя из этого можно предположить, что для получения фазового состава имитаторов волоксированного ОЯТ, близкого к  $\text{U}_3\text{O}_8$ , вероятно, потребуются существенно более высокие температуры, чем те, которые применяются при классической волоксации ОЯТ.

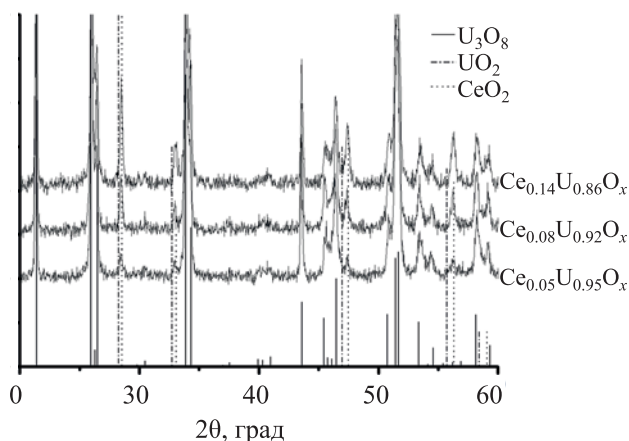
Для определения оптимальной температуры прокаливания исходных смесей нитратов U и Ce нами методом ТГ–ДТА было предварительно изучено поведение смесей при нагревании. На рис. 1 приведены данные термогравиметрического анализа, полученные для смесей нитратов U и Ce различного состава.

Как следует из рис. 1, независимо от состава исходной шихты наибольшее уменьшение массы образцов наблюдается в интервале температур 298–573 К. При этом изменение массы происходит ступенчато и сопровождается поглощением теплоты. Наиболее вероятными процессами на данной стадии являются отщепление кристаллизационной воды и разложение нитрат-ионов. В интервале температур 573–823 К заметного изменения массы не происходит. При температуре выше 823 К мед-

ленное уменьшение массы образца сопровождается слабым экзотермическим эффектом. Это связано, по-видимому, как с удалением остаточных  $\text{NO}_x$ -газов из объема образца, так и с переходом  $\text{UO}_3$  в  $\text{U}_3\text{O}_8$  согласно реакции (1). Аналогичное медленное уменьшение массы образца в области 773–1073 К наблюдали авторы работы [16], исследовавшие поведение смеси нитратов U и La в процессе нагревания. Присутствие  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  в смеси нитратов U и Ce, скорее всего, слабо влияет на высокотемпературный участок кривой ТГ, поскольку, согласно работе [17], полное разложение  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  до  $\text{CeO}_2$  происходит уже при 573 К. На основании литературных данных о разложении  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  с учетом сведений о поведении исследуемых смесей, полученных в ходе ТГ–ДТА анализа, для синтеза U–Ce имитаторов волоксированного ОЯТ нами была выбрана температура прокаливания, равная 1223 К.

Рентгенофазовый анализ полученных продуктов показал, что они представляют собой двухфазные системы (рис. 2). На порошковых дифрактограммах набор отражений от фазы первого типа был близок к набору для фазы  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$ , имеющей орторомбическую сингонию (фаза типа  $\text{M}_3\text{O}_8$ ). Фаза второго типа была представлена кубической сингонией, что аналогично структурам  $\text{UO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  (фаза типа  $\text{MO}_2$ ). Параметры ячейки наблюдаемых фаз, полученные исходя из положений отдельных отражений, приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, параметры ячейки фазы  $\text{M}_3\text{O}_8$  близки к значениям для  $\text{U}_3\text{O}_8$ , однако несколько отличны от них. Для  $\text{MO}_2$  параметры ячейки ближе к параметрам  $\text{CeO}_2$ , чем к  $\text{UO}_2$ .





**Рис. 2.** Порошковые дифрактограммы  $(U,Ce)O_x$ , синтезированных путем прокаливании смеси нитратов U и Ce при 1223 К в течение 10 ч. Штрих-дифрактограммы сравнения представлены для  $\alpha$ - $U_3O_8$  [18],  $UO_2$  [19] и  $CeO_2$  [20].

Фазовая диаграмма системы U–Ce–O неоднократно обсуждалась в литературе. Согласно работе [21], для оксидов  $Ce_yU_{1-y}O_x$  состава  $0.02 < y < 0.05$  в диапазоне температур 873–1273 К единственной наблюдаемой фазой является орторомбическая. При  $y = 0.10$  в интервале 873–1123 К единственной фазой является также орторомбическая, однако увеличение температуры до 1273 К приводит к появлению отражений фазы кубической сингонии. Для  $0.14 < y < 0.17$  в диапазоне 873–1273 К наблюдаются отражения как орторомбической, так и кубической фаз. Образующиеся при этом фазы плохо закристаллизованы, что делает невозможным расчет параметров их ячеек. В целом данные работы [21] не противоречат фазовому составу образцов, полученных нами, однако интересно отметить, что в опытах работы [21] система дольше остается однофазной по мере роста температуры и содержания Ce. Возможно, это связано как с разными

путями синтеза, использованными в работах, так и с некоторой ошибкой в брутто-составе, вызванной погрешностью рентгенофлуоресцентного анализа образцов. Авторами работы [22] показано, что при содержании Ce  $0.10 < y < 0.15$  при 1073 К наблюдается как орторомбическая, так и кубическая фаза. При этом авторы работы [22] утверждают, что фаза с кубической ячейкой представлена типом  $M_4O_9$  с параметром решетки  $a = 5.44 \text{ \AA}$ . В нашем случае достоверно различить типы  $MO_2$  и  $M_4O_9$  не представляется возможным в связи с низким качеством дифракционных данных. При этом параметр  $a$  для наших образцов несколько меньше и ближе к значению, характерному для  $CeO_2$ .

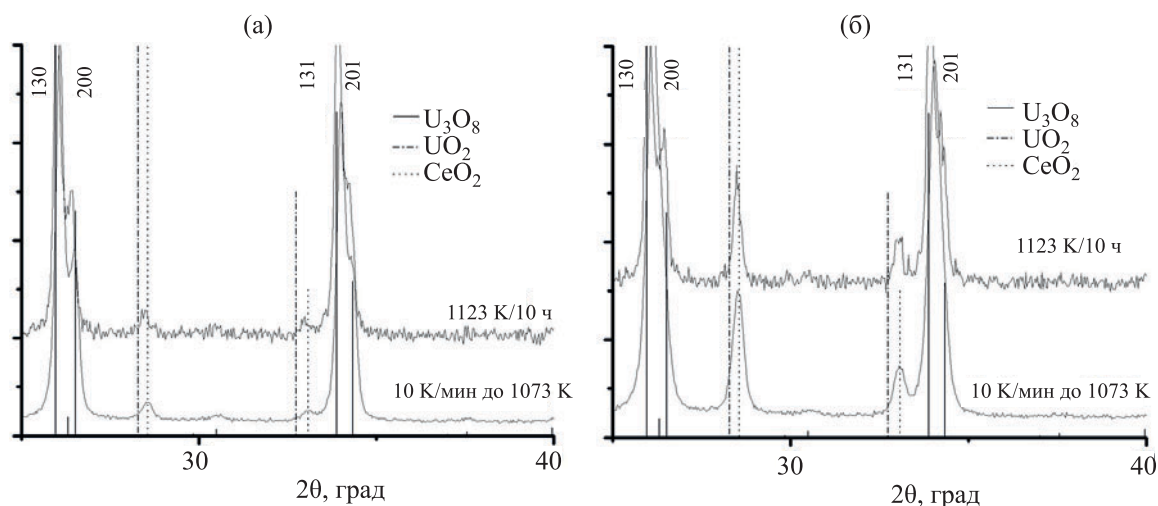
Таким образом, из полученных дифракционных данных сложно сделать однозначный вывод о природе синтезированных фаз. Вероятно, фаза типа  $M_3O_8$  является смешанным оксидом U–Ce, тогда как фаза  $MO_2$  (либо  $M_4O_9$ ) может быть как смешанным оксидом, так и индивидуальным  $CeO_2$ .

Представляло интерес выяснить, каким образом режим термообработки влияет на фазовый состав образцов. На рис. 3 представлены порошковые рентгенограммы продуктов прокаливании смеси нитратов U и Ce, взятых в различном соотношении, в зависимости от условий термообработки. Как видно из рис. 3, для  $Ce_{0.05}U_{0.95}O_x$  (образец с низким содержанием церия) парные рефлексы (130)–(200) и (131)–(231), принадлежащие фазе типа  $M_3O_8$ , разрешаются между собой как в случае нагрева при 1223 К, так и при нагреве до 1073 К. При этом для  $Ce_{0.16}U_{0.84}O_x$  отражения от продуктов реакции, полученных при нагреве нитратов до 1073 К, являются сильно уширенными и парные рефлексы перестают разрешаться. Более жесткая термическая обработка при 1223 К вновь приводит к структуре, близкой  $U_3O_8$ . Вероятнее всего, присутствие церия негативно влияет на стабилизацию

**Таблица 2.** Параметры элементарных ячеек  $(U,Ce)O_x$ , полученных путем прокаливании при 1223 К в течение 10 ч смеси нитратов U и Ce, взятых в различных соотношениях<sup>a</sup>

Фаза $M_3O_8$			Фаза $MO_2$	Литературные данные			
$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$	$b, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$	$a, \text{ \AA}$
6.74(3)	11.92(4)	4.14(7)	5.42(2)	6.717	11.968	4.148	5.467
	$Ce_{0.05}U_{0.95}O_x$				$U_3O_8$ [18]		$UO_2$ [19]
	$Ce_{0.08}U_{0.92}O_x$						$CeO_2$ [20]
6.73(5)	11.94(8)	4.15(4)	5.41(5)				5.4113
	$Ce_{0.14}U_{0.86}O_x$						
6.73(7)	11.94(8)	4.15(2)	5.41(6)				

<sup>a</sup> Значения параметров рассчитаны в предположении группы симметрии  $C2mm$  для  $M_3O_8$  и  $Fm\bar{3}m$  для  $MO_2$ .



**Рис. 3.** Порошковые дифрактограммы  $\text{Ce}_{0.05}\text{U}_{0.95}\text{O}_x$  (а) и  $\text{Ce}_{0.14}\text{U}_{0.86}\text{O}_x$  (б), синтезированных путем прокаливания смеси нитратов U и Ce как при 1223 K в течение 10 ч, так и при нагреве до 1073 K со скоростью 10 K/мин на воздухе. Штрих-дифрактограммы сравнения представлены для  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  [18],  $\text{UO}_2$  [19] и  $\text{CeO}_2$  [20].

орторомбической решетки фазы  $\text{M}_3\text{O}_8$ , приводя к стабилизации фазы типа  $\text{MO}_2$ .

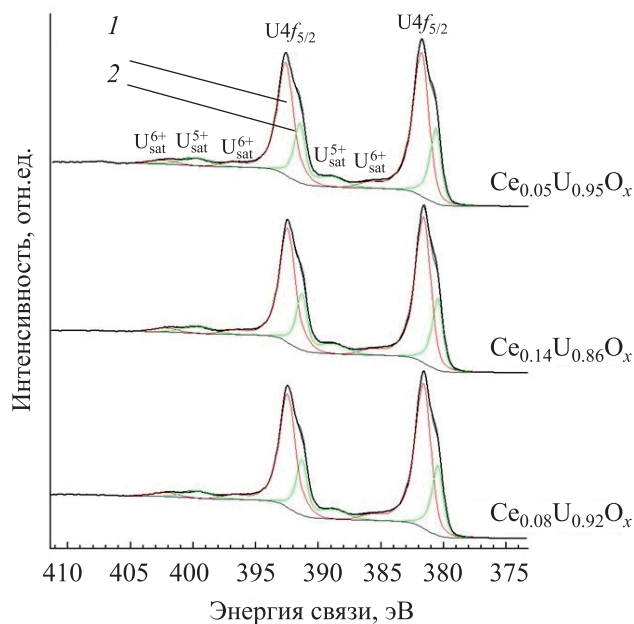
Известно, что U и Ce способны участвовать в окислительно-восстановительных реакциях при синтезе их смешанных соединений. В связи с этим представляло интерес выяснить валентные состояния U и Ce в синтезированных  $(\text{U,Ce})\text{O}_x$ . Для этого нами были получены РФЭС спектры 4f-электронов U и 3d-электронов Ce.

На рис. 4 приведен пример спектров 4f-электронов U и их деконволюция с учетом возможных валентных состояний. В случае U для разложения спектров использовали тот факт, что сателлиты при 4 и 10 эВ являются типичными для U(VI) в оксидах и других соединениях, а сателлит при 8 эВ указывает на присутствие U(V) [23].

Для определения соотношения Ce в степенях окисления 3+ и 4+ был использован тот факт, что линия, наблюдаемая при энергии связи около 917 эВ, присутствует только в спектре 3d-электронов Ce(IV) и не наблюдается в спектре Ce(III) [24, 25].

В табл. 3 приведены вклады различных степеней окисления U и Ce в синтезированных соединениях, полученные в результате разложения РФЭС спектров. Приведенные данные ясно указывают на присутствие различных степеней окисления U и Ce в образцах. При этом, если для U соотношение U(VI)/U(V) остается практически неизменным, то для Ce наблюдается скачкообразный рост доли Ce(IV) в случае  $y = 0.16$  в  $\text{Ce}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$ . Постоянное

соотношение U(VI)/U(V) по мере роста содержания Ce можно связать с ограниченной растворимостью Ce в структуре  $\text{M}_3\text{O}_8$ , оцененной авторами [21] величиной 12 ат%. Таким образом, по мере увеличения содержания Ce в смеси его избыточные количества над пределом растворимости могут образовывать собственную фазу, что косвенно подтверждается резким ростом доли Ce(IV) по



**Рис. 4.** РФЭС спектры 4f-электронов U в  $(\text{U,Ce})\text{O}_x$ . Разложение спектров на компоненты с разными валентными состояниями, включающими сателлиты, выполнено методом деконволюции. 1 –  $\text{U}^{6+}$ , 2 –  $\text{U}^{5+}$ .

**Таблица 3.** Доля атомов U и Ce в различных степенях окисления в  $(U,Ce)O_x$  (по данным РФЭС)

Образец	U		Ce	
	U <sup>5+</sup>	U <sup>6+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup>
Ce <sub>0.16</sub> U <sub>0.84</sub> O <sub>x</sub>	29	71	24	76
Ce <sub>0.08</sub> U <sub>0.92</sub> O <sub>x</sub>	29	71	43	57
Ce <sub>0.05</sub> U <sub>0.95</sub> O <sub>x</sub>	31	69	40	60

мере роста его общего содержания. Сделанное нами предположение об образовании собственной фазы Ce также подтверждается данными РФА, согласно которым фаза типа MO<sub>2</sub> в синтезированных образцах близка по параметру решетки к CeO<sub>2</sub>. Соотношение U(VI)/U(V) = 2 : 1, полученное нами экспериментально, не позволяет точно установить природу фаз, в которых эти степени окисления U реализуются. Для U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> однозначного распределения степеней окисления U в настоящее время не установлено. Ранее на основании РФЭС измерений U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> авторами работы [26] предлагалось

соотношение U(VI)/U(IV) = 1 : 2, U(V) при этом отсутствовал. XANES измерения, проведенные в последнее время [27], напротив, подтверждают соотношение U(VI)/U(V) = 1 : 2. В синтезированных нами образцах для урана вероятнее всего реализуются степени окисления 5+ и 6+. Однако, если предположить, что основной фазой урана является U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, то соотношение U(VI)/U(V) в этом случае не будет совпадать с данными работы [27]. Этот факт можно связать с возможным окислением U(V) до U(VI) и одновременным восстановлением Ce(IV) до Ce(III), растворенным в решетке M<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. В целом следует заметить, что данные РФЭС спектроскопии требуют осторожной интерпретации ввиду того, что данный метод анализа позволяет получать информацию лишь с поверхности, но не со всего объема образца.

Данные по газофазной конверсии синтезированных образцов  $(U,Ce)O_x$  в атмосфере HNO<sub>3</sub> (пар)–воздух представлены в табл. 4.

**Таблица 4.** Данные по газофазной конверсии  $(U,Ce)O_x$  в атмосфере HNO<sub>3</sub> (пар)–воздух

Номер опыта	Навеска, г		$\Delta m$		Время выдержки, ч / T, К	Растворимость в воде				% конверсии (оценка)	
	исходная $(U,Ce)O_x$	после выдержки	г	%		навеска, г	U, ммоль	Ce, ммоль	нерастворившийся остаток, г	U	Ce
<b>Ce<sub>0.05</sub>U<sub>0.95</sub>O<sub>x</sub></b>											
1	0.30	0.49	0.19	~63	5/343	0.36	0.73	0.04	–	~100	~100
2	0.29	0.50	0.21	~72	10/343	0.50	0.99	0.06	–	~100	~100
3	0.30	0.68	0.38	~127	5/383	0.68	1.02	0.06	–	~100	~100
4	0.52	1.00	0.48	~92	5/403	1.00	1.74	0.11	–	~100	~100
5	0.31	0.47	0.16	~52	5/423	0.47	0.92	0.06	–	~100	~100
<b>Ce<sub>0.08</sub>U<sub>0.92</sub>O<sub>x</sub></b>											
6	0.31	0.43	0.12	~39	5/343	0.36	0.77	0.02	0.06	~100	–
7	0.30	0.50	0.20	~67	10/343	0.50	0.94	0.08	–	~100	~100
8	0.32	0.69	0.37	~116	5/383	0.69	1.13	0.10	–	~100	~100
9	0.40	0.71	0.31	~78	5/403	0.71	1.44	0.17	–	~100	~100
10	0.31	0.48	0.17	~55	5/423	0.48	1.06	0.08	–	~100	~100
<b>Ce<sub>0.16</sub>U<sub>0.84</sub>O<sub>x</sub></b>											
11	0.30	0.45	0.15	~50	5/343	0.35	0.72	0.03	0.05	~100	–
12	0.32	0.53	0.21	~66	10/343	0.53	0.79	0.11	0.02	~100	–
13	0.31	0.64	0.33	~106	5/383	0.64	1.10	0.16	–	~100	~100
14	0.42	0.80	0.38	~90	5/403	0.61	1.03	0.21	–	~100	~100
16	0.30	0.47	0.17	~57	5/423	0.47	1.06	0.13	–	~100	~100

Продукты конверсии  $\text{Ce}_{0.05}\text{U}_{0.95}\text{O}_x$  представляли собой желто-оранжевые плавы без включений. При контакте плавов с водой образовывался желтый раствор без осадков.

Для  $\text{Ce}_{0.08}\text{U}_{0.92}\text{O}_x$  и  $\text{Ce}_{0.16}\text{U}_{0.84}\text{O}_x$  образовывались плавы желто-оранжевого цвета с темными включениями. При последующей обработке плавов водой образовывались растворы желтого цвета и осадки коричневого цвета. Рентгенфазовый анализ образующихся осадков показал, что они представляют собой чистый  $\text{CeO}_2$ .

К сожалению, отсутствие данных о содержании кислорода в синтезированных оксидных системах не позволило получить точные сведения о степени конверсии Ce в водорастворимые соединения. В случае же U можно утверждать о его количественном переходе в фазу раствора в связи с тем, что урана в образующихся осадках не обнаружено.

Исключение составляют эксперименты при 343 К, в которых наблюдалась неполная конверсия исходных смешанных оксидов  $\text{Ce}_{0.08}\text{U}_{0.92}\text{O}_x$  и  $\text{Ce}_{0.16}\text{U}_{0.84}\text{O}_x$  (опыты 6, 11 и 12 табл. 4). В данных экспериментах при контакте продуктов конверсии с водой оставался нерастворимый осадок. Отсутствие данных о содержании кислорода в исходных соединениях не позволило провести точную оценку степени конверсии U и Ce в нитрующей атмосфере.

Для выяснения механизма конверсии исследуемых оксидных систем представляло интерес изучить эволюцию валентных форм U и Ce в результате нитрования. Для этого нами были получены РФЭС спектры образцов после конверсии, проведенной в атмосфере  $\text{HNO}_3$  (пар)–воздух при 403 К в течение 5 ч. Результаты анализа вкладов различных степеней окисления U и Ce в РФЭС спектрах приведены в табл. 5.

В исследованных продуктах конверсии 40–60% атомов Ce находится в состоянии окисления 3+, что указывает на восстановление Ce(IV) до Ce(III), несмотря на то, что газовая среда, состоящая из паров  $\text{HNO}_3$  и продуктов ее диссоциации, является сильным окислителем в условиях эксперимента. В данном случае движущей силой восстановления Ce может быть следующая последовательность превращений (в целях упрощения химической формой Ce(IV) можно считать  $\text{CeO}_2$ ):



**Таблица 5.** Доля атомов U и Ce в различных степенях окисления в продуктах конверсии  $(\text{U,Ce})\text{O}_x$  в атмосфере  $\text{HNO}_3$  (пар)–воздух при 403 К в течение 5 ч

Образец	U		Ce	
	U <sup>5+</sup>	U <sup>6+</sup>	Ce <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup>
$\text{Ce}_{0.16}\text{U}_{0.84}\text{O}_x + \text{HNO}_3$	15	85	43	57
$\text{Ce}_{0.08}\text{U}_{0.92}\text{O}_x + \text{HNO}_3$	16	84	57	43
$\text{Ce}_{0.05}\text{U}_{0.95}\text{O}_x + \text{HNO}_3$	15	85	50	50

Соединение  $\text{Ce}(\text{OH})(\text{NO}_3)_3$  является сильным окислителем и в водных средах крайне неустойчиво.

**Газовая конверсия  $(\text{U,Nd})\text{O}_x$ .** Для определения оптимальной температуры прокаливания исходных смесей нитратов U и Nd нами предварительно методом ТГ–ДТА было изучено поведение смесей при нагревании. На рис. 5 приведены данные термогравиметрического анализа, полученные для смесей нитратов U и Nd различного состава.

В интервале 298–573 К наблюдается интенсивное уменьшение массы образцов, связанное в основном с отщеплением молекул кристаллизационной воды и разложением нитрат-ионов. При этом разложение смеси нитратов происходит ступенчато и сопровождается несколькими эндотермическими эффектами. В интервале 573–773 К для образца (а) существенного уменьшения массы не наблюдается, в то время как для образца (б) с большим содержанием Nd присутствует заметное уменьшение массы. Вероятно, это связано с началом разложения оксонитрата неодима, образующегося при разложении  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  [28]. В интервале 773–1073 К для обоих образцов наблюдается дальнейшее уменьшение массы, что может быть вызвано разложением остаточных количеств  $\text{NdO}(\text{NO}_3)$  до  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ . По результатам ТГ–ДТА для синтеза U–Nd имитаторов волоксирированного ОЯТ нами была выбрана температура 1223 К.

На рис. 6 представлены порошковые дифрактограммы образцов  $(\text{U,Nd})\text{O}_x$ , образующихся в результате прокаливания смеси нитратов. Для  $\text{Nd}_{0.04}\text{U}_{0.96}\text{O}_x$  и  $\text{Nd}_{0.07}\text{U}_{0.93}\text{O}_x$  наблюдаемые на дифрактограммах отражения сильно уширены, однако их положения в целом близки к положениям отражений, характерных для  $\text{U}_3\text{O}_8$ . Каких-либо других фаз, включая  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ , на дифрактограммах не наблюдается. К сожалению, уширение рефлексов структуры типа  $\text{M}_3\text{O}_8$  в данных образцах не позволяет провести индицирование с приемлемой точностью. На дифрактограмме  $\text{Nd}_{0.16}\text{U}_{0.84}\text{O}_x$  появляются дополнительные отражения со значениями



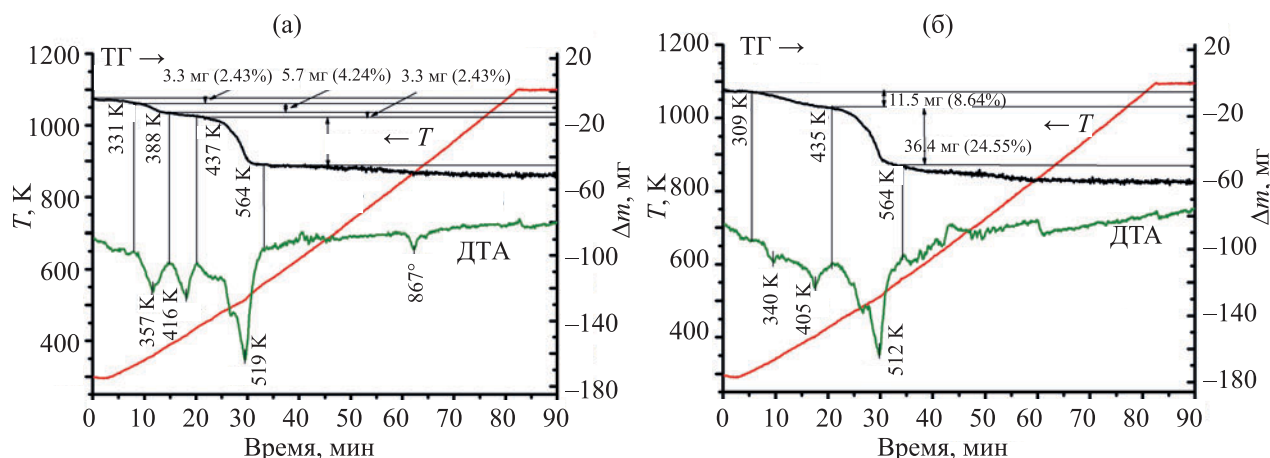


Рис. 5. Данные термогравиметрического анализа смеси нитратов  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  состава 0.95 : 0.05 (а) и 8 : 2 (б). Скорость нагрева образцов 10 К/мин, атмосфера – воздух.

$2\theta$ , близкими к  $\text{UO}_2$  [19]. При этом отражения фазы  $\text{M}_3\text{O}_8$  становятся хорошо разрешимыми. В результате индирования отражений  $\text{Nd}_{0.16}\text{U}_{0.84}\text{O}_x$  были вычислены следующие параметры элементарных ячеек:  $\text{M}_3\text{O}_8$ :  $a = 6.72(0)$ ,  $b = 12.05(7)$ ,  $c = 4.19(0)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , пространственная группа  $C2mm$ ;  $\text{MO}_2$ :  $a = b = c = 5.41(6)$  Å,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ .

Вычисленные параметры близки к аналогичным параметрам для  $\text{U}_3\text{O}_8$  и  $\text{UO}_2$  (табл. 2).

Следует отметить, что полученные нами данные отличаются от результатов, представленных в литературе для системы U–Nd–O. Авторами работы [29] указывается, что при содержании неодиима 0–30 ат% при 1373 К в воздушной атмосфере в тройной системе наблюдаются две фазы –  $\text{U}_3\text{O}_8$

и твердый раствор  $(\text{U,Nd})\text{O}_{2+x}$  кубической сингонии. В наших экспериментах система становится двухфазной лишь по достижении брутто-состава  $\text{Nd}_{0.16}\text{U}_{0.84}\text{O}_x$ . При этом следует заметить, что фазовый состав в случае  $\text{Nd}_{0.04}\text{U}_{0.96}\text{O}_x$  и  $\text{Nd}_{0.07}\text{U}_{0.93}\text{O}_x$  представлен фазой  $\text{M}_3\text{O}_8$  с сильно уширенными отражениями. Это уширение можно связать с искажением структуры, вызванным образованием твердых растворов вида  $(\text{U,Nd})_3\text{O}_8$ .

В работе [16] авторы изучали поведение бинарной смеси нитратов U и La при нагревании на воздухе до 1073 К. При этом было установлено, что термическая обработка смеси, содержащей 20 мол%  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , приводит к образованию двухфазной системы, содержащей  $\text{U}_3\text{O}_8$  и твердый раствор  $(\text{U,Ln})\text{O}_{2+x}$  кубической сингонии.

Одним из механизмов сохранения электронейтральности в смешанных оксидах U и Ln является окисление атомов урана. В связи с этим представляло интерес проанализировать вклады различных степеней окисления U по данным РФЭС спектров.

В табл. 6 приведены вклады различных степеней окисления U в синтезированных соединениях, полученные в результате разложения РФЭС спектров. Приведенные данные ясно указывают на присутствие различных степеней окисления U в образцах. В отличие от образцов с Ce соотношение  $\text{U(VI)/U(V)}$  меняется в зависимости от доли Nd и проходит через максимум при  $y = 0.07$  в  $\text{Nd}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_x$ . К сожалению, соотношения  $\text{U(VI)/U(V)}$ , полученные нами экспериментально, не позволяют точно установить природу фаз, в которых реализуются эти степени окисления U. Необходимо отметить,

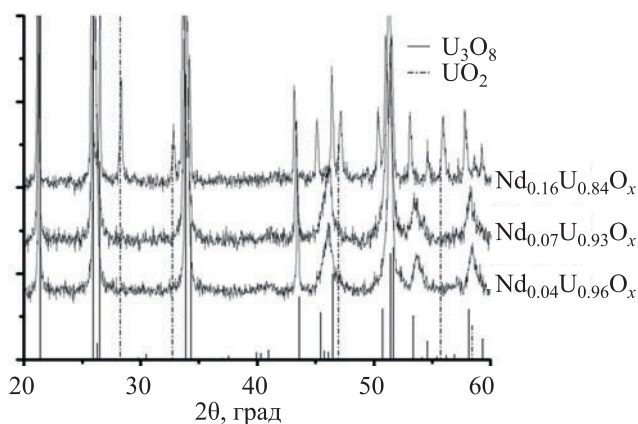


Рис. 6. Порошковые дифрактограммы  $(\text{U,Nd})\text{O}_x$ , синтезированных путем прокалывания смеси нитратов U и Nd при 1223 К в течение 10 ч. Штрих-дифрактограммы сравнения представлены для  $\alpha\text{-U}_3\text{O}_8$  [18] и  $\text{UO}_2$  [19].



что в исследованных образцах степени окисления 4+ для U не наблюдается, что позволяет сделать предположение о том, что достижение электро-нейтральности в фазе (U,Nd)O<sub>2+x</sub> кубической сингонии происходит за счет окисления атомов урана.

Газофазную конверсию синтезированных образцов (U,Nd)O<sub>x</sub> проводили в атмосфере HNO<sub>3</sub> (пар)–воздух в интервале температур 343–423 К и времени экспозиции 5–10 ч. Результаты, полученные в ходе проведения экспериментов, представлены в табл. 7.

Продукты конверсии оксидных систем (U,Nd)O<sub>x</sub> представляли собой желтые плавы без включений. Полученные плавы при контакте с водой полностью растворялись с образованием растворов зеленого цвета. В большинстве экспериментов образования осадка не наблюдалось, и степень конверсии U и Nd в водорастворимые соединения составляла 100%. Исключение составили эксперименты при температуре среды, равной 343 К. В данных системах наблюдалась неполная конверсия исходных (U,Nd)O<sub>x</sub> (опыты 1, 10, табл. 7). Отсутствие данных о содержании кисло-

**Таблица 6.** Доля атомов U в различных степенях окисления в (U,Nd)O<sub>x</sub> (по данным РФЭС)

Образец	U	
	U <sup>5+</sup>	U <sup>6+</sup>
Nd <sub>0,04</sub> U <sub>0,96</sub> O <sub>x</sub>	33	67
Nd <sub>0,07</sub> U <sub>0,93</sub> O <sub>x</sub>	28	72
Nd <sub>0,16</sub> U <sub>0,84</sub> O <sub>x</sub>	39	61

рода в фазе (U,Nd)O<sub>x</sub> не позволило провести точную оценку степени конверсии U и Nd в нитрующей атмосфере.

**Конверсия Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu).** При волоксации ОЯТ лантаниды могут образовывать не только смешанные оксидные фазы с U, но и индивидуальные фазы Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В связи с этим представляло интерес исследовать газофазную конверсию ряда Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в нитрующей среде.

Конверсия Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) в нитрующей атмосфере с образованием водорастворимых соединений может быть представлена следующими уравнениями:

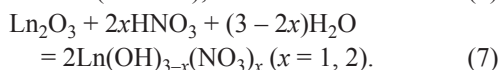
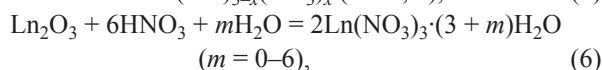
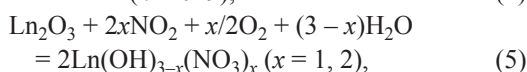
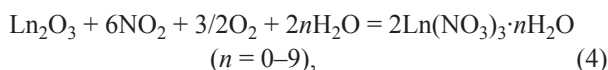
**Таблица 7.** Данные по газофазной конверсии (U,Nd)O<sub>x</sub> в атмосфере HNO<sub>3</sub> (пар)–воздух

Номер опыта	Навеска, г		Δm		Время выдержки, ч/Т, К	Растворимость в воде				% конверсии (оценка)		
	исходная (U,Nd)O <sub>x</sub>	после выдержки	г	%		навеска, г	U, ммоль	Nd, ммоль	нерастворившийся остаток, г	U	Nd	
Nd <sub>0,04</sub> U <sub>0,96</sub> O <sub>x</sub>												
1	0.34	0.50	0.16	~47	5/343	0.45	0.83	0.05	0.05	–	–	
2	0.34	0.68	0.34	~100	5/383	0.68	1.09	0.07	–	~100	~100	
3	0.36	0.62	0.26	~72	5/403	0.62	1.10	0.07	–	~100	~100	
4	0.33	0.50	0.17	~52	5/423	0.41	0.85	0.05	–	~100	~100	
Nd <sub>0,07</sub> U <sub>0,93</sub> O <sub>x</sub>												
5	0.30	0.49	0.19	~63	5/343	0.49	0.74	0.08	–	~100	~100	
6	0.29	0.67	0.38	~131	10/343	0.67	0.88	0.09	–	~100	~100	
7	0.29	0.70	0.41	~141	5/383	0.70	0.91	0.10	–	~100	~100	
8	0.24	0.38	0.14	~58	5/403	0.29	0.73	0.08	–	~100	~100	
9	0.30	0.47	0.17	~57	5/423	0.42	0.82	0.09	–	~100	~100	
Nd <sub>0,16</sub> U <sub>0,84</sub> O <sub>x</sub>												
10	0.30	0.45	0.15	~50	5/343	0.38	0.54	0.16	0.05	–	–	
11	0.31	0.68	0.37	~119	5/383	0.68	0.88	0.25	–	~100	~100	
12	0.35	0.66	0.31	~89	5/403	0.66	1.02	0.29	–	~100	~100	
13	0.31	0.50	0.19	~61	5/423	0.46	0.75	0.21	–	~100	~100	

**Таблица 8.** Данные по групповому нитрированию  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в атмосфере  $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O}$  (пар)–воздух при 298 К в течение 6 сут при отношении  $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$  в системе, равном 1 : 1.1

Номер опыта	Ln	Навеска			$\Delta m$		Растворимость в воде				% конверсии от исходного
		исходная		после выдержки, г	г	%	навеска, г	$\text{Ln}^{3+}$ в растворе, ммоль	нерастворившийся остаток		
		$\text{Ln}_2\text{O}_3$ , г	$\text{Ln}^{3+}$ , ммоль						г	$\text{Ln}^{3+}$ , ммоль <sup>a</sup>	
1	Ce	1.0	6.10	1.68	0.68	~68.0	0.62	0.54	0.28	1.71	~24.0
2	Pr	1.0	6.06	1.14	0.14	~14.0	0.73	0.23	0.60	3.64	~5.9
3	Nd	1.0	5.96	1.60	0.60	~60.0	0.44	0.45	0.20	1.19	~27.5
4	Sm	1.0	5.74	1.33	0.33	~33.0	0.33	0.50	0.16	0.92	~35.1
5	Eu	1.0	6.00	1.39	0.39	~39.0	0.40	0.14	0.28	1.59	~8.1
6	Dy	1.0	5.36	1.46	0.46	~46.0	0.70	0.80	0.33	1.77	~31.1
7	Ho	1.0	5.30	1.51	0.51	~51.0	0.69	0.67	0.33	1.75	~27.7
8	Er	1.0	5.24	1.34	0.34	~34.0	0.50	0.38	0.30	1.57	~19.4
9	Tm	1.0	5.18	1.82	0.82	~82.0	0.31	0.21	0.13	0.67	~23.8
10	Lu	1.0	5.02	1.24	0.24	~24.0	0.49	0.23	0.35	1.76	~11.6

<sup>a</sup> При условии, что нерастворившийся осадок является  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .



Согласно реакциям (4)–(7), конверсия в нитрующей атмосфере должна приводить к изменению массы образцов. При этом, как следует из реакций (4) и (6), для полного нитрирования  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  необходимо, чтобы молярное отношение  $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$  (или  $\text{HNO}_3$ ) составляло 1 : 6 и выше.

В табл. 8 приведены данные эксперимента группового нитрования  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в атмосфере  $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O}$  (пары)–воздух при 298 К в течение 6 сут. Как видно из табл. 8, во всех экспериментах наблюдалось увеличение массы, что говорит об изменении химического состава образцов. В то же время во всех случаях не наблюдалось полной степени конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Это связано с тем фактом, что в данном опыте суммарное исходное количество Ln составляло ~56 мМ, а исходное количество  $\text{NO}_2$  в системе равнялось ~62 мМ, т.е. отношение  $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$  в системе составляло 1 : 1.1. Низкое содержание  $\text{NO}_2$  в газовой фазе не позволило провести полное нитрование исследованных  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ . Степень конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в нитратные соединения, растворимые в воде, изменялась от ~6% для Pr до ~35% для Sm.

Учитывая полученные результаты по газофазной конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ , мы провели аналогичные эксперименты, но в условиях, когда отношение  $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$  в системе превышает 1 : 10. В соответствии с уравнением (4) высокое содержание  $\text{NO}_2$  в газовой фазе должно обеспечить полное нитрование  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

В первом эксперименте изучали конверсию 1.0 г  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  в атмосфере  $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O}$  (пары)–воздух при 298 К в течение 6 сут при отношении  $\text{Nd}^{3+} : \text{NO}_2$  в системе, равном 1 : 10. Во втором эксперименте в аналогичных условиях исследовали групповое нитрование 5 образцов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (1.0 г) (Ln = Pr, Nd, Eu, Er, Lu). Данные лантаниды имели наименьшую степень конверсии в условиях группового нитрования 10 образцов  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (табл. 8).

В табл. 9 приведены данные по нитрованию  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в атмосфере  $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O}$  (пар)–воздух при 298 К в течение 6 сут при отношении  $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$  в системе, равном 1 : 10.

Как видно из табл. 9, во всех случаях, за исключением  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , степень конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в водорастворимые формы превышает 90%. Полученные данные подтверждают тот факт, что для полной конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в водорастворимые соединения необходимо, чтобы отношение  $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$  в системе превышало 1 : 10.

Следует отметить, что в отличие от других исследованных лантанидов осадок продуктов конверсии  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  был сильно влажным. Нагрев данного осадка при 333 К приводил к его дальнейшему расплыванию. Именно образование на поверхно-

**Таблица 9.** Данные по газофазной конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в атмосфере  $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O}$  (пар)–воздух при 298 К в течение 6 сут при отношении  $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$  в системе, равном 1 : 10

Номер опыта	Ln	Навеска			$\Delta m$		Растворимость в воде				% конверсии от исходного
		исходная		после выдержки, г	г	%	навеска, г	$\text{Ln}^{3+}$ в растворе, ммоль	нерастворившийся остаток		
		$\text{Ln}_2\text{O}_3$ , г	$\text{Ln}^{3+}$ , ммоль						г	$\text{Ln}^{3+}$ , ммоль <sup>a</sup>	
Нитрование $\text{Nd}_2\text{O}_3$											
1	Nd	1.0	5.96	2.19	1.19	~119.0	2.19	5.88	0.013	0.08	~98.7
Групповое нитрование $\text{Ln}_2\text{O}_3$											
2	Pr	1.0	6.06	2.44	1.44	~144.0	1.45	3.59	0.002	0.01	~99.7
3	Nd	1.0	5.96	2.17	1.17	~117.0	1.17	2.97	0.040	0.24	~92.4
4	Eu	1.0	5.68	2.07	1.07	~107.0	1.07	2.73	0.037	0.21	~93.0
5	Er	1.0	5.24	2.32	1.32	~132.0	1.32	2.98	0.002	0.01	>99.9
6	Lu	1.0	5.02	1.93	0.93	~93.0	1.93	3.38	0.33	1.66	~67.3

<sup>a</sup> При условии, что нерастворившийся осадок является  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

**Таблица 10.** Данные по газофазной конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln – La, Eu) в атмосфере  $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O}$ (пар)–воздух

Номер опыта	Ln	Навеска			$\Delta m$		Растворимость в воде				% конверсии Ln от исходного
		исходная		после выдержки, г	г	%	навеска, г	$\text{Ln}^{3+}$ в растворе, ммоль	нерастворившийся остаток		
		$\text{Ln}_2\text{O}_3$ , г	$\text{Ln}^{3+}$ , ммоль						г	Ln, ммоль <sup>a</sup>	
$\text{La}_2\text{O}_3$											
1	1.970	12.094	4.040	2.070	~51.2	5/343	4.040	8.35	0.610	3.744	~69.0
2	1.240	7.612	2.720	1.480	~54.4	10/343	2.720	7.49	0.020	0.122	~98.4
3	1.160	7.12	2.990	1.830	~61.2	5/383	2.990	7.12	–	–	~100
4	1.500	9.208	4.190	2.690	~64.2	10/383	4.190	9.208	–	–	~100
5	1.730	10.62	4.420	2.690	~60.9	5/403	4.420	10.62	–	–	~100
6	1.220	7.49	1.780	0.560	~45.9	10/403	1.780	7.49	–	–	~100
7	1.000	6.138	2.060	1.060	~51.5	5/423	2.060	6.138	–	–	~100
8	1.620	9.944	3.470	3.250	~93.7	10/423	3.470	9.944	–	–	~100
$\text{Eu}_2\text{O}_3$											
9	0.550	3.126	0.890	0.340	~61.8	5/343	0.890	1.706	0.250	1.42	~54.6
10	0.300	1.704	0.381	0.081	~27.0	10/343	0.381	1.42	0.050	0.284	~83.3
11	1.440	8.182	3.310	1.870	~130	5/383	3.310	8.182	–	–	~100
12	1.880	10.682	5.200	3.320	~177	10/383	5.200	10.682	–	–	~100
13	0.810	4.602	1.820	1.010	~125	5/403	1.820	4.602	–	–	~100
14	1.880	10.682	3.950	2.070	~110	10/403	3.950	10.682	–	–	~100
15	1.130	6.42	2.310	1.180	~104	5/423	2.310	6.42	–	–	~100
16	1.820	10.34	3.640	1.820	~110	10/423	3.640	10.34	–	–	~100

<sup>a</sup> При условии, что нерастворившийся осадок является  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

сти оксида пленки из сильно гидратированных нитратов и гидросинитратов не позволяет провести полную конверсию  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ .

Для ускорения процесса конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в водорастворимые формы были проведены аналогичные эксперименты при повышенной температуре.

В табл. 10 приведены данные по конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln = La, Eu) в атмосфере  $\text{NO}_x\text{-H}_2\text{O}$ (пары)–воздух при 343–423 К при отношении  $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$  в системе, равном 1 : 10. Как видно из табл. 10, увеличение температуры системы позволяет значительно сократить время конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в водора-

**Таблица 11.** Данные по газофазной конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$ ) в атмосфере  $\text{HNO}_3$  (пар)–воздух

Номер опыта	Ln	Навеска			$\Delta m$		Растворимость в воде				% конверсии Ln от исходного
		исходная		после выдержки, г	г	%	навеска, г	$\text{Ln}^{3+}$ в растворе, ммоль	нерастворившийся остаток		
		$\text{Ln}_2\text{O}_3$ , г	$\text{Ln}^{3+}$ , ммоль						г	Ln, ммоль <sup>a</sup>	
$\text{La}_2\text{O}_3$											
1	1.230	7.55	1.840	0.610	~33.2	5 / 343	1.840	1.718	0.950	5.832	~22.8
2	1.080	6.63	2.080	1.000	~48.1	10 / 343	2.080	3.56	0.500	3.07	~53.7
3	0.870	5.34	2.450	1.580	~64.5	5 / 383	2.450	5.34	–	–	~100
4	1.620	9.944	4.870	3.250	~66.7	10 / 383	4.870	9.944	–	–	~100
5	3.180	19.522	7.410	4.230	~57.1	5 / 403	7.410	19.522	–	–	~100
6	1.350	8.288	2.270	0.92	~68.0	10 / 403	2.270	8.288	–	–	~100
7	1.170	7.182	2.720	1.550	~57.0	5 / 423	2.720	7.182	–	–	~100
8	2.360	13.378	4.360	2.170	~49.8	10 / 423	4.360	13.378	–	–	~100
$\text{Eu}_2\text{O}_3$											
9	1.450	8.238	1.940	0.490	~33.8	5 / 343	1.940	3.01	0.920	5.228	~36.5
10	1.430	8.126	2.440	1.010	~70.6	10 / 343	2.440	5.342	0.490	2.784	~65.7
11	1.020	5.796	2.450	1.430	~140	5 / 383	2.450	5.796	–	–	~100
12	1.540	8.75	4.710	3.170	~206	10 / 383	4.710	8.75	–	–	~100
13	1.100	6.25	3.090	1.990	~181	5 / 403	3.090	6.25	–	–	~100
14	1.290	7.33	2.560	1.270	~98.4	10 / 403	2.560	7.33	–	–	~100
15	1.040	5.91	2.070	1.030	~99	5 / 423	2.070	5.91	–	–	~100
16	2.160	12.272	4.550	2.390	~111	10 / 423	4.550	12.272	–	–	~100

<sup>a</sup> При условии, что нерастворившийся осадок является  $\text{Ln}_2\text{O}_3$ .

створимые соединения. Так, 100%-ная конверсия  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в водорастворимые соединения достигается при нитровании образцов в течение 5 ч при 383–423 К (опыты 3, 5, 7, 11, 13 и 15 табл. 10). Нитрование  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  при 343 К в течение 10 ч позволяет достичь степень конверсии ~98.4 и ~83.3% для  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , соответственно.

В табл. 11 приведены данные по конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Eu}$ ) в атмосфере  $\text{HNO}_3$  (пар)–воздух при 343–423 К при отношении  $\text{Ln}^{3+} : \text{NO}_2$  в системе, равном 1 : 10. Как видно из табл. 11, увеличение температуры системы позволяет значительно сократить время конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в водорастворимые соединения. Так, 100%-ная конверсия  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в водорастворимые соединения, как и в атмосфере  $\text{NO}_x$ – $\text{H}_2\text{O}$  (пары)–воздух, достигается при нитровании образцов в течение 5 ч при 383–423 К (опыты 3, 5, 7, 11, 13 и 15 табл. 11). Нитрование  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  при 343 К в течение 10 ч позволяет достичь степень конверсии ~53.7 и ~65.7% для  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  соответственно.

Различие в значениях степени конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  при 343 К в атмосферах  $\text{NO}_x$ – $\text{H}_2\text{O}$  (пары)–воздух

и  $\text{HNO}_3$  (пар)–воздух связано, по-видимому, с различными механизмами нитрования. Если в атмосфере  $\text{NO}_x$ – $\text{H}_2\text{O}$  (пары)–воздух нитрование начинается в первый момент за счет взаимодействия  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  с  $\text{NO}_x$ -газами, то в атмосфере  $\text{HNO}_3$  (пар)–воздух первой стадией является адсорбция паров  $\text{HNO}_3$  на поверхности частиц  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  с последующей конверсией оксида в нитрат или гидроксинитрат. При высоких температурах это различие исчезает, особенно при температурах выше 403 К, когда происходит термическая диссоциация  $\text{HNO}_3$  с образованием  $\text{NO}_x$ -газов.

Таким образом, выдержка  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}$ ) в атмосферах  $\text{HNO}_3$  (пар)–воздух и  $\text{NO}_x$ – $\text{H}_2\text{O}$  (пар)–воздух при 383–423 К в течение 5–10 ч приводит к полной конверсии  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  в водорастворимые соединения, за исключением  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ . Выдержка  $(\text{U}, \text{Nd})\text{O}_x$ , как и  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}$ ), в атмосфере  $\text{HNO}_3$  (пар)–воздух при 383–423 К в течение 5–10 ч позволяет полностью переводить их в водорастворимые соединения. Аналогичное поведение в тех же условиях можно ожидать от



Am при газофазной конверсии ОЯТ. Конверсия смешанных оксидов  $(U,Ce)O_x$  в аналогичных условиях позволяет полностью перевести U в водорастворимые соединения, при этом часть Ce остается в фазе осадка  $CeO_2$ . С учетом различия в окислительно-восстановительных и химических свойствах Ce и Pu можно сделать вывод о том, что полученные данные о поведении Ce в процессах газофазной конверсии не могут быть использованы для анализа поведения Pu в изучаемом процессе.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-01208.

Часть измерений была выполнена с использованием оборудования НИЦКП при химическом факультете МГУ им. М. В. Ломоносова.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Шудегова О.В., Павлюкевич Е.Ю., Богданов А.И., Зверев Д.В. // *Вопр. атом. науки и техники*. 2016. № 4(87). С. 81.
2. Волк В.И., Двоеглазов К.Н., Бычков С.И., Алексеенко С.Н., Панов О.Ю., Лобачев Е.А. // 7-я Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2012»: Тез. докл. Димитровград, 2012. С. 116.
3. Collins E.D., Delcul G.D., Hunt R.D., Johnson J.A., Spencer B.B. Patent US 8574523. 2013.
4. Johnson J.A. PhD Diss. Univ. of Tennessee, 2013.
5. Volk V.I., Veselov S.N., Dvoeglazov K.N., Arseenkov L.V., Gavrilov P.M., Smirnov S.I., Alekseenko V.N. // *Atom. Energy*. 2016. Vol. 119, N 5. P. 339.
6. Металлиди М.М., Шаповалов С.В., Исмаилов Р.В., Скриплёв М.И., Безносок В.И., Федоров Ю.С. // *Радиохимия*. 2015. Т. 57, № 1. С. 86.
7. Kulyukhin S.A., Shadrin A.Yu., Voskresenskaya Yu.A., Bessonov A.A., Ustinov O.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. Vol. 304, N 1. P. 425.
8. Кудинов А.С., Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Родионов С.А., Петров Ю.Ю., Мурзин А.А., Наумов А.А., Кормилицын М.В., Погляд С.С., Чистяков В.М. // 7-я Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2012»: Тез. докл. Димитровград, 2012. С. 143.
9. Кулюхин С.А., Гордеев А.В., Румер И.А., Кулемин В.В., Неволин Ю.М. // *Атом. энергия*. 2018. Т. 124, № 6. С. 344.
10. Кулюхин С.А., Неволин Ю.М., Мизина Л.В., Коновалова Н.А., Гордеев А.В. // *Радиохимия*. 2016. Т. 58, № 1. С. 15.
11. Кулюхин С.А., Неволин Ю.М., Коновалова Н.А., Мизина Л.В., Гордеев А.В. // *Радиохимия*. 2016. Т. 58, № 2. С. 117.
12. Кулюхин С.А., Коновалова Н.А., Неволин Ю.М., Гордеев А.В. // *Радиохимия*. 2016. Т. 58, № 6. С. 512.
13. Кулюхин С.А., Неволин Ю.М., Гордеев А.В. // *Радиохимия*. 2017. Т. 59, № 3. С. 216.
14. Кулюхин С.А., Неволин Ю.М., Коновалова Н.А., Мизина Л.В., Гордеев А.В., Бессонов А.А., Шадрин А.Ю., Двоеглазов К.Н. // 8-я Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2015»: Тез. докл. Железногорск, 2015. С. 61.
15. Dash S., Kamruddin M., Bera S., Ajikummar P.K., Tyagi A.K., Narasimhan S.N., Raj B. // *J. Nucl. Mater.* 1999. Vol. 264, N 3. P. 271.
16. Kalekar B., Raje N., Reddy A.V.R. // *J. Nucl. Mater.* 2017. Vol. 484. P. 16.
17. Strydom C.A., Van Vuuren C.P.J. // *J. Therm. Anal.* 1987. Vol. 32, N 1. P. 157.
18. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-074-2101,  $\alpha$ - $U_3O_8$ .
19. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 03-065-0285,  $UO_2$ .
20. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 00-034-0394,  $CeO_2$ .
21. Nawada H.P., Sriramamurti P., Govindan Kutty K.V., Rajagopalan S., Yadav R.B., Vasudeva Rao P.R., Mathews C.K. // *J. Nucl. Mater.* 1986. Vol. 139, N 1. P. 19.
22. Markin T.L., Street R.S., Crouch E.C. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970. Vol. 32, N 1. P. 59.
23. Teterin Y.A., Popel A.J., Maslakov K.I., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Kalmykov S.N., Springell R., Scott Th.B., Farnan I. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55, N 16. P. 8059.
24. Mullins D.R., Overbury S.H., Huntley D.R. // *Surf. Sci.* 1998. Vol. 409, N 2. P. 307.
25. Abi-aad E., Bechara R., Grimblot J., Aboukais A. // *Chem. Mater.* 1993. Vol. 5, N 6. P. 793.
26. Senanayake S.D., Rousseau R., Colegrave D., Idriss H. // *J. Nucl. Mater.* 2005. Vol. 342, N 1–3. P. 179.
27. Leinders G., Bes R., Pakarinen J., Kvashnina K., Verwerft M. // *Inorg. Chem.* 2017. Vol. 56, N 12. P. 6784.
28. Van Vuuren C.P.J., Strydom C.A. // *Thermochim. Acta.* 1986. Vol. 104. P. 293.
29. Keller C., Boroujerdi A. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1972. Vol. 34, N 4. P. 1187.

# ГЛУБОКАЯ ОЧИСТКА СОЕДИНЕНИЙ ЛИТИЯ ОТ ХИМИЧЕСКИХ И РАДИОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ

© 2020 г. В. В. Милютин<sup>a,\*</sup>, В. О. Каптаков<sup>a</sup>, Н. А. Некрасова<sup>a</sup>,  
В. В. Рудских<sup>a,b</sup>, Т. С. Волкова<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН,  
119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

<sup>b</sup> ПО «Маяк», 456780, Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

\*e-mail: vmilyutin@mail.ru

Получена 30.04.2019, после доработки 10.07.2019, принята к публикации 17.07.2019

Изучена возможность глубокой очистки растворов гидроксида лития от примесей щелочноземельных, переходных металлов, магния, алюминия, урана, тория и радионуклидов радия (стронция) с использованием сорбционных и мембранных методов. Показано, что проведение последовательных операций механической фильтрации, ультрафильтрации с использованием керамической мембраны с размером пор 50 нм и сорбционной очистки на иминокарбоксильном катионите позволяет получить карбонат лития с содержанием основного вещества не менее 99.9%. Содержание определяемых примесей в полученном образце не превышает 0.005–0.01 мас%. Удельная активность образца по сумме альфа- и бета-излучателей не превышает нижнего предела их обнаружения (менее 0.1 Бк/г).

**Ключевые слова:** лития гидроксид, очистка, химические примеси, радиоактивные примеси, ультрафильтрация, сорбция, иониты

**DOI:** 10.31857/S0033831120030053

В настоящее время литий и его соединения широко используются в различных отраслях науки и техники: электротехнической и электронной промышленности, металлургии, медицине и других областях. В атомной промышленности и энергетике литий находит свое применение в качестве теплоносителей ядерных реакторов, для захоронения высокоактивных ядерных отходов, а также как замена радиоактивного и неудобного в обращении трития в реакторах управляемого термоядерного синтеза [1–3].

В большинстве случаев при использовании лития и его соединений требуется глубокая очистка от химических и радиоактивных примесей. Основными химическими примесями в соединениях лития являются природные спутники лития: щелочные и щелочноземельные металлы, магний, кремний, алюминий, а также продукты коррозии конструкционных материалов оборудования (железо, никель, хром, медь и др.). Среди радиоактивных примесей наиболее часто встречаются

природные радионуклиды урана и тория, а также дочерние продукты их распада, в первую очередь долгоживущие радионуклиды радия  $^{226}\text{Ra}$  и  $^{228}\text{Ra}$ .

В промышленности для очистки соединений лития наибольшее распространение получил способ Труста, который основан на образовании хорошо растворимого гидрокарбоната лития  $\text{LiHCO}_3$  при обработке растворов  $\text{LiOH}$  или суспензии  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  газообразным диоксидом углерода [4]. После фильтрации раствор  $\text{LiHCO}_3$  подвергают термическому разложению с образованием осадка малорастворимого карбоната лития. Использование данного метода позволяет отделить основную часть щелочных металлов, очистка от примесей других металлов протекает значительно хуже.

Для очистки растворов солей лития от примесей щелочноземельных и переходных металлов используют сорбционный метод, основанный на селективной сорбции примесей на органических ионообменных смолах. В работе [5] было показано, что наиболее эффективно очистка протекает

на ионитах аминокарбоксильного типа. Однако до настоящего времени не была изучена возможность сорбционной очистки растворов солей лития от примесей радиоактивных элементов. Кроме того, сорбционные методы неэффективны при очистке от примесей элементов, находящихся в растворах в коллоидном или мелкодисперсном состоянии, в том числе радиоактивных. Из литературы известно, что с этой целью могут быть использованы мембранные методы, например, микро- и ультрафильтрация [6, 7]. Применительно к очистке солей лития мембранные методы практически не изучены.

В настоящей работе изучена возможность глубокой очистки растворов гидроксида лития от примесей щелочноземельных, переходных и радиоактивных металлов с использованием сорбционных и мембранных методов. Выбор гидроксида лития обусловлен тем, что данное соединение наиболее часто используется в качестве стартового материала при получении других соединений лития.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление исходного раствора гидроксида лития.** Для проведения экспериментов готовили водный раствор гидроксида лития с концентрацией по литию около  $10 \text{ г/дм}^3$ , содержащий примеси Na, K, Mg, Ca, Fe, Cr, Ni, Cu, Al, U и Th с концентрацией около  $0.10 \text{ г/дм}^3$  каждого компонента. С этой целью в дистиллированной воде растворяли рассчитанные навески сухих LiOH, NaOH, KOH и  $\text{Ca(OH)}_2$  до получения прозрачного раствора. В отдельном стакане растворяли в воде, подкисленной азотной кислотой до  $\text{pH} \sim 1$  навески нитратов Mg, Al, Cr(III), Fe(III), Ni, Cu, U(VI) и Th. В полученный раствор при перемешивании добавляли 1%-ный раствор LiOH до достижения  $\text{pH}$  около 9. Образовавшиеся осадки переносили на бумажный фильтр и несколько раз промывали дистиллированной водой и количественно переносили в раствор LiOH, NaOH, KOH,  $\text{Ca(OH)}_2$ . Полученную смесь разбавляли водой до получения расчетной концентрации по литию около  $10 \text{ г/дм}^3$  и перемешивали смесь механической мешалкой в течение 3 сут для установления равновесия химических форм компонентов в растворе. Полученная смесь представляет собой суспензию осадков темно-коричневого цвета.

**Карбонизация исходного раствора LiOH (получение раствора  $\text{LiHCO}_3$ ).** Раствор LiOH,

полученный по описанной выше методике, перед проведением операций очистки подвергали карбонизации углекислым газом для снижения  $\text{pH}$  и перевода гидроксида лития в гидрокарбонат. Карбонизацию проводили путем барботирования через раствор LiOH углекислого газа с непрерывным контролем  $\text{pH}$  жидкой фазы. После стабилизации  $\text{pH}$  раствора на уровне 7.9–8.1 процесс прекращали.

**Очистка раствора  $\text{LiHCO}_3$  методом ультрафильтрации.** Очистку раствора  $\text{LiHCO}_3$  методом ультрафильтрации проводили по следующей методике: раствор в режиме циркуляции пропускали через ячейку с трубчатой керамической мембраной с размером пор 50 нм производства компании MEMBRAFLOW GmbH (Германия). Полученный фильтрат собирали и определяли в нем концентрацию соответствующего компонента. По результатам анализов рассчитывали величину степени задержания ( $R$ ) компонента по формуле

$$R = (1 - C_{\phi}/C_0) \times 100\%, \quad (1)$$

где  $C_0$ ,  $C_{\phi}$  – концентрация компонента в исходном растворе и в фильтрате после мембраны соответственно,  $\text{мг/дм}^3$ .

**Сорбционная очистка раствора  $\text{LiHCO}_3$ .** Фильтрат после ультрафильтрационной очистки подвергали сорбционной очистке в динамическом режиме с использованием иминокарбоксильного катионита марки Amberlite IRC 748 (Rohm and Haas, США). Перед использованием сорбент переводили в Li-форму путем последовательной обработки раствором 3 моль/ $\text{дм}^3$   $\text{HNO}_3$ , дистиллированной водой и раствором 0.1 моль/ $\text{дм}^3$  LiOH с последующей промывкой дистиллированной водой до  $\text{pH}$  7.5. Подготовленный сорбент помещали в сорбционную колонку с внутренним диаметром 14 мм, объем сорбента в колонке –  $10 \text{ см}^3$ . Очистку проводили путем пропускания раствора через колонку со скоростью  $20 \text{ см}^3/\text{ч}$  (2 к.о./ч) при помощи перистальтического насоса. Фильтрат на выходе из колонки собирали по фракциям и анализировали на содержание определяемого компонента. По результатам анализов рассчитывали величину коэффициента очистки ( $K_{\text{оч}}$ ) соответствующего компонента по формуле

$$K_{\text{оч}} = (C_0/C_{\text{оч}}) \times 100\%, \quad (2)$$

где  $C_0$ ,  $C_{\text{оч}}$  – концентрация компонента в исходном и очищенном растворе соответственно,  $\text{мг/дм}^3$ .

**Таблица 1.** Концентрация компонентов в растворе после механической фильтрации ( $C_0$ ), в фильтрате после ультрафильтрационной мембраны ( $C_\phi$ ) и значения степени задержания ( $R$ )

Наименование компонента	$C_0$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_\phi$ , мг/дм <sup>3</sup>	$R$ , %
Li	8250	8180	0.8
Na	74	70	5.4
K	37	34	8.1
Mg	<0.1	<0.1	–
Ca	1.0	1.4	–
Fe	<0.1	<0.1	–
Cr	25	24	4.0
Ni	0.5	<0.1	>80
Cu	41	28	31.7
Al	58	<0.1	>580
U	55	45	18.2
Th	1.1	<0.1	>90

При определении степени очистки от радионуклидов радия – дочерних продуктов распада природных урана и тория – использовали его близкий химический аналог – стронций-90. Для этого в очищаемые растворы вносили индикаторные количества ( $\sim 10^5$  Бк/дм<sup>3</sup>) радионуклида <sup>90</sup>Sr и выдерживали в течение 3 сут для установления радиохимического равновесия. Значения степени задержания и коэффициента очистки для <sup>90</sup>Sr рассчитывали по формулам (1) и (2).

Концентрацию ионов лития в растворах LiOH и LiHCO<sub>3</sub> определяли объемным кислотно-основным титрованием с использованием раствора 0.2 моль/дм<sup>3</sup> HCl и индикатора бромфенолового синего. Концентрацию примесных элементов определяли с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer NexIon 300X. Удельную активность <sup>90</sup>Sr определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М (Грин стар технолоджиз, Москва).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Очистка методом ультрафильтрации.** Перед проведением очистки методом ультрафильтрации исходный загрязненный раствор LiOH фильтровали через бумажный фильтр «синяя лента». Полученный фильтрат представляет собой прозрачный раствор светло-желтого цвета, pH 12.04.

В табл. 1 приведены концентрации компонентов в растворе после механической фильтрации

**Таблица 2.** Концентрация компонентов в исходном растворе LiHCO<sub>3</sub> ( $C_0$ ), в фильтрате после сорбционной очистки на сорбенте Amberlite IRC 748 ( $C_{оч}$ ) и рассчитанные значения коэффициента очистки ( $K_{оч}$ )

Наименование компонента	$C_0$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_{оч}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$K_{оч}$
Li	8180	8090	1.0
Na	70	67	1.0
K	34	32	1.0
Ca	1.4	<0.1	>14
Cr	24	23	1.0
Cu	28	<0.1	>280
U	45	<0.1	>450

через бумажный фильтр, в фильтрате после ультрафильтрационной мембраны и рассчитанные значения степени задержания.

Полученные результаты показывают, что на предварительной стадии механической фильтрации из раствора LiOH практически полностью удаляются примеси Ca, Mg, Fe, Ni и Th в виде малорастворимых гидроксидов и/или карбонатов. Примеси Al, Cr, Cu и U большей частью остаются в растворе в виде растворимых гидрокси- и/или карбонатных комплексов.

После карбонизации раствора LiOH pH раствора снижается до 7.9–8.1, при этом образуются растворимые гидрокарбонаты лития и других щелочных металлов (Na, K). При пропускании данного раствора через керамическую ультрафильтрационную мембрану с размером пор 50 нм происходит отделение большей части примеси алюминия и остаточных количеств тория, которые в данных условиях образуют малорастворимые гидроксиды. На стадии ультрафильтрации практически не происходит дополнительной очистки лития от Ca, который образует растворимый гидрокарбонат, от меди и урана, образующих прочные карбонатные комплексы [8], и от хрома, существующего в данной среде в виде хромит-ионов. Также, естественно, на стадиях механической и ультрафильтрации не происходит отделения щелочных металлов, которые в данных средах не образуют нерастворимых соединений.



Эксперименты, проведенные в аналогичных условиях с раствором LiOH, содержащим кроме химических примесей радионуклид  $^{90}\text{Sr}$ , показали, что большая часть стронция (более 95%) отделяется на стадии механической фильтрации за счет соосаждения  $^{90}\text{Sr}$  с осадками гидроксида железа и карбоната кальция. На стадии ультрафильтрации дополнительной очистки раствора от радиостронция не наблюдается.

**Сорбционная очистка раствора  $\text{LiHCO}_3$ .** Для дополнительной очистки фильтрата после ультрафильтрационной мембраны его пропускали через иминокарбоксильный катионит марки Amberlite IRC748 в Li-форме. В табл. 2 приведены концентрации компонентов в исходном растворе  $\text{LiHCO}_3$ , в фильтрате после сорбционной очистки и рассчитанные значения коэффициента очистки.

Полученные результаты показывают, что на стадии сорбции на иминокарбоксильном катионите марки Amberlite IRC 748 наблюдается глубокая очистка раствора  $\text{LiHCO}_3$  от примесей щелочноземельных металлов (кальция), меди и урана за счет образования прочных комплексов этих металлов с карбоксильными функциональными группами сорбента [9]. При сорбционной очистке на катионите не происходит очистки от хрома (в виде хромит-ионов) и от щелочных металлов (натрия и калия).

При проведении в аналогичных условиях сорбционной очистки растворов  $\text{LiHCO}_3$  от  $^{90}\text{Sr}$  было установлено, что значения  $K_{\text{оч}}$  от радиостронция составляют не менее 100, что свидетельствует о возможности очистки солей лития от химического аналога стронция – радия.

Для получения карбоната лития, который является стартовым материалом для синтеза большинства соединений лития, очищенный на колонке раствор  $\text{LiHCO}_3$  нагревали до кипения и упаривали примерно в 2 раза. Выпавший осадок карбоната лития отфильтровывали на вакуумном нутч-филт্রে и тщательно промывали на филт্রে горячей дистиллированной водой. Промытый осадок карбоната лития переносили в кварцевый стакан и высушивали на воздухе при температуре 110–130°C до постоянной массы.

Анализ полученного карбоната лития показал, что содержание основного вещества в нем составляет  $99.90 \pm 0.05$  мас%. Содержание определяемых

примесей в полученном образце не превышало 0.005–0.01 масс.%. Удельная активность образца по сумме альфа- и бета-излучателей не превышает нижнего предела их обнаружения (менее 0.1 Бк/г).

Таким образом, проведенные исследования показали возможность глубокой очистки растворов гидроксида лития от примесей щелочноземельных и переходных металлов, магния, алюминия, урана, тория и радия. Проведение последовательных операций механической фильтрации, ультрафильтрации с использованием керамической мембраны с размером пор 50 нм и сорбционной очистки на иминокарбоксильном катионите позволяет получить карбонат лития с содержанием основного вещества не менее 99.9%, не содержащий радиоактивных примесей.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта № 18-33-20113 Российского фонда фундаментальных исследований

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология / Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 1996. Кн. 1. 376 с.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов. / Под ред. К.А. Большакова. М.: Высш. школа, 1976. Ч. I. 368 с.
3. Кулифеев В.К., Миклушевский В.В., Ватулин И.И. Литий. М.: МИСИС, 2006. 240 с.
4. Коцупало Н.П., Рябцев А.Д. Химия и технология получения соединений лития из литиеносного гидроминерального сырья. Новосибирск: Гео, 2008. 291 с.
5. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Рудских В.В., Волкова Т.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2018. Т. 18, № 3. С. 365. doi 10.17308/sorpchrom.2018
6. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи, 2008. 516 с.
7. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Кантаков В.О. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 1. С. 30.
8. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. М.: Химия, 198. 320 с.
9. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.

# АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ ОАО «БЕЛАРУСЬКАЛИЙ» ДЛЯ СОРБЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ ЦЕЗИЯ И СТРОНЦИЯ

© 2020 г. Л. Н. Москальчук<sup>a\*</sup>, В. В. Милютин<sup>b</sup>, Н. А. Некрасова<sup>b</sup>, Т. Г. Леонтьева<sup>c</sup>,  
А. А. Баклай<sup>c</sup>, П. Е. Белоусов<sup>d</sup>, В. В. Крупская<sup>d,e</sup>

<sup>a</sup> Белорусский государственный технологический университет, 220006, Минск, ул. Свердлова, д. 13а

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

<sup>c</sup> Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси, 220109, Минск, а/я 119

<sup>d</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

<sup>e</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет,  
119234, Москва, Ленинские горы, д. 1

\*e-mail: leonmosk@tut.by

Получена 05.03.2019, после доработки 13.04.2019, принята к публикации 23.04.2019

Изучены минеральный состав, физико-химические свойства и сорбционные характеристики глинисто-солевых шламов (ГСШ) отходов от переработки силвинитовой руды ОАО «Беларуськалий» (Солигорск, Беларусь), а также алюмосиликатных и иллитовых сорбентов, полученных на их основе. Показано, что в процессе обогащения образцов ГСШ происходит изменение их химического и минералогического составов. Установлено, что отмывка ГСШ водой с последующей обработкой соляной кислотой и Трилоном Б приводит к увеличению содержания основного компонента ГСШ – иллита – в 1.2–1.3 раза за счет растворения карбонатов (доломита и кальцита) и гипса. Установлено, что присутствие иллита играет определяющую роль в сорбционной активности сорбентов по отношению к радионуклидам <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr. При использовании обогащенных образцов иллитовых сорбентов (ИС-3о и ИС-3м) значения коэффициента распределения <sup>137</sup>Cs увеличиваются в 2 раза, а <sup>90</sup>Sr – в 20 раз по сравнению с необогащенными образцами алюмосиликатных сорбентов (АС-3о и АС-3м). Показана перспективность получения алюмосиликатных и иллитовых сорбентов из ГСШ и их использования для очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr и создания барьеров для обеспечения безопасного хранения и захоронения низко- и среднеактивных радиоактивных отходов.

**Ключевые слова:** глинисто-солевые шламы, алюмосиликатные сорбенты, иллитовые сорбенты, модифицирование, сорбция, радионуклиды цезия, стронция

**DOI:** 10.31857/S0033831120030065

## ВВЕДЕНИЕ

Природные глины и цеолиты активно используются при создании геохимических, инженерных барьеров при строительстве хранилищ радиоактивных отходов (РАО), объем которых постоянно растет с развитием атомной энергетики [1]. Для сооружения барьеров требуется большое количество материала, в связи с чем наиболее перспективно использование дешевых материалов – глин

или пород с повышенным содержанием глинистой составляющей, которые обладают хорошими сорбционными и противомиграционными свойствами и доступны в различных регионах. Сорбенты на основе природных глин, например бентонитовых, наиболее эффективны при извлечении целого ряда радионуклидов, в том числе радионуклидов цезия, благодаря процессам их селективной сорбции и фиксации [2]. Сорбция цезия на глинистых

минералах происходит за счет механизма ионного обмена. Этот показатель выше у тех глинистых минералов, у которых выше способность к ионному обмену, т.е. у минералов группы смектита (например монтмориллонита) и группы слюдяных минералов (например иллита) [3–5]. На долю глинистых минералов приходится до 65–80% объема всех осадочных пород [6].

Природные глины существенно различаются по сорбционным характеристикам, механизмам поглощения и удержания радионуклидов, фильтрационным свойствам, что необходимо учитывать при создании инженерных барьеров безопасности для изоляции РАО в местах хранения/захоронения [7]. Для повышения сорбционной способности материалы на основе глин могут подвергаться модифицированию химическими и термическими методами [8, 9]. Таким образом, научно обоснованный и экономически целесообразный выбор глинистых материалов, способных сорбировать радионуклиды, связан с поиском доступных и дешевых природных материалов, которые могут обеспечить безопасное хранение/захоронение РАО на конкретном объекте, а также с изучением возможности их модификации для улучшения сорбционных свойств и характеристик.

Одним из перспективных сорбционных материалов для иммобилизации радионуклидов являются крупнотоннажные отходы от переработки сильвинитовой руды предприятия ОАО «Беларуськалий» (Солигорск, Беларусь) – глинисто-солевые шламы (ГСШ). Данный вид промышленных отходов представляет собой суспензию глины в насыщенном растворе солей NaCl и KCl. В настоящее время ГСШ не используются и складываются в шламохранилищах, в которых накоплено более 110 млн т. Шламохранилища вследствие ветровой эрозии и высокой концентрации солей калия и натрия являются источником загрязнения не только прилегающих почв и территорий, но и поверхностных и подземных вод.

Целью данной работы является получение алюмосиликатных сорбентов на основе глинисто-солевых шламов, изучение их состава, физико-химических и сорбционных свойств по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали следующие образцы:

РАДИОХИМИЯ том 62 № 3 2020

– ГСШ-1, ГСШ-2 и ГСШ-3 – исходные образцы глинисто-солевых шламов, отобранные из шламохранилищ 1-го, 2-го и 3-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий» соответственно;

– АС-1о, АС-2о и АС-3о – образцы алюмосиликатных сорбентов, полученные путем промывки исходных образцов глинисто-солевых шламов (ГСШ-1, ГСШ-2 и ГСШ-3) дистиллированной водой с последующей сушкой до постоянной массы при 100°C в течение 6 ч;

– АС-1м, АС-2м и АС-3м – образцы алюмосиликатных сорбентов, полученные путем обработки раствором 0.1 моль/дм<sup>3</sup> HCl исходных образцов глинисто-солевых шламов (ГСШ-1, ГСШ-2 и ГСШ-3) с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой до постоянной массы при 100°C в течение 6 ч;

– ИС-3о – образец иллитового сорбента, полученный путем промывки образца ГСШ-3 дистиллированной водой с последующей обработкой нерастворимого осадка Трилоном Б, выделением фракции глинистых частиц с размером менее 2 мкм седиментационным методом с последующей сушкой до постоянной массы при 100°C в течение 6 ч;

– ИС-3м – образец иллитового сорбента, полученный путем промывки образца ГСШ-3 дистиллированной водой с последующей последовательной обработкой нерастворимого осадка раствором 0.1 моль/дм<sup>3</sup> HCl, Трилоном Б, выделением фракции глинистых частиц с размером менее 2 мкм седиментационным методом с последующей сушкой до постоянной массы при 100°C в течение 6 ч.

Количественный анализ содержания породобразующих оксидов в образцах сорбентов проводили рентгеноспектральным флуоресцентным методом на спектрометре последовательного действия модели Axios mAX, PANalytical. Удельную поверхность образцов определяли с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота (метод БЭТ) на установке Quadrasorb SI/Kr.

Минеральный анализ исходных и модифицированных образцов проводили методом рентгеновской дифракции при помощи рентгеновского дифрактометра Ultima-IV, Rigaku. Анализ результатов проводили согласно рекомендациям, описанным в работах [10, 11]. Количественный минеральный анализ проводили методом Ритвельда [12]

**Таблица 1.** Минералогический состав исходных образцов ГСШ

Минерал	Содержание в образцах, мас%		
	ГСШ-1	ГСШ-2	ГСШ-3
Кварц	6.7	5.2	7.4
КПШ (микроклин)	16.4	15.0	14.0
Доломит	24.8	20.5	19.6
Кальцит	2.6	2.2	2.9
Гипс	5.1	7.5	2.4
Каолинит	<0.1	1.5	0.5
Иллит	42.2	46.5	51.1
Хлорит	1.9	1.6	2.1

в программном пакете PROFEX GUI для BGMN [13]. Соотношение глинистых минералов в тонких фракциях (<2 мкм) рассчитывали методом математического моделирования рентгеновских дифракционных картин от ориентированных препаратов в воздушно-сухом и насыщенном этиленгликолем состояниях в программном пакете Sybilla (Sevcon).

Морфологические характеристики глинистой фракции размером менее 2 мкм изучали на просвечивающем электронном микроскопе TITAN 80-300 TEM/STEM.

Сорбционные характеристики образцов определяли на примере сорбции микроколичеств радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . Перед использованием высушенные образцы растирали в ступке и просеивали через сито с размером ячеек 0.16 мм. Эксперименты проводили в статических условиях путем непрерывного перемешивания навески воздушно-сухого сорбента массой около 0.1 г, взвешенной с точностью 0.0001 г с 20 см<sup>3</sup> раствора в течение 48 ч. Затем смесь фильтровали через бумажный фильтр «белая лента» и определяли в фильтрате удельную активность радионуклидов. По результатам анализов рассчитывали значения коэффициента распределения ( $K_d$ ) соответствующего радионуклида по формуле

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

где  $A_0$ ,  $A_p$  – соответственно удельная активность радионуклида в исходном растворе и в фильтрате после сорбции соответствующего радионуклида, Бк/дм<sup>3</sup>;  $V_p$  – объем жидкой фазы, см<sup>3</sup>;  $m_c$  – масса сорбента, г.

Удельную активность  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М (Грин стар технолоджи, Москва), включающего гамма- и бета-спектрометрические тракты соответственно. Пробы, содержащие  $^{90}\text{Sr}$ , перед измерением выдерживали в течение не менее 14 сут для установления радиоактивного равновесия пары  $^{90}\text{Sr}$ – $^{90}\text{Y}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно проведенному минеральному анализу (табл. 1), исходные образцы глинисто-солевых шламов ГСШ-1, ГСШ-2 и ГСШ-3 характеризуются в целом довольно близким составом с преобладанием иллита, доломита и калиевых полевых шпатов (КПШ).

Химический состав алюмосиликатных сорбентов АС-3о и АС-3м и иллитовых сорбентов ИС-3о и ИС-3м приведен в табл. 2.

Высокое содержание СаО в алюмосиликатных сорбентах отражает присутствие кальцита и гипса, MgO – доломита. Снижение этих показателей в образце модифицированного алюмосиликатного сорбента АС-3м свидетельствует о растворении карбонатов и гипса в результате обработки образца ГСШ-3 соляной кислотой. В ходе обработки образцов алюмосиликатных сорбентов ГСШ-3о и ГСШ-3м Трилоном Б при получении образцов иллитовых сорбентов ИС-3о и ИС-3м происходит

**Таблица 2.** Химический состав образцов сорбентов

Название образца	ППП, <sup>a</sup> %	Содержание, %									
		Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	MnO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
АС-3о	18.17	0.22	8.02	10.43	37.37	5.95	10.72	0.59	0.06	4.08	0.18
АС-3м	7.85	0.14	2.96	15.12	58.45	8.77	0.46	0.94	0.02	4.97	0.06
ИС-3о	16.75	1.48	6.86	17.09	42.70	6.18	0.20	0.93	0.03	7.70	0.05
ИС-3м	12.40	1.54	4.19	15.39	50.47	6.92	0.09	1.23	0.03	7.65	0.05

<sup>a</sup> ППП – потери при прокаливании.



**Таблица 3.** Минеральный состав образцов сорбентов

Наименование минерала	АС-3о	ИС-3о	АС-3м	ИС-3м
Кварц	4.9	0.8	6.2	1.2
КПШ (микроклин)	21.8	7.2	27.8	14.2
Доломит-анкерит	17.0	<0.1	<0.1	<0.1
Кальцит	1.4	<0.1	<0.1	<0.1
Гипс	3.1	<0.1	<0.1	<0.1
Каолинит	2.0	1.0	0.8	1.0
Иллит	48.2	89.2	65.2	83.6
Хлорит	1.7	1.8	<0.1	<0.1

растворение гипса и карбонатов, в результате чего в тонкой фракции (<2 мкм) содержание СаО снижается еще больше.

В табл. 3 приведены результаты анализа минерального состава образцов алюмосиликатных сорбентов ГСШ-3о, ГСШ-3м и иллитовых сорбентов ИС-3о и ИС-3м.

Из табл. 3 видно, что в образцах иллитовых сорбентов ИС-3о и ИС-3м, которые получены в результате обработки образцов алюмосиликатных сорбентов ГСШ-3о и ГСШ-3м трилоном Б, значительно снижается содержание доломита-анкерита и гипса, которые растворяются в результате соответствующей химической обработки. Соответственно, в данных образцах заметно увеличивается содержание иллита, что приводит к увеличению удельной поверхности образцов иллитовых сорбентов (табл. 4).

Результаты исследования минералогического состава образцов (табл. 3) показывают, что выделение фракции глинистых частиц с размером менее 2 мкм из исходного образца ГСШ-3 по технологическим показателям наиболее целесообразно проводить путем его промывки водой с последующей обработкой нерастворимого осадка Трилоном Б (образец иллитового сорбента ИС-3о). При исследовании ориентированных препаратов были получены следующие соотношения глинистых минералов (рис. 1), мас%: иллит 97, каолинит 1.1, хлорит 1.9.

Частицы иллита в сорбенте ИС-3о обладают преимущественно гексагональным габитусом с поперечными размерами в пределах 10–100 нм (рис. 2, 3). Блочное строение с характерной ли-

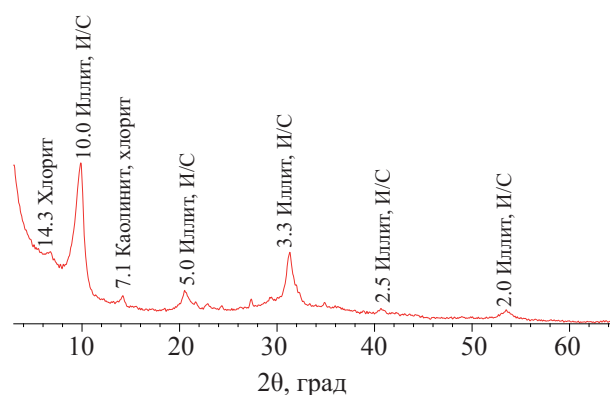
**Таблица 4.** Удельная поверхность образцов сорбентов

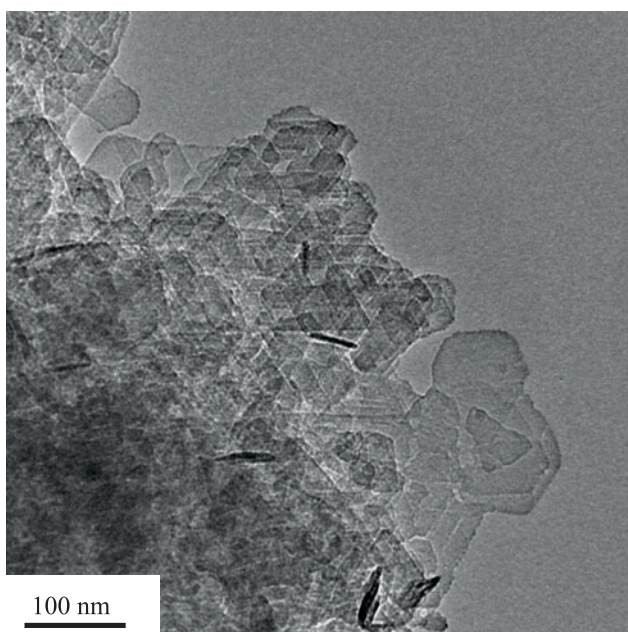
Шифр образца	Удельная поверхность ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ), м <sup>2</sup> /г
ГСШ-3	28 ± 1
АС-3о	32 ± 1
АС-3м	66 ± 2
ИС-3о	60 ± 2
ИС-3м	71 ± 3

стовой морфологией частиц иллита способствует формированию довольно высокой удельной поверхности ( $60 \pm 2$  м<sup>2</sup>/г), которая определяет высокую степень сорбции радионуклидов из водных растворов [14].

Сорбционные характеристики по отношению к радионуклидам <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr изучали для образцов алюмосиликатных сорбентов ГСШ-3о, ГСШ-3м и иллитового сорбента ИС-3о. Значения коэффициента распределения ( $K_d$ ) <sup>137</sup>Cs на различных образцах сорбентов при сорбции из раствора NaNO<sub>3</sub> с концентрацией 0.1 и 1.0 моль/дм<sup>3</sup> приведены в табл. 5. Перед началом экспериментов в растворы вносили индикаторные количества <sup>137</sup>Cs в количестве около 10<sup>5</sup> Бк/дм<sup>3</sup> и выдерживали в течение не менее 3 сут для установления равновесия между радиоактивными и неактивными компонентами раствора. Здесь и далее приведены средние значения  $K_d$  двух параллельных экспериментов.

Представленные в табл. 5 результаты показывают, что наибольшие значения  $K_d$  <sup>137</sup>Cs наблюдаются для образца иллитового сорбента ИС-3о с максимальным содержанием иллитовой фазы.

**Рис. 1.** Рентгеновская дифрактограмма образца иллитового сорбента ИС-3о (межплоскостные расстояния в Å).

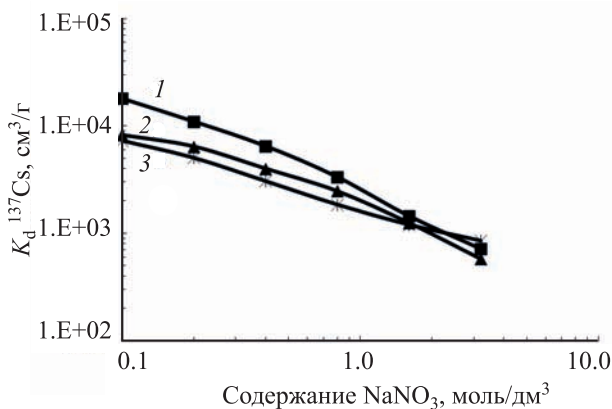


**Рис. 2.** Микрофотография глинистых частиц образца иллитового сорбента ИС-3о (метод ПЭМ).

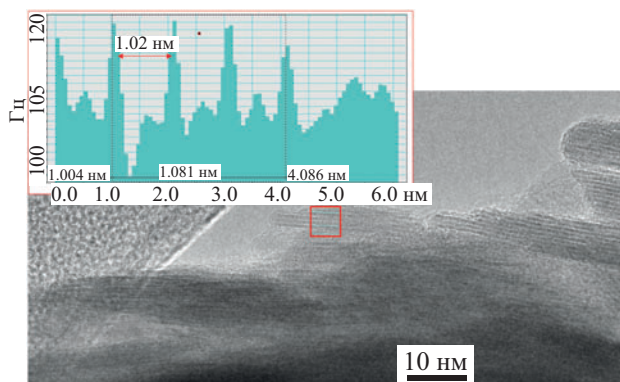
Обработка исходного образца ГСШ-3 раствором 0.1 моль/дм<sup>3</sup> HCl несколько ухудшает сорбцию цезия полученным образцом модифицированного алюмосиликатного сорбента АС-3м, что связано, по-видимому, с разрушением алюмосиликатного каркаса в кислотной среде.

На рис. 4 приведена зависимость  $K_d$  <sup>137</sup>Cs от концентрации нитрата натрия в растворе на образцах алюмосиликатных сорбентов АС-3о, АС-3м и иллитового сорбента ИС-3о.

Представленные на рис. 4 результаты показывают, что значения  $K_d$  <sup>137</sup>Cs на всех образцах законо-



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента распределения ( $K_d$ ) <sup>137</sup>Cs от концентрации NaNO<sub>3</sub> в растворе на образцах сорбентов: 1 – ИС-3о, 2 – АС-3о, 3 – АС-3м.



**Рис. 3.** Светлопольные ПЭМ-изображения с высоким разрешением (ВР ПЭМ) частиц иллита и профили интенсивности от выделенной области (образец ИС-3о).

мерно снижаются при увеличении концентрации NaNO<sub>3</sub> в растворе. При этом полученные зависимости в билогарифмических координатах представляют собой прямые линии, что свидетельствует об ионообменном характере сорбции цезия.

При изучении сорбции <sup>90</sup>Sr в качестве жидкой фазы использовали:

- водопроводную воду г. Москвы следующего состава, мг/дм<sup>3</sup>: Na<sup>+</sup> 6–8, K<sup>+</sup> 4–5, Mg<sup>2+</sup> 15–17, Ca<sup>2+</sup> 52–56, Cl<sup>-</sup> 6–8, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 36–38, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 200–205, общее солесодержание 310–330; общая жесткость 3.6–3.8 мг-экв/дм<sup>3</sup>, pH 7.3–7.8;

- раствор 0.01 моль/дм<sup>3</sup> CaCl<sub>2</sub>, pH 6.0.

Перед началом экспериментов в растворы вносили индикаторные количества <sup>90</sup>Sr в количестве около 10<sup>5</sup> Бк/дм<sup>3</sup> и выдерживали в течение 3 сут. Полученные значения коэффициента распределения ( $K_d$ ) <sup>90</sup>Sr на изученных образцах сорбентов в растворах различного состава приведены в табл. 6.

Представленные в табл. 6 результаты показывают, что сорбционно-селективные характеристики по отношению к <sup>90</sup>Sr образцов сорбентов с высоким содержанием иллитовой фазы (ИС-3о, ИС-3м) значительно выше по сравнению с небогатенными образцами АС-3о и АС-3м, что свидетельствует о преобладающем вкладе иллита в сорбционную активность к стронцию.

**Таблица 5.** Значения коэффициента распределения ( $K_d$ )  $^{137}\text{Cs}$  на различных образцах сорбентов при сорбции из растворов 0.1 и 1.0 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{NaNO}_3$ 

Наименование образца	$K_d$ $^{137}\text{Cs}$ , см <sup>3</sup> /г, при сорбции из раствора	
	0.1 моль/дм <sup>3</sup> $\text{NaNO}_3$	1.0 моль/дм <sup>3</sup> $\text{NaNO}_3$
АС-3о	7300 ± 100	2100 ± 50
АС-3м	6800 ± 100	1650 ± 50
ИС-3о	12000 ± 200	4800 ± 50

При сорбции из раствора 0.01 моль/дм<sup>3</sup>  $\text{CaCl}_2$  сорбционные характеристики всех изученных сорбентов в значительной мере нивелируются, что связано с сильным конкурирующим влиянием ионов кальция на сорбцию стронция.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлено, что в процессе модификации исходных образцов глинисто-солевых шламов (ГСШ) ОАО «Беларуськалий» происходит изменение их химического и минералогического состава. Установлено, что отмывка ГСШ водой с последующей обработкой соляной кислотой и Трилоном Б приводит к увеличению содержания основного компонента ГСШ – иллита – в 1.2–1.3 раза за счет растворения карбонатов (доломита-анкерита) и гипса. Показано, что присутствие иллита играет определяющую роль в сорбционной активности сорбентов по отношению к радионуклидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . При использовании обогащенных по иллиту образцов сорбентов (ИС-3о и ИС-3м) значения коэффициентов распределения  $^{137}\text{Cs}$  увеличиваются в 2 раза, а  $^{90}\text{Sr}$  – в 20 раз по сравнению с необогащенными образцами алюмосиликатных сорбентов (АС-3о и АС-3м). Полученные результаты исследований свидетельствуют о перспективности получения на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» (Солигорск, Беларусь) алюмосиликатных сорбентов радионуклидов различного назначения. Алюмосиликатные сорбенты могут быть использованы для эффективной очистки жидких радиоактивных отходов от радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  и создания дополнительных инженерных барьеров безопасности при строительстве пунктов захоронения радиоактивных отходов.

**Таблица 6.** Значения коэффициента распределения ( $K_d$ )  $^{90}\text{Sr}$  на образцах сорбентов в растворах различного состава

Наименование образца	$K_d$ $^{90}\text{Sr}$ , см <sup>3</sup> /г, при сорбции из раствора	
	водопроводная вода	0.01 моль/дм <sup>3</sup> $\text{CaCl}_2$
АС-3о	335 ± 5	105 ± 5
АС-3м	320 ± 5	56 ± 3
ИС-3о	6250 ± 50	136 ± 5
ИС-3м	6300 ± 50	27 ± 3

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савченко В.А. // Атом. техника за рубежом. 2004. № 7. С. 3.
2. Коноплева И.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 4. С. 446.
3. Semenkova A.S., Evsiunina M.V., Verma P.K., Mohapatra P.K., Petrov V.G., Seregina I.F., Bolshov M.A., Krupskaya V.V., Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N. // Appl. Clay Sci. 2018. Vol. 166. P. 88.
4. Крупская В.В., Закусин С.В., Тюпина Е.А., Чернов М.С. // Горный журн. 2016. Т. 2. С. 81.
5. Poinssot C., Baeyens B., Bradbury M.H. Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. Vol. 63, № 19/20. P. 3217.
6. Разворотнева Л.И., Богуславский А.Е., Маркович Т.И. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 3. С. 274.
7. Krupskaya V.V., Biryukov D.V., Belousov P.E., Lekhov V.A., Romanchuk A.Yu., Kalmykov S.N. // Radioactive Waste. 2018. N 2(3). P. 24.
8. Maes A., Vanderheyden D., Cremers A. // Clays Clay Miner. 1985. Vol. 33. P. 215.
9. Милютин В.В., Гелис В.М., Некросова Н.А., Кононенко О.А., Везенцев А.И., Воловичева Н.А., Королькова С.В. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 1. С. 71.
10. Дриц В.А., Коссовская А.Г. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные минералы. М.: Наука, 1990. 214 с.
11. Moore D.M., Reynolds R.C., Jr. // X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. Oxford: Oxford Univ. Press, 1997. 2nd ed. P. 378.
12. Post J.E., Bish D.L. // Rev. Mineral. Geochem. 1989. Vol. 20. P. 277.
13. Doebelin N., Kleeberg R. // J. Appl. Crystallogr. 2015. Vol. 48. P. 1573.
14. Воронина А.В., Блинова М.О., Куляева И.О., Санин П.Ю., Семенищев В.С., Афонин Ю.Д. // Радиохимия 2015. Т. 57, № 5. С. 446.

# РАДИАЦИОННАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ВИНИЛПИРИДИНИЕВОГО АНИОНИТА МАРКИ AXIONIT VPA-2 В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

© 2020 г. Е. В. Лызлова\*, А. В. Глухова, А. В. Конников, М. А. Бирюкова

ПО «Маяк», 456780, Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31

\*e-mail: e-lyzlova@mail.ru

Получена 09.04.2019, после доработки 09.04.2019, принята к публикации 10.05.2019

Исследована радиационная устойчивость винилпиридиниевого анионита AXIONIT VPA-2, синтезированного АО «Аксион – редкие и драгоценные металлы» (Пермь), в процессе сорбционного извлечения плутония из азотнокислых регенерационных растворов, образующихся в процессе обработки отходов и дезактивации оборудования на производстве. Установлено, что с ростом поглощенной дозы гамма-излучения в диапазоне от 35 до 1000 кГр эффекты, связанные с деструкцией матрицы анионита AXIONIT VPA-2, усиливаются. Наблюдается частичное разрушение гранул анионита, снижается его насыпная плотность, увеличивается набухание в воде и в растворе азотной кислоты, коэффициенты распределения плутония закономерно снижаются, но остаются достаточно высокими. Результаты динамических испытаний показали, что облучение анионита AXIONIT VPA-2 до поглощенной дозы гамма-излучения не более 1000 кГр не оказывает существенного влияния на его сорбционные свойства в процессе извлечения плутония из азотнокислых регенерационных растворов.

**Ключевые слова:** радиационная устойчивость, поглощенная доза гамма-излучения, плутоний, анионит, AXIONIT VPA-2, сорбция, десорбция, азотнокислые регенерационные растворы

**DOI:** 10.31857/S0033831120030077

В гидрометаллургии для выделения актинидов из азотнокислых регенерационных растворов, образующихся в процессе обработки отходов и дезактивации оборудования, достаточно широко применяют сорбционные процессы. До недавнего времени в качестве ионообменного материала для выделения плутония в виде гексанитратного анионного комплекса использовали винилпиридиновый анионит ВП-1Ап [1]. В настоящее время производство данного анионита прекращено из-за высокой токсичности компонентов синтеза.

В 2015 г. специалисты компании АО «Аксион – редкие и драгоценные металлы» (Пермь) синтезировали новые винилпиридиниевые аниониты марки AXIONIT VPA без использования токсичных компонентов. Были исследованы сорбционные свойства данных материалов по отношению к торию в азотнокислых и солянокислых растворах [2] и по отношению к плутонию в азотнокислых растворах [3]. Результаты проведенных исследова-

ний позволили сделать вывод о перспективности использования анионита AXIONIT VPA-2 для извлечения плутония из азотнокислых регенерационных растворов.

В связи с тем, что условия эксплуатации ионообменных материалов на производстве, как правило, являются достаточно жесткими и связаны с воздействием на них химически агрессивной среды и ионизирующего излучения, вопросы химической и радиационной устойчивости ионитов имеют большое практическое значение. Ранее устойчивость сорбционных материалов, в частности винилпиридиновых анионитов, при воздействии на них ионизирующего излучения в азотнокислых растворах изучалась многими исследователями [4–8].

Настоящая работа посвящена исследованию влияния дозы излучения, поглощаемой анионитом AXIONIT VPA-2 при извлечении плутония из



**Таблица 1.** Основные физико-химические и сорбционные свойства анионита AXIONIT VPA-2 (ТУ 222790-007-67295660–2015)

Показатель	Значение показателя
Степень сшивки, %	10
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	15
Удельный объем набухшего в воде анионита, см <sup>3</sup> /г	2.6
Обменная емкость по сильноосновным группам, мг-экв/г	4.5
Полная обменная емкость по хлорид-иону, мг-экв/г	5.4

азотнокислых регенерационных растворов, на его физико-химические и сорбционные свойства.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали анионит, представляющий собой N-метилированный макропористый сополимер 4-винилпиридина, дивинилбензола и этилстирола. Анионит получен методом суспензионной полимеризации мономеров по свободнорадикальному механизму. Основные физико-химические и сорбционные свойства анионита AXIONIT VPA, выпускаемого по ТУ 222790-007-67295660–2015, приведены в табл. 1.

Перед облучением образцы анионита промывали на бумажном фильтре дистиллированной водой в динамическом режиме при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 50, затем выдерживали в воде в статическом режиме при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 3 до полного набухания в течение 24 ч. Набухшие образцы переводили в NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-форму путем контактирования с раствором 6.5 ± 0.5 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 3 в течение 24 ч. Подготовленные образцы высушивали до постоянной массы на воздухе при комнатной температуре.

Для изучения радиационной устойчивости анионита AXIONIT VPA-2 подготовленные образцы облучали на установке «Исследователь» с источником гамма-излучения на основе <sup>60</sup>Co с мощностью 0.14 Гр/с при комнатной температуре до получения ими поглощенной дозы, равной 35, 350 и 1000 кГр. В условиях реального производства радиационное поле воздействует не только на сорбент, но и на систему сорбент–раствор, поэтому в процессе облучения образцы анионита находились в растворе 6.5 ± 0.5 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>. При облучении системы сорбент–раствор кроме прямого механизма действия радиации на сорбент наблюдается и косвенный, который проявляется в результате реакции молекулярных, радикальных

и ионных групп сорбента с продуктами радиолитического азотнокислого раствора, что обуславливает наибольшую часть повреждений при облучении системы сорбент–раствор. Поэтому необходимо изучать действие радиационного поля на сорбент, находящийся в растворе кислоты, когда наряду с радиационным может происходить и химическое разрушение.

Перед исследованием физико-химических и сорбционных свойств в статическом режиме проводили двукратную промывку облученных образцов анионита водой при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 3.

В ходе работы устанавливали гранулометрический состав облученных образцов анионита AXIONIT VPA-2. Значения насыпной плотности ( $d$ ), удельного объема ( $V_{уд}$ ) и коэффициента набухания ( $K_{наб}$ ) определяли в соответствии с методиками, приведенными в работе [4], по формулам

$$d = \frac{m}{V}, \quad (1)$$

$$V_{уд} = \frac{V_{наб}}{m}, \quad (2)$$

$$K_{наб} = \frac{V_{наб}}{V}, \quad (3)$$

где  $m$  – масса воздушно-сухого образца анионита, г;  $V$  – объем воздушно-сухого образца анионита, см<sup>3</sup>;  $V_{наб}$  – объем набухшего анионита, см<sup>3</sup>.

Для оценки потенциальной сорбционной способности облученных образцов анионита по отношению к плутонию измеряли ИК спектры поглощения образцов анионита, получивших определенную поглощенную дозу гамма-излучения и сравнивали со спектрами необлученного образца. ИК спектры снимали с образцов анионита в нитратной форме с использованием ИК Фурье-спектрометра Nexus.

В экспериментах использовали реальные регенерационные растворы с концентрацией азот-

ной кислоты  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> и плутония  $0.5 \pm 0.2$  г/дм<sup>3</sup>. Для стабилизации плутония в четырехвалентном состоянии в растворы добавляли гидразин до концентрации  $0.1$  г/дм<sup>3</sup> и выдерживали не менее 3 ч.

Сорбционные эксперименты в статических условиях проводили при температуре окружающей среды путем контактирования навески анионита, получившего определенную дозу гамма-излучения, с аликвотой подготовленного к сорбции регенерационного раствора с известной концентрацией плутония при объемном соотношении Т : Ж = 1 : 10 в течение 3 ч. После окончания сорбции фазы разделяли путем декантации раствора. В декантате измеряли концентрацию плутония.

Коэффициент распределения плутония  $K_d$ , см<sup>3</sup>/г, по результатам анализа вычисляли по формуле

$$K_d = \frac{C_0 - C_\infty}{C_\infty} \cdot \frac{V_p}{m}, \quad (4)$$

где  $C_0$ ,  $C_\infty$  – значения концентрации плутония в исходном и равновесном растворах соответственно, мг/дм<sup>3</sup>;  $V_p$  – объем раствора, см<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбента, г.

При проведении экспериментов в динамическом режиме образцы анионита, получившие определенную дозу гамма-излучения, загружали в две последовательно соединенные стеклянные колонки. Объем анионита в каждой колонке составлял  $4$  см<sup>3</sup> – 1 колоночный объем (к.о.) Затем колонки промывали раствором  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> сверху вниз и извлекали плутоний из регенерационного раствора до концентрации плутония в фазе сорбента не менее  $35 \pm 5$  г/дм<sup>3</sup> или до появления в фильтрате плутония с концентрацией более  $2.0$  мг/дм<sup>3</sup>. Раствор на сорбцию подавали сверху вниз. Скорость пропускания раствора составляла не более 3 к.о./ч. Фильтрат после сорбции собирали по фракциям и измеряли концентрацию плутония в каждой фракции. Значения проскока плутония в фильтрат (П, %) вычисляли по формуле

$$П = \frac{C_\infty}{C_0} \times 100. \quad (5)$$

По окончании сорбции колонки промывали раствором  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> сверху вниз для вытеснения исходного раствора.

Десорбцию плутония из фазы анионита проводили отдельно с каждой колонки раствором

$0.5 \pm 0.1$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>. Раствор на десорбцию подавали сверху вниз. Скорость фильтрации раствора составляла 1 к.о./ч. Объем десорбирующего раствора составлял 6 или 12 к.о. В десорбате измеряли концентрацию плутония.

Степень десорбции плутония из фазы сорбента ( $\varphi$ , %) вычисляли по формуле

$$\varphi = \frac{m_t}{m_0} \times 100, \quad (6)$$

где  $m_t$  – масса плутония в десорбате, мг;  $m_0$  – масса плутония в фазе сорбента, мг.

После десорбции для подготовки анионита к следующему циклу колонки промывали сверху вниз раствором  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>. Объем промывных растворов составлял 5 к.о. Скорость фильтрации промывных растворов – 5 к.о./ч.

В ходе проведения сорбции и десорбции проводили пофракционный отбор фильтрата и десорбата для определения концентраций плутония.

Концентрацию плутония в исходном растворе, в фильтратах и десорбатах определяли рентгено-гамма-спектрометрическим методом, концентрацию америция в исходном растворе и фильтратах – гамма-спектрометрическим методом, концентрации азотной кислоты в исходном растворе – потенциметрическим методом.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При облучении сорбентов в воздушно-сухом состоянии и в водных растворах в большинстве случаев наблюдаются изменения физических свойств, что, в свою очередь, может приводить к изменению емкостных характеристик сорбента.

Результаты измерения гранулометрического состава облученных образцов анионита AXIONIT VPA-2 в сравнении с необлученным образцом приведены в табл. 2.

Результаты исследований показали, что при облучении анионитом поглощенной дозы гамма-излучения от 35 до 1000 кГр наблюдается частичное разрушение гранул сорбента. В облученных образцах анионита фракция с размером гранул более 1.3 мм отсутствует, появляются фракции с размером гранул от 0.2 до 0.4 мм. Однако, как видно из данных, приведенных в табл. 3, облучение не приводит к образованию фракции с размером гранул менее 0.2 мм, которая может приводить к

**Таблица 2.** Гранулометрический состав необлученного и облученных образцов анионита AXIONIT VPA-2

Поглощенная доза гамма-излучения, кГр	Объемная доля гранул, %					
	менее 0.2 мм	0.2–0.3 мм	0.3–0.4 мм	0.5–0.6 мм	1.0–1.3 мм	более 1.3 мм
0	0	0	0	0	0	100
35	0	5	0	65	30	0
350	0	4	0	64	32	0
1000	0	17	8	65	10	0

**Таблица 3.** Зависимость удельного объема набухшего анионита и коэффициентов набухания от величины поглощенной дозы гамма-излучения

Поглощенная доза гамма-излучения, кГр	$V_{уд}$ , см <sup>3</sup> /г	$K_{наб}$		
		в H <sub>2</sub> O	в HNO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O → HNO <sub>3</sub> <sup>b</sup>
0	1.5	0.9	0.8	0.9
35	2.7	1.5	1.0	0.9
350	3.2	1.5	1.1	0.8
1000	4.2	1.8	1.3	0.9

<sup>a</sup> 6.5 ± 0.5 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>.

<sup>b</sup> При переводе сорбента из набухшего в воде состояния в раствор 6.5 ± 0.5 моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>.

забиванию удерживающей сетки и осложнять проведение процесса сорбции. Основная доля гранул облученных образцов анионита имеет размер от 0.5 до 1.3 мм.

Следует отметить, что при получении анионитом AXIONIT VPA-2 дозы гамма-излучения, равной 1000 кГр, его цвет меняется со светло-бежевого на ярко-желтый и появляется запах, характерный для аминов, что свидетельствует о значительной деструкции анионита.

Зависимость насыпной плотности воздушно-сухого и набухшего образцов анионита от величины поглощенной дозы гамма-излучения приведена на рис. 1.

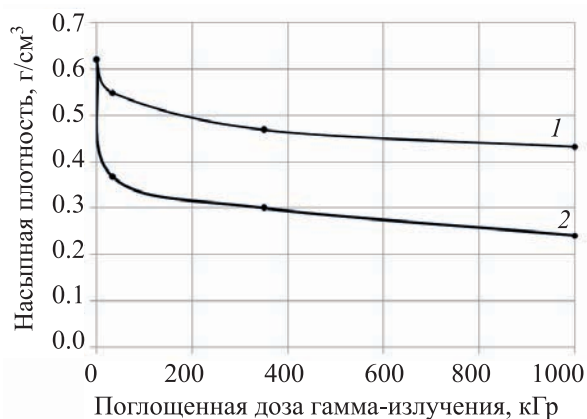
Полученные результаты показали, что с увеличением поглощенной дозы гамма-излучения насыпная плотность образцов анионита снижается. При получении дозы гамма-излучения, равной 1000 кГр, происходит снижение насыпной плотности воздушно-сухого образца на 30%, набухшего – на 53%.

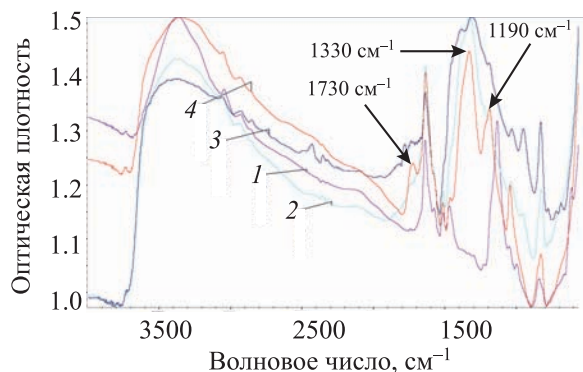
Облучение системы сорбент–раствор может также приводить к изменению способности сорбента к набуханию, что обусловлено протеканием таких процессов, как сшивание и деструкция. Изменение набухания анионита может ограничивать срок его эксплуатации, поскольку может приводить к уплотнению слоя анионита в сорбционной колонне и увеличению гидродинамического сопротивления колонны.

Результаты исследования набухания анионита в воде и растворе азотной кислоты в зависимости от величины поглощенной дозы гамма-излучения приведены в табл. 3.

Результаты исследований показывают, что набухание в воде и в растворе азотной кислоты облученных образцов анионита увеличивается с увеличением дозы облучения, что, вероятно, связано с процессами деструкции, происходящими в матрице облученных образцов.

В большинстве случаев в набухшем сорбенте поперечные связи могут образовываться, но их количество, как правило, мало, так как макромолекула находится в напряженном состоянии, и цепи

**Рис. 1.** Зависимость насыпной плотности анионита AXIONIT VPA-2 от поглощенной дозы гамма-излучения. Образец: 1 – воздушно-сухой, 2 – набухший в воде.



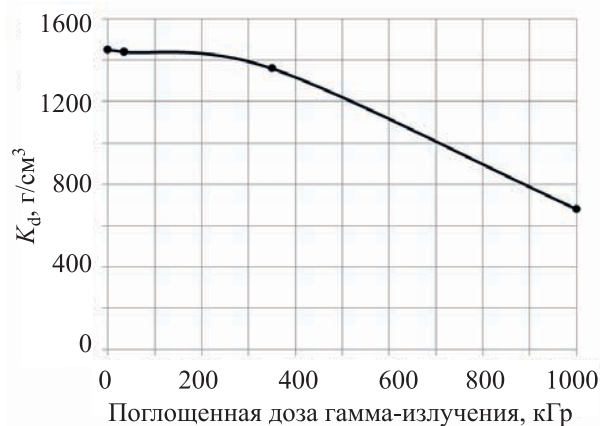
**Рис. 2.** ИК спектры поглощения образцов анионита AXIONIT VPA-2, получивших дозу гамма-излучения, кГр: 1 – 0, 2 – 35, 3 – 350, 4 – 1000.

полимера отделены друг от друга молекулами растворителя. Рекомбинация макрорадикала сорбента с радикалом растворителя более вероятна, чем рекомбинация двух макрорадикалов с образованием поперечной связи. Поэтому, как правило, сорбенты при облучении в воздушно-сухом состоянии сшиваются, а радиолит в водном растворе сопровождается преимущественно деструкцией анионита [4]. Установлено, что набухшие образцы анионита, получившие дозу гамма-излучения 35, 350, 1000 кГр, так же, как и набухший необлученный образец, склонны к уменьшению объема на величину от 10 до 20% при контакте с раствором  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub> (при переводе в нитратную форму).

Полученные значения коэффициентов набухания позволяют сделать вывод о том, что облучение анионита AXIONIT VPA-2 до поглощенной дозы 1000 кГр не приведет к увеличению гидродинамического сопротивления колонны.

ИК спектры поглощения необлученного и облученных образцов анионита приведены на рис. 2.

Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что радиолит анионита сопровождается появлением полос поглощения при 1730, 1330, 1190 см<sup>-1</sup>. Появление полос поглощения облученных образцов при 1730 и 1190 см<sup>-1</sup> указывает, скорее всего, на деструкцию анионита с последующей рекомбинацией радикалов или его окисление с образованием альдегидной группы C=O (окислительная деструкция матрицы). Полоса поглощения при 1330 см<sup>-1</sup> указывает на появление гидроксипиридинов. Образование гидроксипиридинов свидетельствует о переходе пиридинового азота в



**Рис. 3.** Зависимость коэффициентов распределения ( $K_d$ ) плутония на анионите AXIONIT VPA-2 от поглощенной дозы гамма-излучения.

неактивное состояние. Кроме того, не исключена возможность разрыва связи C–N и деструкции полимерного каркаса матрицы, вследствие чего вероятность образования связи функциональной группы и гексанитратного комплекса плутония снижается. Таким образом, ИК спектры показали, что получение анионитом дозы облучения от 35 до 1000 кГр может привести к значимому снижению сорбционной емкости по отношению к плутонию.

Для оценки реальных сроков эксплуатации анионита в сорбционных колоннах с точки зрения его практического применения необходимо оценить изменение емкостных характеристик в зависимости от поглощенной дозы облучения.

В результате облучения ионитов в процессе их промышленной эксплуатации могут наблюдаться не только изменения их физико-химических и гидродинамических характеристик, но и снижение коэффициентов распределения извлекаемого компонента и, как следствие, снижение эффективности сорбции. Снижение сорбционной способности облученных ионитов обусловлено отщеплением и разрушением функциональных групп, возникновением новых групп и дополнительных сшивок. Зависимость коэффициентов распределения плутония на анионите от величины поглощенной дозы гамма-излучения приведена на рис. 3.

Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что при облучении образцов анионита AXIONIT VPA-2 коэффициенты распределения плутония закономерно снижаются, однако даже при поглощенной дозе 1000 кГр остаются достаточно высокими.

Результаты опытов по изучению влияния дозы гамма-излучения, поглощенной анионитом, на сор-



**Таблица 4.** Результаты сорбции плутония из регенерационных растворов и десорбции в динамическом режиме<sup>a</sup>

Поглощенная доза гамма-излучения, кГр	Расчетная концентрация плутония в фазе сорбента, г/дм <sup>3</sup>	П, %	Суммарный объем десорбата, к.о.	φ, %
0	30–120	<0,1	6–12	85–100
35	65–110	0,3–0,7	6	70–100
350	50–65	0,2–0,7	6	85–100
1000	40–75	<0,1	6	75–95

<sup>a</sup> Концентрация плутония в растворе, поступающем на сорбцию, составляла  $0.5 \pm 0.2$  г/дм<sup>3</sup>, азотной кислоты –  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup>. Концентрация америция в растворе, поступающем на сорбцию, и в фильтрате составляла  $2.0 \pm 0.5$  мг/дм<sup>3</sup>.

бцию плутония из реальных регенерационных растворов и десорбцию в динамическом режиме приведены в табл. 4.

В целом полученные результаты показали, что эффективность сорбции плутония из регенерационных азотнокислых растворов на облученных до 35–1000 кГр образцах анионита несколько снижается по сравнению с необлученным образцом. Однако даже при достаточно высоком насыщении облученных образцов анионита проскок плутония в фильтрат не превышает 1%.

Извлечение плутония из фазы образцов анионита, облученных до поглощенных доз 35, 350 и 1000 кГр, проходит достаточно эффективно в 6 к.о. раствора  $0.6 \pm 0.1$  моль/дм<sup>3</sup> HNO<sub>3</sub>.

В условиях работы действующего на ПО «Маяк» производства анионит AXIONIT VPA-2 можно считать радиационно-устойчивым материалом, поскольку при требуемом насыщении плутонием образцов анионита, получивших дозу гамма-излучения до 1000 кГр, концентрация плутония в фильтрате не превышает установленных норм. Кроме того, в условиях циклической работы промышленной сорбционной установки рассматриваемого производства поглощенная доза, полученная анионитом за один цикл сорбции, не превышает 12 кГр.

В 2018 году были успешно проведены производственные испытания сорбционной технологии извлечения плутония из регенерационных растворов с использованием анионита AXIONIT VPA-2. Данный анионит рекомендован к использованию на производстве.

Таким образом, результаты, полученные в ходе проведения исследований, показали, что с ростом поглощенной дозы эффекты, связанные с деструкцией матрицы, усиливаются, наблюдается частичное разрушение гранул сорбента, снижается насыпная плотность образцов, увеличивается набухание в воде и в растворе азотной кислоты. С

увеличением поглощенной дозы гамма-излучения коэффициенты распределения плутония закономерно снижаются, однако, даже при поглощенной дозе 1000 кГр остаются достаточно высокими.

Установлено, что образцы анионита AXIONIT VPA-2, облученные до доз 35, 350 и 1000 кГр, эффективно извлекают плутоний из регенерационных растворов с концентрацией плутония  $0.5 \pm 0.2$  г/дм<sup>3</sup> и азотной кислоты  $6.5 \pm 0.5$  моль/дм<sup>3</sup>, поскольку при концентрации плутония в сорбенте  $75 \pm 35$  г/дм<sup>3</sup> проскок плутония в фильтрат не превышает 1%.

Таким образом, AXIONIT VPA-2 в качестве сорбента для извлечения плутония из азотнокислых регенерационных растворов на ПО «Маяк» может заменить ВП-1Ап.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ионообменные материалы для процессов гидрометаллургии, очистки сточных вод и водоподготовки: Справочник / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: ВНИИХТ, 1983. 206 с.
2. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Третьяков В.А., Кондруцкий Д.А. // Радиохимия. 2016. Т. 58, № 6. С. 548.
3. Лызлова Е.В., Глухова А.В., Кондруцкий Д.А. // Радиохимия. 2019. Т. 61, № 2. С. 122.
4. Егоров Е.В., Новиков П.Д. // Действие ионизирующих излучений на ионообменные материалы. М.: Атомиздат, 1965. 398 с.
5. Бартнев С.А., Зачиняев Г.М., Назин Е.Р., Лазарев Л.Н., Калашников В.М., Романовский В.Н., Стрелков С.А., Фирсин Н.Г., Егоров Г.Ф., Хайдер М.Л. // Радиохимия. 2002. Т. 44, № 2. С. 146.
6. Высокоостровская Н.Б., Калашников В.М., Никольский Б.П. // Радиохимия. 1982. Т. 24. С. 563.
7. Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Воронова М.П. // Вопр. радиац. безопасности. 2013. № 2. С. 71.
8. Лызлова Е.В., Глухова А.В., Старовойтов Н.П., Логунов М.В. // Вопр. радиац. безопасности. 2013. № 2 (70). С. 57.

# ПОЛУЧЕНИЕ $^{111}\text{In}$ И РАДИОИЗОТОПОВ $\text{Te}$ И $\text{Sn}$ ИЗ СУРЬМЯНОЙ МИШЕНИ, ОБЛУЧЕННОЙ ПРОТОНАМИ ВЫСОКОЙ ЭНЕРГИИ

© 2020 г. Е. С. Куракина<sup>a,b,\*</sup>, А. И. Величков<sup>a,c</sup>, Д. В. Караиванов<sup>a,c</sup>, А. П. Маринова<sup>a</sup>, Г. М. Маринов<sup>a</sup>, В. Радченко<sup>d</sup>, Ж. Х. Хушвактов<sup>a</sup>, Э. П. Магомедбеков<sup>b</sup>, Д. В. Философов<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Объединенный институт ядерных исследований, 141980, Дубна Московской обл., ул. Жолио-Кюри, д. 6

<sup>b</sup> Институт материалов современной энергетики и нанотехнологии РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

<sup>c</sup> Институт ядерных исследований и ядерной энергетики Болгарской АН, 1784, София, Цариградско шосе, 72, Болгария

<sup>d</sup> Канадская национальная лаборатория физики элементарных частиц и ядерной физики TRIUMF, BC V6T 2A3, Ванкувер, 4004 Уэсбрук Молл, Канада

\*e-mail: kurakina@jinr.ru

Получена 25.06.2019, после доработки 05.08.2019, принята к публикации 12.08.2019

Описан способ получения  $^{111}\text{In}$  из сурьмяной мишени, облученной протонами с энергией 600 МэВ. Предложена трехстадийная схема очистки индия с помощью ионообменной хроматографии. Радиохимический выход составил 85% со степенью очистки от материала мишени не менее  $10^9$ . Полученный препарат  $^{111}\text{In}$  был использован в исследованиях методом возмущенных угловых корреляций. Также разработана методика выделения и разделения  $^{117m}\text{Sn}/^{119m}\text{Te}$ , что представляет особый интерес для дальнейших исследований для генераторного способа получения  $^{119}\text{Sb}$ .

**Ключевые слова:** индий-111, теллур-119m, сурьма-119, сурьмяная мишень, облучение протонами, ионообменная хроматография, возмущенная угловая корреляция

**DOI:** 10.31857/S0033831120030089

## ВВЕДЕНИЕ

Основная цель настоящей работы – разработка альтернативного метода получения радионуклида  $^{111}\text{In}$  ( $T_{1/2} = 2.8$  сут) облучением сурьмяной мишени протонами. К настоящему времени  $^{111}\text{In}$  является востребованным радионуклидом, поскольку имеет широкое применение в различных областях ядерной медицины и других научных исследованиях. Это прежде всего связано с высокой интенсивностью и относительно низкими энергиями  $\gamma$ -линий (171 и 245 кэВ), относительно низкой энергетической долей излучения в виде электронов конверсии и Оже-электронов и удобным периодом полураспада [1]. Немаловажным является и то, что дочерний радионуклид  $^{111}\text{In}$  (электронный захват, ЭЗ) – стабильный  $^{111}\text{Cd}$ .

Основное применение  $^{111}\text{In}$  находит в однофотонной эмиссионной компьютерной томографии

(ОФЭКТ) для диагностики ряда нейроэндокринных опухолей [2]. Также  $^{111}\text{In}$  используется в мечении клеточных компонентов крови, моноклональных антител и сканировании раковых клеток [3–5]; в количественном контроле распределения клеток *in vivo*, например с использованием диэтилентриаминпентауксусной кислоты (In-ДТПА) [6]; в качестве метки в методе возмущенных угловых корреляций (ВУК) и электромиграции [7, 8].

Изотоп  $^{111}\text{In}$  обычно получают путем облучения мишеней частицами в области энергий 15–40 МэВ, а в частности: серебряной мишени  $\alpha$ -частицами –  $^{109}\text{Ag}(^4\text{He}, 2n)^{111}\text{In}$  [1], кадмиевой мишени (природного или обогащенного) дейтронами –  $^{110}\text{Cd}(d, n)^{111}\text{In}$  и  $^{111}\text{Cd}(d, 2n)^{111}\text{In}$ , или кадмиевой мишени (природного и обогащенного) протонами  $^{111,113,114}\text{Cd}(p, xn)^{111}\text{In}$  ( $x = 1–4$ ) [9, 10]. Самый высокий выход  $^{111}\text{In}$  при облучении  $^{113}\text{Cd}$  протонами с



Рис. 1. (а) мишень Sb, (б) схема облучения.

энергией 32 МэВ – порядка 40 МБк/(мкА·ч) с примесью  $^{114\text{m}}\text{In}$  менее 1% [11].

С другой стороны, получение изотопов на высоких энергиях может быть весьма эффективным из-за использования мишеней большой массы, в некоторых случаях можно утилизировать остаточный пучок протонов от других исследований [12, 13]. Это делает интересным исследование получения  $^{111}\text{In}$  на протонах высоких энергий.

Следует также отметить, что в настоящее время в мире появился значимый набор ускорителей протонов на 70–80 МэВ [12, 14, 15]. На ускорителях с такой энергией и выше весьма перспективно получение  $^{119\text{m}}\text{Te}$  для генераторного способа получения  $^{119}\text{Sb}$ . Сурьма-119 весьма перспективна для радионуклидной терапии с помощью Оже-эмиттеров [16].

В Объединенном институте ядерных исследований для получения различных радиоизотопов используется ускоритель протонов – фазотрон Лаборатории ядерных проблем. Важной особенностью этого ускорителя является возможность облучения мишеней внутри вакуумной камеры (на внутреннем пучке) протонами заданной энергии в диапазоне 60–660 МэВ. В этом случае плотность облучения мишени на порядки больше, чем на выведенном пучке [17]. Однако высокая плотность облучения приводит к сильному разогреву мишени. Поэтому материал мишени должен иметь более высокую температуру плавления. Таким образом, из ряда металлов в области масс 110–130 – Cd ( $T_{\text{пл}} = 321^\circ\text{C}$ ), In ( $T_{\text{пл}} = 151^\circ\text{C}$ ), Sn ( $T_{\text{пл}} = 232^\circ\text{C}$ ), Sb ( $T_{\text{пл}} = 631^\circ\text{C}$ ), Te ( $T_{\text{пл}} = 450^\circ\text{C}$ ) – наиболее подходящим для наработки является сурьма.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Выбор энергии облучения.** Для выбора энергии протонов для облучения сурьмяной мишени

важно проанализировать сечения реакций для некоторых радионуклидов, в частности для целевого  $^{111}\text{In}$ , а также для Te и Sn. Расчеты выполнены с использованием кода FLUKA [18].

**Изготовление и облучение мишени.** Мишень изготовлена из сурьмы чистотой 99.99%. При комнатной температуре сурьма является очень хрупким поликристаллическим материалом, состоящим из множества достаточно крупных монокристаллов (5–10 мм), что значительно затрудняет ее механическую обработку. Поэтому мишенные пластинки отливали из расплава и затем подвергали быстрому охлаждению для получения мелкокристаллической структуры. Далее их шлифовали для получения хорошего теплового контакта с охлаждаемым держателем (рис. 1). Масса мишени составляла порядка 1 г, размеры 10×10×1 мм.

Мишень облучали на внутреннем пучке фазотрона ЛЯП ОИЯИ протонами с энергией 600 МэВ и интенсивностью около 1 мкА в течение 3 ч. Толщина по пробегу протонов составляла 10 г/см<sup>2</sup>. С целью распада наработанных короткоживущих радионуклидов последующее разделение проводили по истечении 2 суток после облучения.

**Химические реактивы:** бидистиллированная вода, азотная кислота (ос.ч. 18-4, ГОСТ 11125–84), соляная кислота (ос.ч. 20-4, ГОСТ 14261–77), фтористоводородная кислота (ос.ч. 27-5, ТУ 6-09-3401–88), ионообменные смолы: Dowex 1×8 (100–200 меш), Dowex 50×8 (200–400 меш) фирмы Sigma–Aldrich, Aminex A-6 (Bio-Rad), UTEVA (TrisKem International).

**Схема разделения элементов.** Для выделения  $^{111}\text{In}$  из мишени сурьмы проводили 3 стадии разделения на ионообменных смолах (рис. 2).

*Стадия 1.* Мишень растворяли при нагреве в 10 мл царской водки с последующим разбавлени-

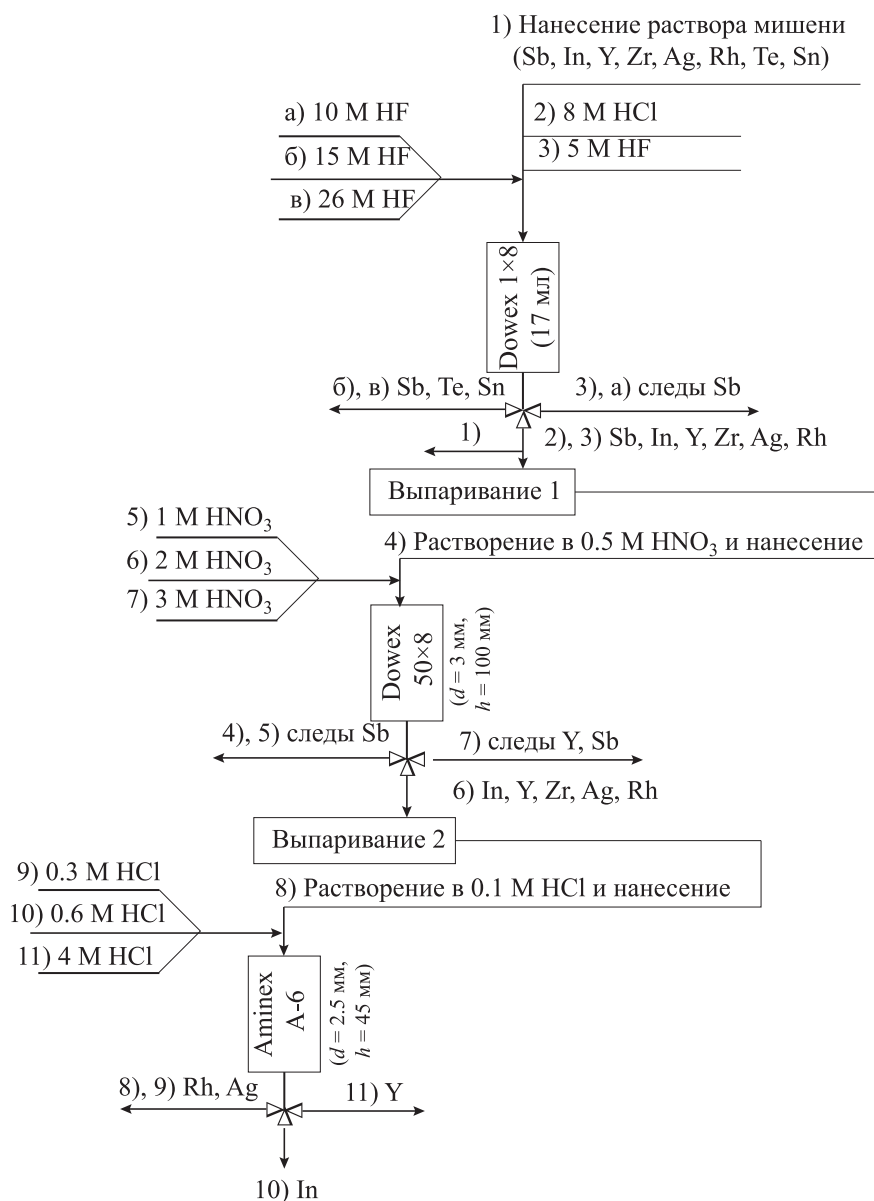


Рис. 2. Схема выделения радионуклидов из облученной протонами мишени сурьмы.

ем 6 моль/л HCl до 50 мл. Полученный раствор наносили на анионообменную колонку, заполненную смолой Dowex 1×8 (Cl<sup>-</sup>-форма, 100–200 меш, высота 100 мм, диаметр 15 мм).

Цель первой стадии – избавиться от макроколичеств сурьмы. Элюирование радионуклидов проводили сначала 8 моль/л HCl, а далее растворами HF с увеличением концентрации от 5 до 26 моль/л (рис. 2, 3). В растворах 8 моль/л HCl и 5 моль/л HF элюируется <sup>111</sup>In, <sup>101m</sup>Rh, <sup>106m</sup>Ag, <sup>89</sup>Zr, <sup>87</sup>Y, следы Sb. В более концентрированных растворах

HF элюируются <sup>119m</sup>Te, <sup>117m</sup>Sn и следы Sb. Объем фракций составлял 5 мл.

*Стадия 2.* На второй стадии проводили дополнительную очистку фракций, содержащих индий, от микроколичества сурьмы. Фракции из предыдущей стадии, содержащие целевой радионуклид <sup>111</sup>In, а также примеси в виде микроколичеств <sup>120m</sup>Sb, <sup>101m</sup>Rh, <sup>106m</sup>Ag, <sup>89</sup>Zr и <sup>87</sup>Y выпаривали досуха и разбавляли 0.5 моль/л HNO<sub>3</sub>. Данный раствор наносили на катионитную колонку Dowex 1×8 (H<sup>+</sup>-форма, 200–400 меш, высота 100 мм, диаметр



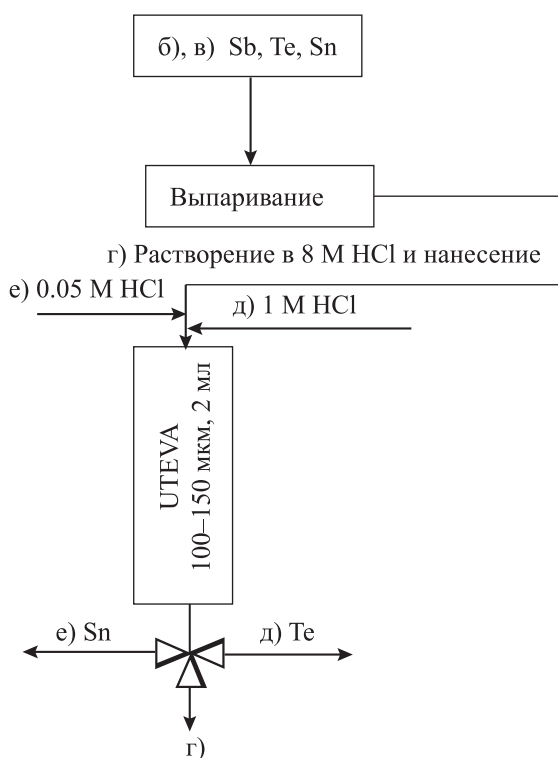


Рис. 3. Схема разделения  $^{119m}\text{Te}/^{117m}\text{Sn}$ .

3 мм). Элюирование проводили в 1, 2 и 3 моль/л  $\text{HNO}_3$  (рис. 2). In вымывается с колонки раствором 2 моль/л  $\text{HNO}_3$ . Объем фракций составлял 0.5 мл.

**Стадия 3.** Последней стадией очистки индия было кондиционирование на колонке Aminex A-6 ( $\text{H}^+$ -форма, высота 45 мм, диаметр 2.5 мм). Фракции  $^{111}\text{In}$  из предыдущей стадии (2 моль/л  $\text{HNO}_3$ ) выпаривали досуха и растворяли в 0.1 моль/л  $\text{HCl}$ , после чего раствор наносили на колонку. Первая фракция нанесения составляла 300 мкл. Колонку элюировали сначала раствором 0.3 моль/л  $\text{HCl}$ , при этом объем фракций составлял 3 капли ( $\approx 100$  мкл), далее вымывали  $^{111}\text{In}$  раствором 0.6 (фракции составляют 1 каплю  $\approx 20\text{--}30$  мкл) и 4 моль/л  $\text{HCl}$  (2 фракции объемом 700 мкл каждая).

**Разделение Te/Sn** проводили на стандартной колонке UTEVA объемом 2 мл (диаметр 10 мм). Фракции, содержащие необходимые радионуклиды (растворы  $\text{HF}$  15–26 моль/л из стадии 1), выпаривали (рис. 2), растворяли в 8 моль/л  $\text{HCl}$  и наносили на колонку. Теллур вымывается с колонки раствором 1 моль/л  $\text{HCl}$ , далее олово вымывается раствором 0.05 моль/л  $\text{HCl}$ . Объем фракций составлял 0.5 мл.

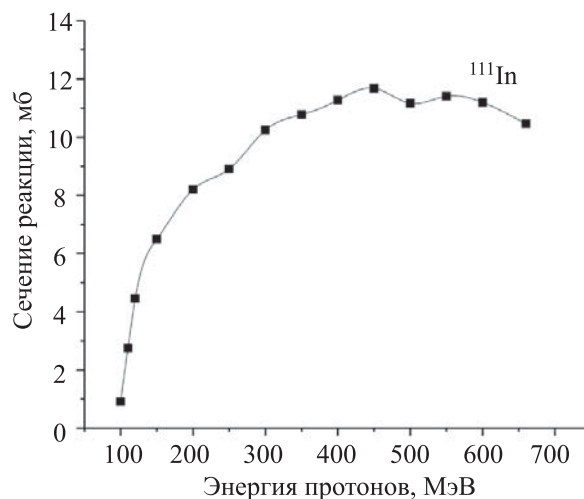


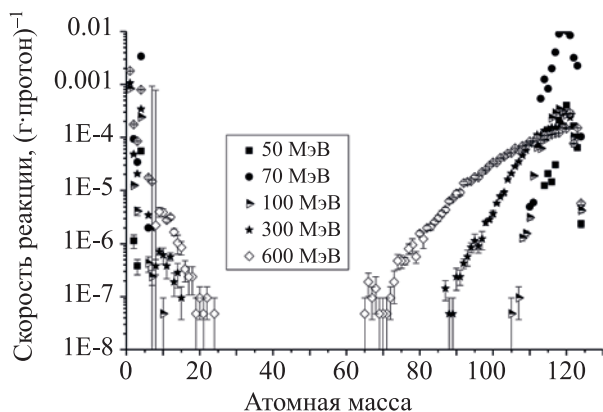
Рис. 4. Сечение реакции  $^{111}\text{In}$  при облучении сурьмяной мишени протонами. Расчеты выполнены с использованием кода FLUKA [18].

**Измерение активности радионуклидов.** Для измерения активности анализируемых радионуклидов использовали Ortec  $\gamma$ -спектрометр с полупроводниковым детектором из сверхчистого германия с программным обеспечением Samar. Мертвое время в течение измерений не превышало 7%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Наработка радионуклидов.** С помощью кода FLUKA [18] получали значения сечения и скорости реакции для изотопов, образующихся при облучении сурьмы протонами. Сечение и скорость реакции приведены в единицах мбарн и  $(\text{г}\cdot\text{протон})^{-1}$  соответственно. С возрастанием энергии протонов сильно возрастает и скорость реакции наработки нецелевых изотопов. Результаты расчетов приведены на рис. 4 и 5.

Наиболее высокое сечение реакции ( $\approx 11$  мбарн) наработки  $^{111}\text{In}$  находится в диапазоне энергий 300–600 МэВ (рис. 4). Более точный выбор энергии протонов также связан со следующими факторами. Во-первых, согласно рис. 5, чем меньше энергия облучения, тем меньше наработка нецелевых изотопов. Во-вторых, чем меньше энергия облучения, тем больше тепловыделение в мишени, поэтому учитывая относительную легкоплавкость сурьмы, лучше облучать мишень при более высоких энергиях. В-третьих, при энергиях ниже 100 МэВ сечение реакции наработки изотопов



**Рис. 5.** Нарботка радионуклидов из сурьмяной мишени по реакции скалывания (spallation) на протонах с различной энергией – 50, 70, 100, 300 и 660 МэВ. Расчеты выполнены с использованием кода FLUKA [18].

теллура возрастает до сотен мбарн [19], что на несколько порядков превосходит сечение (1 мбарн) наработки  $^{111}\text{In}$  при данной энергии (рис. 4).

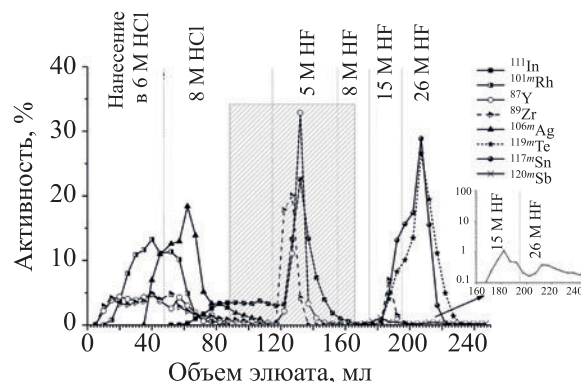
С учетом вышеперечисленного для облучения сурьмяной мишени выбрана энергия протонов 600 МэВ.

На конец облучения мишени сурьмы протонами энергией 600 МэВ были наработаны радионуклиды, представленные в таблице.

**Выделение радионуклидов.** Для выделения целевого радионуклида  $^{111}\text{In}$  использовали трехступенчатую схему разделения (рис. 2). Такая схема позволяет надежно очистить целевой радионуклид от материала мишени со степенью очистки не хуже, чем  $10^9$  ( $10^3$  на каждой стадии). Более

Нарботка радионуклидов при облучении мишени сурьмы протонами 600 МэВ с интенсивностью 1 мкА в течение 3 ч

Радионуклид	Активность на конец облучения, МБк/(мкА·ч)
$^{87}\text{Y}$	3.2
$^{88}\text{Zr}$	1.0
$^{89}\text{Zr}$	4.7
$^{101m}\text{Rh}$	22.0
$^{106m}\text{Ag}$	7.4
$^{111}\text{In}$	<b>53.0</b>
$^{114m}\text{In}$	1.0
$^{117m}\text{Sn}$	3.2
$^{119m}\text{Te}$	3.2
$^{120m}\text{Sb}$	12.8



**Рис. 6.** Хроматограмма 1 стадии разделения на анионите Dowex 1×8 (СГ-форма, 100–200 меш, высота 100 мм, диаметр 15 мм). Заштрихованной областью обозначены фракции, отобранные для следующего разделения. Вынесенным рисунком показана хроматограмма Sb в растворах HF.

того, была разработана схема разделения теллура от олова (рис. 3), которая может быть успешно применена при получении радиоизотопов этих элементов.

**Стадия 1.** При нанесении раствора на колонку следует учитывать, что при концентрации ниже 4 моль/л HCl сурьма выпадает в осадок. Обязательным этапом является элюирование большим объемом 8 моль/л HCl. Если элюировать колонку напрямую 5 моль/л HF без предварительного элюирования большим объемом 8 моль/л HCl, значительное количество Sb будет проскакивать вместе с индием. На первой стадии (рис. 6) основная часть Sb задерживается на колонке. Фактор очистки индия от сурьмы на данной стадии составил около  $10^3$ , что требует дополнительной очистки. Так же, вместе с индием, раствором 5 моль/л HF элюируются  $^{89}\text{Zr}$  и  $^{87}\text{Y}$ , которые отделяются на третьей стадии. В растворе 15 моль/л HF и в концентрированной HF вымываются  $^{119m}\text{Te}$  и  $^{117m}\text{Sn}$  с примесью сурьмы, данные фракции далее используются для разделения Te от Sn.

**Стадия 2.** Sb вымывается во фракциях нанесения и домывается в 1 моль/л  $\text{HNO}_3$  вместе с  $^{89}\text{Zr}$  и  $^{101m}\text{Rh}$  (рис. 7). Трехвалентные  $^{111}\text{In}$  и  $^{87}\text{Y}$  вымываются вместе в 2 моль/л  $\text{HNO}_3$ .

**Стадия 3.** При элюировании 0.3 моль/л HCl вымываются  $^{101m}\text{Rh}$ ,  $^{106m}\text{Ag}$  и часть  $^{89}\text{Zr}$  (рис. 8), при этом 90% циркония задерживается на колонке. Индий из-за образования хлоридных комплексов элюируется с колонки раствором 0.6 моль/л HCl,

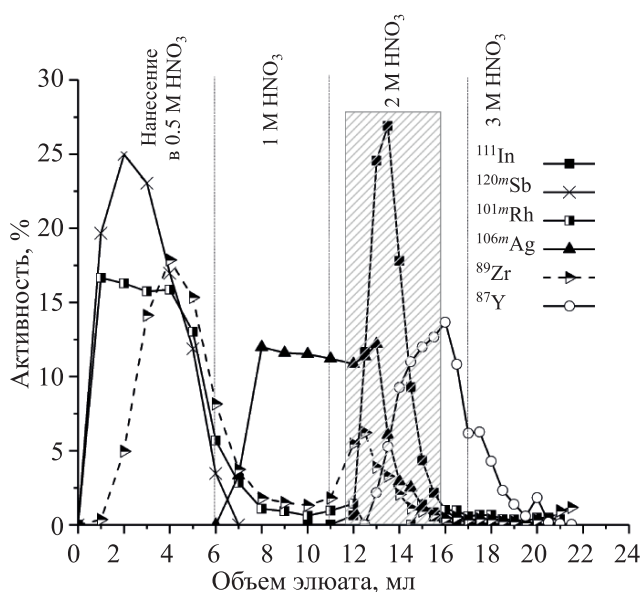


Рис. 7. Хроматограмма 2 стадии разделения на катионите Dowex 50×8 (H<sup>+</sup>-форма, 200–400 меш, высота 100 мм, диаметр 3 мм). Заштрихованной областью обозначены фракции, используемые в следующем разделении.

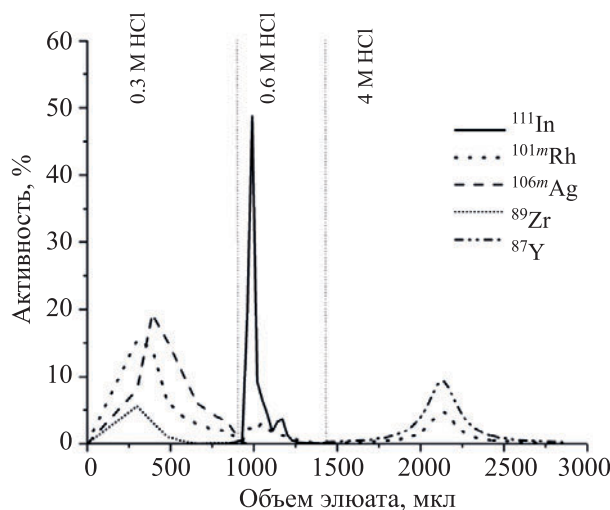


Рис. 8. Хроматограмма 3 стадии разделения на смоле Aminex A-6 (H<sup>+</sup>-форма, высота 45 мм, диаметр 2.5 мм).

что позволяет разделить трехвалентные In и Y.  $^{87}\text{Y}$  далее полностью элюируется с колонки раствором 4 моль/л HCl. Степень очистки от родия на данной стадии составила порядка  $10^1$ , а степень очистки на всех трех стадиях –  $10^4$ . При необходимости увеличения степени очистки от родия может быть повторена стадия 2 на катионитной колонке. При использовании фракций индия-111 в исследованиях методом ВУК примесь  $^{101m}\text{Rh}$  не оказывала сколько-нибудь значимого влияния.

**Разделение Te/Sn.** В методике учитывали коэффициенты распределения целевых элементов на смоле UTEVA [20]. В 8 моль/л HCl оба элемента имеют достаточно высокие значения коэффициента распределения  $K_d(\text{Sn}) = 850$ ,  $K_d(\text{Te}) = 320$ , что отвечает хорошей сорбции на смоле. В 1 моль/л HCl  $K_d(\text{Sn}) = 490$  и  $K_d(\text{Te}) = 5.1$ ;  $^{119m}\text{Te}$  ( $T_{1/2} = 4.7$  сут) элюируется с колонки, тогда как  $^{117m}\text{Sn}$  ( $T_{1/2} = 14$  сут) надежно задерживается на смоле. Данная стадия позволила надежно отделить Te от Sn (рис. 9). Однако вместе с этими элементами также вымывается  $^{120m}\text{Sb}$  в количестве менее 15 кБк (0.01% от материала мишени Sb). Целью данного этапа было разделить только Te от Sn. Если требуется очистка от Sb, то следует повторить разделение на анионите (аналогично стадии 1).

Кроме этого, интересно заметить, что теллур в данной системе вымывается вместе с четырехвалентным цирконием (рис. 9). При целевой наработке  $^{119m}\text{Te}$  путем облучения сурьмы протонами с энергией 40–80 МэВ радионуклиды циркония не будут нарабатываться в отличие от нашего случая, тем более ценной является информация о возмож-

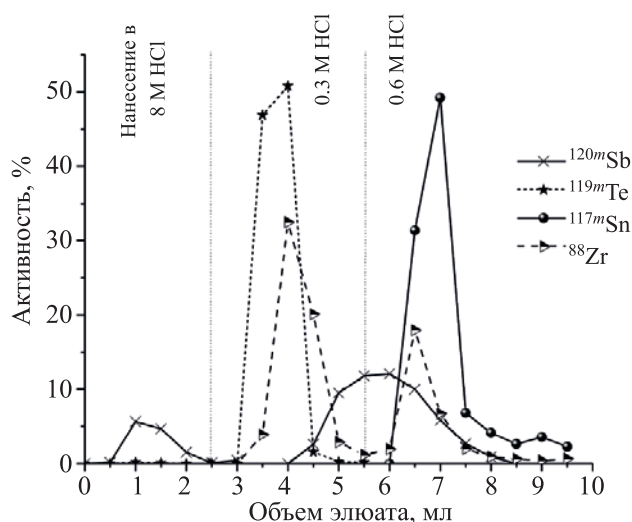


Рис. 9. Хроматограмма стадии разделения Te/Sn на смоле UTEVA (100–150 мкм, 2 мл).

ных примесях для планирования получения  $^{119m}\text{Te}$  и создания генератора  $^{119m}\text{Te}$ – $^{119}\text{Sb}$

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определенная нами скорость наработки  $^{111}\text{In}$  облучением сурьмяной мишени протонами 600 МэВ на внутреннем пучке Фазотрона ЛЯП ОИЯИ – 53 МБк/(мкА·ч) – является вполне конкурентноспособной. Препарат содержит относительно низкое количество  $^{114m}\text{In}$  (2% от целевого изотопа на конец облучения). Дальнейшее разделение индия проводили по трехступенчатой схеме. Радиохимический выход  $^{111}\text{In}$  составлял 85%, степень очистки от материала мишени – не менее  $10^9$ . Вся процедура разделения занимала приблизительно 12 ч, но она может быть значительно сокращена при рутинном производстве радионуклида. Самым длительным процессом является выпаривание фракций индия после первого разделения, однако данный процесс может быть интенсифицирован. Индий-111, полученный по разработанной методике, уже неоднократно применялся для изучения комплексообразования методом ВУК, при этом относительно низкое содержание  $^{114m}\text{In}$  не оказывает влияние на исследования.

Также в настоящей работе описана наработка и разделение радионуклидов  $^{117m}\text{Sn}$  и  $^{119m}\text{Te}$ . Представляется весьма перспективным получение  $^{119m}\text{Te}$  для потенциального использования генератора  $^{119m}\text{Te}$  →  $^{119}\text{Sb}$  облучением мишеней сурьмы на ускорителях с энергией протонов 40–50 МэВ и выше.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Das S.K., Guin R., Saha S.K. // Appl. Radiat. Isot. 1996. Vol. 47, N 3. P. 293.
2. Солодкий В.А., Иванова В.В., Паньшин Г.А., Ставицкий П.В. // Радиология – практика, 2010. Т. 4. С. 42.
3. Lewis S.S., Cox G.M., Stout J.E. // Open Forum Infect. Dis. 2014. Vol. 2, ofu089. P. 1.
4. Abdel-Nabi H., Doerr R.J. // Semin. Nucl. Med. 1993. Vol. 23, N 2. P. 99.
5. Forrer F., Uusijärvi H., Waldherr C., Cremonesi M., Bernhardt P., Mueller-Brand J., Maেকে H.R. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2001. Vol. 31. P. 1257.
6. Chamberlain M.C., Kormanik P.A. // Neurology. 1996. Vol. 46. P. 1674.
7. Hemmingsen L., Butz T. // Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry. 2011. doi 10.1002/9781119951438.eibc0299
8. Bozhikov G.A., Bontchev G.D., Ivanov P.I., Priemyshchev A.N., Maslov O.D., Milanov M.V., Dmitriev S.N. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2003. Vol. 258, N 3. P. 645.
9. Nortier F.M., Mills S.J., Steyn G.F. // Appl. Radiat. Isot. 1990. Vol. 41, N 12. P. 1201.
10. Zaitseva N.G., Knotek O., Kowalew A., Mikecz P., Rurarz E., Khalkin V.A., Ageev V.A., Klyuchnikov E.E., Kuzina L.A., Linev A.F. // Appl. Radiat. Isot. 1990. Vol. 41, N 2. P. 177.
11. Lahiri S., Maiti M., Ghosh K. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2012. Vol. 297, N 3. P. 309.
12. Engle J.W., Birnbaum E.R., Fassbender M.E., John K.D., Nortier F.M. // Proceedings of Cyclotrons. 2013. P. 451. ISBN: 978-3-95450-128-1.
13. Schumann D., Stowasser T., Dressler R., Ayranov M. // Radiochim. Acta. 2013. Vol. 101. P. 501.
14. Panteleev V.N., Barzakh A.E., Batist L.Kh., Fedorov D.V., Ivanov V.S., Moroz F.V., Molkanov P.L., Orlov S.Yu., Volkov Yu.M. // Rev. Sci. Instrum. 2015. Vol. 86. P. 123.
15. Haddad F., Ferrer L., Guertin A., Carlier T., Michel N., Barbet J., Chatal J. // Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging. 2008. Vol. 35. P. 1377.
16. Thisgaard H., Jensen M. // Appl. Radiat. Isot. 2009. Vol. 69. P. 34.
17. Философов Д.В., Рахимов А.В., Божиков Г.А., Карауванов Д.В., Лебедев Н.А., Норсеев Ю.В., Садыков И.И. // Радиохимия. 2013. Т. 55, № 4. С. 339.
18. Ferrari A., Sala P.R., Fasso A., Ranft J. // CERN 2005-10. 2005. INFN/TC\_05/11, SLAC-R-773.
19. Lagunas-Solar M.C., Carvacho O.F., Yang Seung-Tai, Yang Yu. // Appl. Radiat. Isot. 1990. Vol. 41, N 6. P. 521.
20. Marinov G.M., Marinova A.P., Medvedev D.V., Dadakhanov J.A., Milanova M.M., Happel S., Radchenko V.I., Filosofov D.V. // Radiochim. Acta. 2016. Vol. 104, N 10. P. 735.



# СИНТЕЗ МЕЧЕННЫХ ТРИТИЕМ ПРОЛИНОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ДОФАМИНА, СЕРОТОНИНА И ДОКСОРУБИЦИНА, СОДЕРЖАЩИХ *трет*-БУТИЛОКСИКАРБОНИЛЬНУЮ ГРУППУ ИЛИ ЛАУРИНОВУЮ КИСЛОТУ

© 2020 г. В. П. Шевченко\*, Л. А. Андреева, И. Ю. Нагаев, К. В. Шевченко, Н. Ф. Мясоедов

Институт молекулярной генетики РАН, 123182, Москва, пл. Курчатова, 2

\*e-mail: ATRegister@mail.ru

Получена 17.04.2019, после доработки 22.05.2019, принята к публикации 23.05.2019

Впервые синтезированы предшественники для получения меченных тритием *Woc*-Gly-Pro-DOPA, *Woc*-Gly-Pro-Srt, LA-Gly-Pro-DOPA, LA-Gly-Pro-Srt, *Woc*-Pro-DOPA, *Woc*-Pro-Srt, *Woc*-Gly-Pro-Dox, LA-Gly-Pro-Dox, *Woc*-Pro-Dox. Для введения трития использованы N-защищенные *трет*-бутилоксикарбонильной группой или лауриновой кислотой производные дегидропролина. Предложенный подход позволял получать меченые соединения с высоким выходом и молярной радиоактивностью. Предложена новая методика очистки нерастворимых в воде соединений с использованием твердофазной экстракции.

**Ключевые слова:** синтез, тритий, дофамин, серотонин, доксорубицин, производные пептидов

**DOI:** 10.31857/S0033831120030090

Существует известная проблема доставки биологически активного вещества (лекарства) в орган-мишень, т.е. непосредственно в те ткани организма, которые необходимо лечить [1–3]. Актуальность подобной задачи связана с тем, что это позволяет уменьшить дозу, используемую для лечения, что, в свою очередь, уменьшает негативные последствия, связанные с воздействием препарата на здоровые ткани организма. Нередко для этого препарат заключают в капсулы, в липосомы, используют смеси этих соединений с различными протекторами, например, антиоксидантами, но это не всегда приводит к решению поставленной проблемы [4–9]. В этом плане интересна работа [10], где в качестве пролекарства предлагается синтез биологически активного соединения с пептидным фрагментом. Смысл этого решения в плане обозначенной выше проблемы заключался в том, что пептидный фрагмент гидролизуетсся с высвобождением биологически активного соединения в клетках мишени, что вызывает необходимый клеточный ответ.

Преимуществом использования аминокислотного или пептидного фрагмента также является увеличение устойчивости биологически активного соединения в физиологических жидкостях и тканях живого организма. Например, устойчивость биогенных аминов повышается, если аминокислотную группу превратить в амидную. Амино- и карбоксипептидазы в экспериментах *in vitro* хуже гидролизуют такие связи. Z-Gly-Pro-DOPA, Z-Gly-Pro-Srt, *Woc*-Gly-Pro-DOPA, *Woc*-Gly-Pro-Srt, LA-Gly-Pro-DOPA оказались устойчивы в присутствии лейцинаминопептидазы и карбоксипептидазы (Z – бензилоксикарбонильная группа, *Woc* – *трет*-бутилоксикарбонильная группа, DOPA – дофамин, Srt – серотонин, LA – лауриновая кислота) [11].

Кроме того, разные заместители, конденсированные с биогенными аминами, изменяют способность таких соединений преодолевать гематоэнцефалический барьер (ГЭБ). Влияние строения вещества на преодоление ГЭБ исследовалось с привлечением большого массива данных, имеющих в научной литературе. На основании этих

**Таблица 1.** Расчетные данные по распределению производных доксорубина (Dox), DOPA, серотонина между кровью и тканями мозга

Соединение	$AUC_{\text{мозг}}/AUC_{\text{кровь}}$
Вос-Gly-Pro-DOPA	0.085
Z-Gly-Pro-DOPA	0.059
LA-Gly-Pro-DOPA	0.436
Вос-Pro-DOPA	0.129
Z-Pro-DOPA	0.089
Вос-Gly-Pro-Srt	0.079
Z-Gly-Pro-Srt	0.054
LA-Gly-Pro-Srt	0.427
Вос-Pro-Srt	0.120
Z-Pro-Srt	0.081
Вос-Gly-Pro-Dox	0.019
Z-Gly-Pro-Dox	0.013

данных разработаны подходы, позволяющие получить некоторые представления о влиянии природы соединения на содержание его в мозге живого организма ( $AUC_{\text{мозг}}$ ), если известно содержание этого соединения в крови ( $AUC_{\text{кровь}}$ ) (табл. 1) [12, 13].

Предварительный вывод, который можно сделать из этих расчетов, A-Gly-Pro-DOPA и A-Gly-Pro-Srt, A-Pro-DOPA и A-Pro-Srt, A-Gly-Pro-Dox, где фрагмент А – Z или Вос, соединения с Вос-защитой имеют некоторое преимущество перед соединениями с Z-защитой по преодолению ГЭБ. Если же в этих соединениях фрагмент А – остаток жирной кислоты, то расчетное количество  $AUC_{\text{мозг}}$  возрастает, по сравнению с  $AUC_{\text{кровь}}$ , в 4–5 раз.

В данной работе искомый препарат получали конденсацией Вос-Gly-Pro или Вос-Pro с дофамином, серотонином или доксорубином, которые играют важную роль в жизнедеятельности организма. Дофамин и серотонин оказывают большое влияние на процессы, идущие в мозге и в крови живых существ. Их избыток или недостаток могут катастрофически повлиять на функционирование различных органов и тканей [14, 15]. Использование пептидных производных этих соединений может обеспечить более стабильное содержание их в мозге и крови, а также способствовать более эффективному проникновению через ГЭБ [14, 15]. Получение пептидных производных доксорубина позволит использовать его токсические свойства только в опухолях при минималь-

**Таблица 2.** Времена удерживания Вос-Gly-Pro-DOPA, Вос-Gly-Pro-Srt, LA-Gly-Pro-DOPA, LA-Gly-Pro-Srt, Вос-Pro-DOPA, Вос-Pro-Srt, Вос-Gly-Pro-Dox, LA-Gly-Pro-Dox, Вос-Pro-Dox

Соединение	Времена удерживания, мин (градиент)
Вос-Gly-Pro-DOPA	4.46 (30–100); 6.26 (0–100) <sup>a</sup>
Вос-Gly-Pro-Srt	4.74 (30–100); 8.37 (0–100)
LA-Gly-Pro-DOPA	9.31 (30–100); 8.04 (50–100)
LA-Gly-Pro-Srt	8.12 (50–100); 11.25 (30–100)
Вос-Pro-DOPA	4.75 (30–100)
Вос-Pro-Srt	5.11 (30–100)
Вос-ΔPro-DOPA	4.69 (30–100)
Вос-ΔPro-Srt	5.05 (30–100)
Вос-Gly-Pro-Dox	9.11 (30–100)
Вос-Pro-Dox	9.25 (30–100)
LA-Gly-Pro-Dox	10.81 (50–100)

<sup>a</sup> 0.1% CH<sub>3</sub>COOH-ацетонитрил.

ном ущербе для здоровых тканей организма человека [1–3].

Целью данной работы является синтез меченых тритием Вос-Gly-Pro-DOPA, Вос-Gly-Pro-Srt, LA-Gly-Pro-DOPA, LA-Gly-Pro-Srt, Вос-Pro-DOPA, Вос-Pro-Srt, Вос-Gly-Pro-Dox, LA-Gly-Pro-Dox, Вос-Pro-Dox.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы, реагенты и растворители – коммерческие препараты. Вос-Gly-Pro-DOPA, Вос-Gly-Pro-Srt, LA-Gly-Pro-DOPA синтезированы по методике [11]. Синтез LA-Gly-Pro-Srt, Вос-Pro-DOPA, Вос-Pro-Srt, а также соединений, содержащих дегидропролин, проводили по методам [16, 17]. Исходные и конечные продукты охарактеризованы с использованием метода ВЭЖХ и масс-спектрометрии. Анализ проводили на хроматографе Милихром А-02 с использованием колонки ProntoSIL-120-5-C18 AQ DB-2003 (2×75 мм, размер частиц 5 мкм) в градиенте метанола в 0.1%-ной уксусной кислоте. Скорость подачи элюента – 0.2 мл/мин, длины волны 210 нм (табл. 2). Препараты очищали методом ВЭЖХ (табл. 3).

Как видно из приведенных данных (табл. 3), проблемы отделения дофамина, серотонина или доксорубина от конечных продуктов не будет. Время удерживания в аналогичных условиях анализа у доксорубина 5.08 (30–100), 9.78 мин (10–100), у серотонина – 4.86 мин (0–100), у дофамина – 0.99 мин (0–100, 0.1% CH<sub>3</sub>COOH-ацетонитрил).

Условия препаративной очистки меченых препаратов приведены в табл. 3.

Синтез меченых соединений с использованием меченых реагентов проводили по методикам, применяемым для синтеза немеченых пептидов [18].

Оптимизацию введения трития проводили по методикам [19]. Радиоактивность измеряли на сцинтилляционном счетчике LKB1215 с эффективностью регистрации трития около 30% в диоксановом сцинтилляторе. Для сбора и обработки хроматографических данных использовали систему МультиХром 1.5 (ЗАО “Амперсэнд”, Россия).

**Синтез Вос-[<sup>3</sup>H]Pro, Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-DOPA, Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-Srt.** *а.* В раствор 7 мг Вос-ΔPro (ΔPro – дигидропролин) в 0.15 мл этилацетата вносили 7 мг 5% PdO/BaSO<sub>4</sub>. Смесь замораживали жидким азотом и вакуумировали до 0.1 Па. Напускали 70%-ный газообразный тритий (давление 400 гПа) и при комнатной температуре перемешивали раствор 1.5 ч. Раствор вновь замораживали жидким азотом и удаляли избыточный тритий адсорбцией последнего на уране, с последующим вакуумированием. Катализатор отфильтровывали и промывали метанолом (3×1 мл). Лабильный тритий удаляли упариванием реакционной смеси с метанолом (3×3 мл). Анализ проводили на хроматографе Милихром А-02. Выход Вос-[<sup>3</sup>H]Pro 82% (48 Ки/ммоль).

*б.* В раствор 6 мг Вос-ΔPro-DOPA (Вос-ΔPro-Srt) в 0.15 мл метанола вносили 8 мг 5% PdO/BaSO<sub>4</sub>. Смесь замораживали жидким азотом и вакуумировали до 0.1 Па. Напускали 70%-ный газообразный тритий (давление 400 гПа), и при комнатной температуре перемешивали раствор 1.5 ч. Затем избыточный и лабильный тритий, а также катализатор удаляли, как описано выше. Анализ Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-DOPA (Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-Srt) проводили на хроматографе Милихром А-02. Выход Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-DOPA и Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-Srt 43.5 и 54.4% соответственно. Молярная активность 27 и 26 Ки/ммоль соответственно.

**Синтез Вос-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro и LA-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro.** *а.* В раствор 6 мг Вос-Gly-ΔPro в 0.15 мл этилацетата вносили 8 мг 5% PdO/BaSO<sub>4</sub>, замораживали жидким азотом и вакуумировали до 0.1 Па. Напускали 70%-ный газообразный тритий (давление 400 гПа) и при комнатной температуре перемешивали раствор 2 ч. Затем избыточный и

**Таблица 3.** Условия очистки и времена удерживания меченных тритием препаратов<sup>а</sup>

Соединение	Система	Время удерживания, мин
Вос-[ <sup>3</sup> H]Pro	I	18.8
Вос-[ <sup>3</sup> H]Pro-DOPA	I	18.1
Вос-[ <sup>3</sup> H]Pro-Srt	I	18.4
Вос-[ <sup>3</sup> H]Pro-Dox	I	23.4
Вос-Gly-[ <sup>3</sup> H]Pro	I	15.0
LA-Gly-[ <sup>3</sup> H]Pro	II	13.5
Вос-Gly-[ <sup>3</sup> H]Pro-DOPA	III	9.42
Вос-Gly-[ <sup>3</sup> H]Pro-Srt	III	10.1
Вос-Gly-[ <sup>3</sup> H]Pro-Dox	III	20.1
LA-Gly-[ <sup>3</sup> H]Pro-DOPA	II	13.9
LA-Gly-[ <sup>3</sup> H]Pro-Srt	II	14.3
LA-Gly-[ <sup>3</sup> H]Pro-Dox	II	29.3

<sup>а</sup> Колонка 8×150 мм, Kromasil 100C18 7 мкм; элюент А: метанол–вода–AcOH–ТФУ (система I: 20:80:0.1:0.01; система II: 70:30:0.1:0.01; система III: 40:60:0.1:0.01); элюент Б: метанол; линейный градиент от 0% Б до 100% Б за 30 мин, скорость потока 2 мл/мин.

лабильный тритий, а также катализатор удаляли, как описано выше. Анализ Вос-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro проводили на хроматографе Милихром А-02 с использованием колонки ProntoSIL-120-5-C18 AQ DB-2003 (2×75 мм, размер частиц 5 мкм), градиент – от 0 до 100% В за 12.5 мин: система А – 0.1% CH<sub>3</sub>COOH, В – ацетонитрил, время удерживания 5.76 мин. Выделение меченого соединения проводили ВЭЖХ в системе I (табл. 3). Выход препарата 92% (48 Ки/ммоль).

В аналогичных условиях проводили введение трития в LA-Gly-ΔPro. Очистку проводили в системе II (табл. 3). Выход LA-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro 90% (41 Ки/ммоль).

**Синтез Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-DOPA, Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-Srt, Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-Dox.** *а.* При перемешивании к раствору 1.5 мг (5.5 мкмоль) Вос-[<sup>3</sup>H]Pro в 1 мл хлороформа при комнатной температуре прибавляли 1.4 мг 1-оксibenзотриазола и 2.1 мг (10 мкмоль) дициклогексилкарбодиимида (ДЦГК). Через 10 мин прибавляли 5 мкл Et<sub>3</sub>N и добавляли раствор 1 мг (5.2 мкмоль) DOPA в 0.3 мл диметилформамиде (DMF). Перемешивание продолжали еще 16 ч. DMF удаляли лиофилизацией. Анализ проводили на хроматографе Милихром А-02 в градиенте 0.1% CH<sub>3</sub>COOH–ацетонитрил от 0 до 100% за 12.5 мин. Время удерживания Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-DOPA –

6.26 мин. Выделение Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-DOPA проводили в системе I (табл. 3). Выход Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-DOPA 73% (48 Ки/ммоль).

б. В аналогичных условиях проводили получение Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-Srt и Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-Dox. Выход Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-Srt и Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-Dox 58% и 45% соответственно, молярная активность обоих препаратов 48 Ки/ммоль.

**Синтез Вос-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-DOPA, Вос-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-Srt, Вос-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-Dox, LA-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-DOPA, LA-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-Srt, LA-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-Dox.** а. 1 мг (3.8 мкмоль) Вос-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro, 0.5 мг (3.8 мкмоль) 1-оксибензотриазола и 1.1 мг (5 мкмоль) ДЦГК в 0.3 мл DMF перемешивали 20 мин при комнатной температуре, затем прибавляли 20 мкл Et<sub>3</sub>N и проводили конденсацию с 1.5 мг DOPA в течение 16 ч. Очистку проводили в системе III (табл. 3). Выход Вос-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-DOPA 80% (48 Ки/ммоль).

б. В аналогичных условиях проводили получение Вос-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-Srt и Вос-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-Dox. Выход Вос-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-Srt и Вос-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-Dox 85 и 70%, соответственно.

в. При перемешивании к раствору 0.9 мг (2.6 мкмоль) LA-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro в 0.15 мл DMF прибавляли 0.6 мг (2.9 мкмоль) ДЦГК. Через 10 мин прибавляли 150 мкл Et<sub>3</sub>N и добавляли раствор 0.6 мг DOPA (3.1 ммоль) в 0.3 мл DMF. Перемешивание продолжали еще 4 ч. Затем добавляли 2 мл хлороформа и перемешивали ночь. Хлороформ упаривали, а DMF удаляли лиофилизацией. Остаток растворяли в этилацетате (2 мл), добавляли 1 мл воды и 0.1 мл уксусной кислоты. Суспензию разделяли центрифугированием. Водную фракцию вновь экстрагировали этилацетатом (2 мл) и центрифугировали. Органические фракции объединяли и упаривали. Анализ LA-Gly-Pro-DOPA проводили методом ВЭЖХ на хроматографе Милихром А-02. Очистку проводили в системе II (табл.3). Выход LA-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-DOPA 46% (41 Ки/ммоль).

г. В аналогичных условиях проводили получение и очистку LA-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-Srt и LA-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-Dox. Выход LA-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-Srt и LA-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-Dox 55 и 40% соответственно, молярная активность обоих соединений 41 Ки/ммоль.

**Особенности методики выделения производных доксорубина.** Полученные 25–30 мг про-

изводного доксорубина (Вос-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-Dox, Вос-[<sup>3</sup>H]Pro-Dox и LA-Gly-[<sup>3</sup>H]Pro-Dox) растворяли в 0.5 мл метанола и наносили на 200 мг сорбента LiChroprep<sup>®</sup>RP-18 (15-25 мкм, Merck Art.13901), используемого в обращенно-фазовой хроматографии. Далее метанол упаривали, и сухой порошок переносили в бюкс. Затем оставшееся в реакционном сосуде вещество вновь растворяли в 0.5 мл метанола, наносили на 200 мг сорбента и высушивали. Операцию повторяли дважды. Полученные фракции LiChroprep<sup>®</sup>RP-18 с нанесенным на них веществом помещали в хроматографическую колонку. При этом сначала вносили сорбент с наименьшим количеством вещества, затем с все нарастающим содержанием искомого препарата, в конце наносили первую фракцию. Элюирование проводили водным метанолом с концентрацией метанола 10 (10 мл), затем 20 (10 мл), 40 (5 мл), 60 (5 мл), 80 (10 мл), 100% (10 мл). Каждую фракцию анализировали на хроматографе Милихром А-02. Доксорубиновые производные обнаружены во фракциях от 60 до 100% метанола. Наибольшее содержание вещества с Вос-защитами наблюдалось при элюировании 80% метанолом. Лауриновые производные элюировали 100%-ным метанолом. Выходы после такой очистки колебались от 70 до 80% от исходного количества.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для введения трития в пролиновый остаток производных дофамина, серотонина и доксорубина можно использовать Вос-ΔPro и A-Gly-ΔPro (фрагмент А – Вос или LA).

Наименьшее количество стадий при работе с мечеными соединениями требуется при использовании A-Gly-ΔPro. В этом случае A-Gly-ΔPro в этилацетате гидрируют газообразным тритием на катализаторе и затем конденсируют с DOPA, доксорубином и Srt. Недостаток этого направления заключается в том, что фрагмент А должен быть устойчив в условиях каталитического гидрирования, т.е. в состав фрагмента А не должны входить соединения с ненасыщенными связями, или он не должен быть группой, которая может быть удалена при восстановлении, как, например, Z-защита.

Этот недостаток можно преодолеть, если ввести тритий гидрированием Вос-ΔPro-DOPA, Вос-ΔPro-Srt с последующим снятием Вос-защиты и



**Таблица 4.** Молярные активности производных дофамина, доксорубина и серотонина, полученные из Boc-Gly-<sup>[3H]</sup>Pro, LA-Gly-<sup>[3H]</sup>Pro и Boc-<sup>[3H]</sup>Pro

Предшественник, МА, Ки/ммоль	Производное, МА, Ки/ммоль		
BocGly- <sup>[3H]</sup> Pro, 48	BocGly- <sup>[3H]</sup> Pro-DOPA, 48	BocGly- <sup>[3H]</sup> ProSrt, 48	BocGly- <sup>[3H]</sup> Pro-Dox, 48
LA-Gly- <sup>[3H]</sup> Pro, 41	LA-Gly- <sup>[3H]</sup> Pro-DOPA, 41	LA-Gly- <sup>[3H]</sup> Pro-Srt, 41	LA-Gly- <sup>[3H]</sup> Pro-Dox, 41
Boc <sup>[3H]</sup> Pro, 46	Boc <sup>[3H]</sup> Pro-DOPA, 46 (27 <sup>a</sup> )	Boc <sup>[3H]</sup> Pro-Srt, 46 (26 <sup>a</sup> )	Boc <sup>[3H]</sup> Pro-Dox, 46

<sup>a</sup> Получены гидрированием BocΔPro-DOPA или BocΔPro-Srt в метаноле.

проведением конденсации с Z-Gly или глицином, защищенным ненасыщенной жирной кислотой. Но, во-первых, в этом случае теряется преимущество в получении меченого препарата с минимальным количеством стадий с мечеными предшественниками. Во-вторых, при тритировании двойной связи в пролине в составе Boc-ΔPro-DOPA, Boc-ΔPro-Srt включение трития будет меньше, так как в отличие от Boc-ΔPro данные соединения нерастворимы в апротонных растворителях и гидрирование приходится проводить в спирте [16, 17]. В-третьих, соединения, содержащие доксорубин, неустойчивы при гидрировании и получить Boc-<sup>[3H]</sup>Pro-Dox таким методом нельзя.

В результате проведенной работы получены Boc-Gly-Pro-DOPA, Boc-Gly-Pro-Srt, LA-Gly-Pro-DOPA, LA-Gly-Pro-Srt, Boc-Pro-DOPA, Boc-Pro-Srt, Boc-Gly-Pro-Dox, LA-Gly-Pro-Dox, Boc-Pro-Dox, содержащие тритий в пролине (табл. 4).

Синтез меченых соединений проводили по методикам, применяемым для синтеза немеченых пептидов [18]. Специфика при воспроизводстве этих методик заключалась в том, что приходилось работать с миллиграммовыми количествами меченых соединений, при этом вклад побочных процессов возрастал. В результате выделение искомого продукта осложнялось, и в ряде случаев требовалась повторная хроматографическая очистка, что сказывалось на конечном выходе меченого препарата. Особенно эти проблемы возникали при выделении соединений, в состав которых входил доксорубин.

Очистка производных доксорубина методом ВЭЖХ затруднена не только тем, что это соединение нерастворимо в воде, но и тем, что в результате реакции в образовавшихся продуктах присутствуют полимеры, которые необратимо адсорбируются на материале хроматографической колонки, что быстро делает ее непригодной для дальнейшего

использования. В таких случаях можно предложить следующую методику. Вещество растворяют в подходящем растворителе, смешивают с материалом, используемым в хроматографии в обращенной фазе. Затем растворитель удаляют. Это позволило полностью нанести продукты реакции даже при соотношении сорбент–вещество 10:1. Сорбент с нанесенным веществом переносят в колонку и проводят экстракцию компонентов смеси водно-метанольным раствором. Несмотря на такое небольшое соотношение фазы к количеству реакционной смеси, удавалось выделить искомым продукт (особенно в случае, если он окрашен) с высокой химической чистотой. Но даже, если продукт визуальнo не идентифицируем, можно подобрать условия экстракции, когда удастся выделить соединение с чистотой более 90%. В ряде случаев, если очищенное таким способом вещество является промежуточным продуктом, то оно может быть использовано при проведении дальнейших реакций или же доочищено далее методом ВЭЖХ.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичной поддержке Программ фундаментальных исследований Президиума РАН “Фундаментальные исследования для разработки биомедицинских технологий” и “Молекулярная и клеточная биология и постгеномные технологии”.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенова А.И. // Практическая онкология. 2009. Т. 10. № 3. С. 168.
2. Minotti G., Menna P., Salvatorelli E., Cairo G., Gianni L. // Pharmacol. Rev. 2004. Vol. 56, N 2. P. 185.

3. *Octavia Y., Tocchetti C.G., Gabrielson K.L., Janssens S., Crijns H.J., Moens A.L.* // *J. Mol. Cell. Cardiol.* 2012. Vol. 52, N 6. P. 1213.
4. *Branco A.F., Sampaio S.F., Moreira A.C., Holy J., Wallace K.B., Baldeiras I., Oliveira P.J., Sardao V.A.* // *Cardiovasc.Toxicol.* 2012. Vol. 12, N 4. P. 326.
5. *Ikegami E., Fukazawa R., Kanbe M., Watanabe M., Abe M., Watanabe M., Kamisago M., Hajikano M., Katsube Y., Ogawa S.* // *Circ. J.* 2007. Vol. 71, N 11. P. 1815.
6. *Kratz F., Ehling G., Kauffmann H.M., Unger C.* // *Hum. Exp. Toxicol.* 2007. Vol. 26, N 1. P. 19.
7. *Lebrecht D., Geist A., Ketelsen U.P., Haberstroh J., Setzer B., Walker U.A.* // *Br. J. Pharmacol.* 2007. Vol. 151, N 6. P. 771.
8. *Soldani C., Scovassi A.I.* // *Apoptosis.* 2002. Vol. 7, N 4. P. 321.
9. *Самура Б.Б.* // *Укр. мед. вестн.* 2008. Т. 12. С. 46.
10. *Huang S., Fang R., Xu J., Qiu S., Zhang H., Du J., Cai S.* // *J. Drug Targeting.* 2011. Vol. 19, N 7. P. 487.
11. *Шевченко К.В., Андреева Л.А., Нагаев И.Ю., Шевченко В.П., Мясоедов Н.Ф.* // *Биомед. хим.* 2019. Т. 65, № 6. С. 498.
12. *Радченко Е.В., Карпов П.В., Соснин С.Б., Дябина А.С., Соснина Е.А., Палюлин В.А., Зефиоров Н.С.* // XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Екатеринбург, 26–30 сентября 2016 г. С. 432.
13. *Дябина А.С., Радченко Е.В., Палюлин В.А., Зефиоров Н.С.* // *Докл. АН.* 2016. Т. 470, № 6. С. 720.
14. *Захаров В.В., Яхно Н.Н.* Когнитивные расстройства в пожилом и старческом возрасте: Методическое пособие для врачей. М., 2005. 71 С.
15. *Ашмарин И.П., Ещенко Н.Д., Каразеева Е.П.* Нейрохимия в таблицах и схемах. М.: Экзамен, 2007. 144 С.
16. *Шевченко В.П., Андреева Л.А., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф.* // *Докл. АН.* 2019. Т. 485, № 2. С. 182.
17. *Шевченко В.П., Андреева Л.А., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф.* // *Докл. АН.* 2019. Т. 487, № 1. С. 41.
18. *Гершкович А.А., Кибирев В.К.* Химический синтез пептидов. Киев: Наук. думка. 1992. 360 С.
19. *Шевченко В.П., Нагаев И.Ю., Мясоедов Н.Ф.* Меченные тритием липофильные соединения. М.: Наука. 2003. 246 С.

# РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МАГНИЙ-ФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИИ: ОБРАЗОВАНИЕ ВОДОРОДА И ПЕРОКСИДОВ

© 2020 г. Г. Л. Быков, В. А. Ершов, Б. Г. Ершов\*

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

Получена 18.04.2019, после доработки 24.05.2019, принята к публикации 31.05.2019

Изучена радиационная стойкость магний-фосфатной керамики  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ . Показано, что действие  $\gamma$ -излучения  $^{60}Co$  сопровождается образованием водорода. Кислород фиксируется в следовых количествах (менее 1% от водорода). При дозе 4–5 МГр выход водорода составляет примерно  $0.055 \pm 0.005$  молекулы/100 эВ. При больших дозах накопление водорода достигает стационарного уровня. Установлено, что образующийся при радиоллизе гидратной воды «окислительный компонент» – пероксид водорода  $H_2O_2$ , наиболее вероятно, взаимодействует с магнием с образованием пероксида магния –  $MgO_2$ . Облучение не влияет заметно на механическую прочность магний-фосфатного компаунда.

**Ключевые слова:** радиоактивные отходы, магний-фосфатная матрица, радиоллиз, водород

**DOI:** 10.31857/S0033831120030107

Безопасная утилизация жидких радиоактивных отходов (ЖРО) является важнейшей задачей, которую необходимо решить для обеспечения успешного развития атомной энергетики. Технология изолирования ЖРО в устойчивые матрицы на основе портландцемента получила распространение для инкорпорирования отходов низкого и среднего уровня активности [1, 2]. При переработке радиоактивных отходов находят применение также магний-фосфатные матрицы (МФМ). В США была разработана магний-калий-фосфатная матрица ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ) для инкорпорирования смешанных отходов низкого и среднего уровня активности [3, 4]. В патенте США [5] описан способ отверждения жидких и твердых отходов с применением магний-фосфатной керамики ( $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ).

Некоторые виды ЖРО в соответствии с действующими нормативами в РФ не могут быть отверждены методами цементирования или остекловывания. Поэтому для таких отходов, содержащих актиниды и нитрат аммония, предлагают использовать магний-калий-фосфатный компаунд [6–9]. По мнению цитируемых авторов, использование «фосфатного цемента» может стать перспектив-

ным для решения проблемы отверждения высоко- [6, 7] и среднеактивных отходов [8, 9]. Подобные матрицы обладают рядом преимуществ по сравнению с используемыми промышленными методами отверждения. Это, прежде всего, большая емкость по отверждаемым РАО и более высокая плотность матрицы [6–9, 10].

Использование магний-фосфатной матрицы осложнено тем, что в условиях длительного хранения отвержденного РАО вследствие распада радионуклидов происходят радиационно-химические превращения ее компонентов. В первую очередь это вызвано радиоллизом воды. Как и в случае компаундов на основе портландцементов, вода в составе МФМ может разлагаться с образованием водорода, пероксида водорода и кислорода. Поэтому необходимо учитывать влияние излучения на свойства цементных материалов и в первую очередь образование водорода при разложении воды [11–13]. Ранее выполненные исследования действия ионизирующего  $\gamma$ -излучения  $^{60}Co$  на матрицы на основе портландцемента подтверждают справедливость такого заключения [12, 13]. Было установлено, что происходит выделение значительных количеств

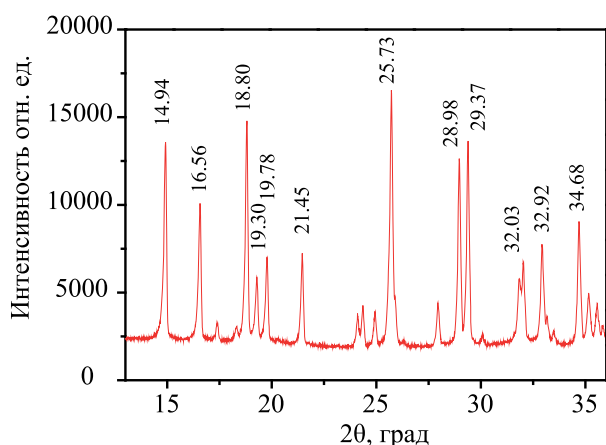


Рис. 1. Дифрактограмма магний-фосфатной керамики  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

водорода с выходом примерно 0.2 молекулы на 100 эВ поглощенной энергии излучения. Поэтому можно предполагать, что излучение радионуклидов при их распаде в фосфатных матрицах также будет сопровождаться выделением значительных количеств взрывоопасных газов, а также преобразованием состава и структуры матриц. Все это может заметно повлиять на их стойкость и, как результат, сказаться на безопасности их использования для отверждения ЖРО. Настоящая работа ставит своей задачей определить состав и количество выделяющегося газа в фосфатном компаунде на примере керамики  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и оценить ее радиационную стойкость.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Магний-фосфатные компаунды ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) изготавливались по известному способу [14]. Для этого смешивались и тщательно растирались 48 г тонкого порошка  $\text{MgO}$  ( $50 \text{ см}^3$ ) в 61%-ном растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . После перемешивания в течение 15–20 мин смесь помещали в стеклянные ампулы размером  $12.5 \times 1.5 \text{ см}$ . Через 5 сут ампулы с затвердевшим цементом вакуумировали и запаивали. Затем проводили облучение на  $\gamma$ -источнике радиоактивного  $^{60}\text{Co}$ . Отношение высоты к диаметру ( $d : h$ ) столбца керамики в ампуле составляло примерно 6 : 1. После облучения ампулу вскрывали и присоединяли к измерительной аппаратуре для определения состава и количества образовавшихся газов (свободный объем в сумме составлял  $11.2 \text{ см}^3$ ). Масса компаунда в опытах обычно составляла 23.9 г, а объем –  $12 \text{ см}^3$ . Измеренная плот-

ность образцов магний-фосфатного цемента равна  $1.98 \text{ г/см}^3$ .

Облучение проводили на  $\gamma$ -установке  $^{60}\text{Co}$ , мощность дозы определяли с помощью ферросульфатного дозиметра; она составляла  $4.5 \text{ кГр/ч}$ .

Состав и количество газов определяли хроматографическим методом при комнатной температуре с использованием колонок, заполненных различными материалами, специфичными для анализа конкретных газов: а) для определения  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CH}_4$  – цеолит 5А (СаА) фракции 0.125–0.4 мм, длина колонки 2 м; б) для определения  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$  – силикагель фракции 0.25–0.4 мм, длина колонки 2 м. В качестве газа-носителя использовали аргон высокой степени чистоты, детектор – катарометр с током 60 мА, скорость газа-носителя  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Измерения проводили на 4 образцах; представленные результаты являются усредненными значениями.

Структуру магний-фосфатного цемента изучали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре DRON-3. Механическую прочность фосфатной матрицы (образцы в форме цилиндра с диаметром 20 и высотой 20 мм) определяли на лабораторном прессе по нагрузке, вызывающей его разрушение.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ осуществляли как для исходного сырья (твердой фазы), так и полученной магний-фосфатной керамики. Дифрактограмма содержит характерные для данного материала интенсивные полосы, которые указаны на рис. 1.

Рентгенограмма содержит интенсивные рефлексы в области  $2\theta$   $14.94^\circ$ – $34.68^\circ$  которые соответствуют рефлексам гидрофосфата магния состава  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  со структурой минерала ньюбеиита с орторомбической сингонией и пространственной группой  $P6_3ca$  [15].

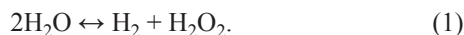
В таблице сопоставлены межплоскостные расстояния для  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  из базы данных с аналогичными значениями для материала, полученного в вышеописанных опытах. Хорошее совпадение подтверждает идентичность материалов.

Результаты хроматографического анализа показали, что при облучении магний-фосфатного компаунда в свободный объем ампулы выделяется преимущественно водород. Это вызвано ради-



олитическим разложением воды, составляющей примерно 28% массы компаунда. После каждого измерения ампулу вновь вакуумировали, запаивали и ставили на дальнейшее облучение. На рис. 2 представлена зависимость суммарного количества выделения водорода от поглощенной дозы.

Из данных, приведенных на рис. 2, можно заключить, что вплоть до дозы 4–5 МГр выделение водорода из материала происходит примерно линейно и пропорционально поглощенной дозе. Радиационно-химический выход на этом участке составляет  $0.055 \pm 0.005$  молекулы/100 эВ. При более высоких дозах процесс выделения водорода замедляется и постепенно выходит на стационарное состояние. При дозе  $\geq 12$  МГр выход равен примерно 0.001 молекулы/100 эВ. Можно полагать, что в процессе облучения образующийся водород накапливается в твердой фазе и его концентрация в материале постепенно достигает предельного значения. Известно, что при радиолитическом разложении воды наряду с водородом образуется пероксид водорода. Условно процесс выхода накопления водорода на стационарный режим можно связать с установлением равновесия типа



Повышение температуры ускоряет процесс диффузии газа в материале. Это обстоятельство необходимо учитывать при решении практических задач по инкапсулированию радиоактивных отходов в матрицу. Распад радионуклидов вызывает выделение тепла, что должно влиять на скорость выделения водорода. Поэтому было изучено выделение водорода в свободный объем при нагреве до  $70^\circ\text{C}$  предварительно облученного фосфатного цемента. Результаты для нескольких поглощенных доз представлены на рис. 2. Видно, что повышение температуры приводит к выделению из облученного материала дополнительного количества водорода. С увеличением поглощенной дозы относительная “температурная прибавка” снижается. Таким образом, помимо выделившегося водорода в объеме материала присутствует некоторое количество «растворенного» в нем газа.

Энергия ионизирующего излучения поглощается материалом со сложным составом пропорционально электронным долям составляющих компонентов. В гидратах солей вследствие большего потенциала ионизации катионов и анионов погло-

щения межплоскостных расстояний ( $d$ , Å) для  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$d_p$ , по базе данных	$d_s$ , эксперимент
5.94218	5.99169
5.34050	5.39011
4.71226	4.74881
3.43942	3.47991
3.04153	3.05172
2.79115	2.80323
2.72261	2.72981

щенная ими энергия передается молекулам воды [16, 17]. Поэтому радиолитические превращения магний-фосфатного компаунда затрагивают в первую очередь содержащуюся в нем гидратную воду.

Известно [16, 18], что при радиолитическом разложении жидкой воды происходит образование ионно-радикальных (гидратированного электрона  $e_{aq}^-$ , атома Н и гидроксильного радикала ОН) и молекулярных продуктов ( $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Действие излучения на воду в МФМ ( $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) приводит к образованию конечных продуктов – водорода и пероксида водорода [реакция (1)]. Поскольку  $\text{H}_2\text{O}_2$  неустойчив и склонен распадаться с образованием кислорода, можно было ожидать присутствия в составе выделяемого при облучении керамики газа, помимо водорода, также и кислорода. Однако измерения показали, что кислород практически не возникает на раннем этапе облучения вплоть до дозы 4–5 МГр, когда водород накапливается пропорционально поглощенной дозе. Только при дозах  $\geq 4$ –5 МГр фиксируются его появление в очень небольшом количестве. Так, в диапазоне доз от 4 до 11 МГр количество кислорода составляет примерно  $0.05$ – $0.2$  см<sup>3</sup>. При этом не обнаруживается сколько-либо выраженной зависимости его выхода от поглощенной дозы. В то же время в этом же диапазоне доз выход водорода увеличивается от 6 до 12 см<sup>3</sup>, т.е. доля кислорода не превышает 1%. Можно говорить о присутствии всего лишь следов этого газа. Практическое отсутствие кислорода указывает на то, что пероксид водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , наиболее вероятно, сохраняется в объеме неорганического материала или, скорее всего, связывается его компонентами.

Аналогичная ситуация была ранее обнаружена нами также для бетона на основе портландцемента [12, 13]. При выделении значительного количества водорода при действии излучения на него появле-

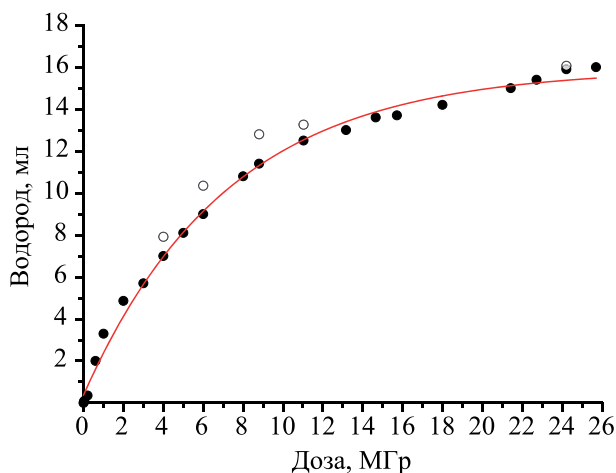
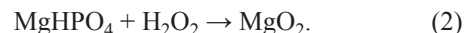


Рис. 2. Зависимость объема водорода от дозы при  $\gamma$ -облучении магний-фосфатного компаунда (масса 23.9 г, и соотношение  $h : d = 6 : 1$ ). Мощность дозы 4.5 кГр/час. Черные кружки – после облучения, светлые – после дополнительного нагревания при 70°C.

ния кислорода также не наблюдалось. Это объяснялось тем, что вода в цементном компаунде насыщена солями, которые также способны принимать участие в радиолитических превращениях. В частности, они могут «поглощать»  $H_2O_2$ . Гидроксид кальция в бетоне взаимодействует с  $H_2O_2$  с образованием устойчивого и нерастворимого пероксида кальция  $CaO_2 \cdot 8H_2O$ . Пероксиды – содержат пероксогруппу  $-O-O-$ , и их образование характерно для щелочных и щелочноземельных металлов при их взаимодействии с пероксидом водорода [19]. Сходный процесс, по нашему мнению, имеет место и в случае магний-фосфатных цементов. Полученные результаты подтверждают этот вывод. В облученных магний-фосфатных компаундах нами был обнаружен пероксид магния  $MgO_2$ . Для его выявления использовали известный способ анализа. Навеску (2 г) порошка материала (доза 1.5 МГр) выдерживали в 50 мл воды, далее добавляли 5 мл 50%-ной  $H_2SO_4$  и титровали раствором 0.1 моль/л  $KMnO_4$ . Содержание  $MgO_2$  составило  $(2.0 \pm 0.5) \times 10^{-4}$  моль на 1 моль основного вещества. Для проверки возможности образования  $MgO_2$  в реакции  $H_2O_2$  с  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  порошок керамики смешивали с раствором  $H_2O_2$ , выдерживали в течение 10 мин и далее тщательно сушили в вакууме для удаления избытка пероксида водорода и воды. Химический анализ подтвердил образование в этих условиях  $MgO_2$ . Исследования количествен-

ных закономерностей и свойств пероксидов в облученных фосфатных компаундах продолжаются.

Таким образом, можно заключить, что содержащийся в компаунде магний преобразует пероксид водорода, образующийся при радиолитическом гидролизе гидратной воды, в пероксид магния в реакции типа



Следует отметить, что образование и свойства  $MgO_2$  хорошо изучены еще в прошлом веке. Это соединение устойчиво и широко используется в промышленности и медицине [19]. Пероксиды большинства щелочных и щелочноземельных металлов могут быть синтезированы непосредственно при обработке растворов их щелочей и солей пероксидом водорода [19]. Мы предполагаем, что подобное «связывание» окислительного продукта радиационного разложения воды – пероксида водорода  $H_2O_2$  – имеет место при радиолитическом разложении различных фосфатных цементов ( $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ,  $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$  и др.), содержащих щелочные и щелочноземельные металлы. В результате при их облучении в газовую фазу выделяется преимущественно водород, а окислительные продукты радиолитического разложения накапливаются в объеме материала в виде пероксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Накопление окислителя, каким является  $MgO_2$ , при  $\gamma$ -облучении  $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$  подавляет образование водорода вследствие усиления роли обратной реакции



В результате в процессе выделения водорода при облучении магний-фосфатных керамик устанавливается равновесие, проявляющееся в выходе образования водорода на стационарный режим (рис. 2):



Вследствие «фиксации» пероксида магния в магний-фосфатных керамиках эти материалы, а также бетоны на основе портландцемента при их использовании в качестве матриц для инкапсулирования РАО будут приобретать окислительные свойства в ходе их хранения вследствие действия ионизирующего излучения распадающихся радионуклидов.

Изучение механической прочности образцов МФЦ при комнатной температуре показало, что вплоть до поглощенной дозы 12 МГр она заметно

не меняется. Исходный материал и облученные до доз 5–12 МГр образцы разрушаются при нагрузке  $56 \pm 4$  кг/см<sup>2</sup>.

Таким образом, действие  $\gamma$ -излучения на магний-фосфатную керамику вызывает радиационно-химическое разложение содержащейся в ней воды и образование водорода. Его выход при поглощенных дозах до 4–5 МГр составляет примерно 0.055 молекулы на 100 эВ поглощенной энергии. При более высоких дозах выделение водорода замедляется. Повышение температуры увеличивает выделение водорода из облученного цемента. Важным является то, что радиолитическое разложение воды не сопровождается выделением кислорода. Это исключает образование гремучей смеси. Однако «окислительный компонент» радиолитической воды сохраняется в структуре МФМ (наиболее вероятно, в форме MgO<sub>2</sub>), что, как можно ожидать, должно приводить к появлению у них окислительных свойств и коррозионной активности. Образование водорода не приводит к разбуханию или разрушению МФК. Нами не выявлено заметного изменения механической прочности материала даже при больших поглощенных дозах. Результаты проведенного исследования радиационной стойкости фосфатного цемента и образования водорода могут быть полезными для оценки уровня активности и типа радиоактивных отходов, которые могут быть инкорпорированы в эту матрицу.

#### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа частично поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № АААА-А16-116121410087-6) и частично Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 19-03-00501).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cement-Based Materials for Nuclear Waste Storage / Eds F. Bart, C. Cau-di-Coumes, F. Frizon, S. Lorente. Springer, 2013. P. 1. doi 10.1007/978-1-4614-3445-0
2. *Соболев И.А., Коренков И.П., Хомчик Л.М., Проказова Л.М.* Охрана окружающей среды при обезвреживании радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1989. 168 с.
3. *Singh D, Barber D, Wagh A, Strain R, Tlustochowicz M.* // Proc. Waste Management Conf. WM'98. Tucson, AZ, 1998.
4. *Wagh A.S., Strain R., Jeong S.Y., Reed D., Krause T., Singh D.* // J. Nucl. Mater. 1999. Vol. 265. P. 295.
5. Патент США №5645518 (G21F 9/20, 1997.07.08)
6. *Vinokurov S.E., Kulyako Yu.M., Slyunchev O.M., Мясоедов Б.Ф.* // J. Nucl. Mater. 2009. Vol. 385, N 1. P. 189.
7. *Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Ваг А.С., Малоней М.Д., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2009. Т. 51, № 1. С. 56.
8. *Винокуров С.Е., Куликова С.А., Громьяк И.Н.* // Успехи в химии и хим. технологии. 2016. Т. 30, № 6 (175). С. 106.
9. *Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф.* // Радиоактивные отходы. 2018. № 2 (3). С. 105.
10. *Yang J.H., Shin J.M., Lee C.H., Neo C.M., Jeon M.K., Kang K.H.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2013. Vol. 295. P. 211.
11. *Bouniol P., Thouvenot P.* // J. Chim. Phys. 1997. Vol. 94. P. 410.
12. *Ершов Б.Г., Юрик Т.К., Быков Г.Л., Гордеев А.В., Козлов П.В., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Глаголенко Ю.В.* // Вopr. радиац. безопасности. 2008. № 1. С. 3.
13. *Быков Г.Л., Гордеев А.В., Юрик Т.К., Ершов Б.Г.* // ХВЭ. 2008. Т. 42, № 3. С. 1.
14. *Abdelrazig, B., Sharp, J., El-Jazairi, B.* // Cement Concr. Res. 1988. Vol. 18, N 3. P. 415.
15. *Boistelle R., Abbona F.* // J. Cryst. Growth 1981. Vol. 54. P. 275.
16. *Лукаев А.К.* Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. М.: Наука, 1986. С. 372.
17. *Котов А.Г., Громов В.В.* Радиационная физика и химия гетерогенных систем. Энергоатомиздат, 1988. 232 с.
18. *Ershov B.G., Gordeev A.V.* // Radiat. Phys. Chem. 2008. Vol. 77. P. 928.
19. *Vol'nov I.I.* Peroxides, Superoxides and Ozonides of Alkali and Alkaline Earth Metals. New York: Plenum, 1966; Springer, 2012. P. 146. doi 10.1007/978-1-4684-8252-2.

# ПЕРВИЧНЫЕ КОЛЛОИДЫ ПРИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ИЗМЕНЕНИИ АЛЮМОФОСФАТНОГО СТЕКЛА С ИМИТАТОРАМИ РАДИОНУКЛИДОВ

© 2020 г. С. В. Юдинцев<sup>a,b,\*</sup>, В. И. Мальковский<sup>a,c</sup>, Е. В. Александрова<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
119017, Москва, Старомонетный пер., д. 35

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

<sup>c</sup> Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., д. 9  
\*e-mail: yudintsevsv@gmail.com

Получена 12.04.2019, после доработки 24.05.2019, принята к публикации 31.05.2019

В России высокоактивные отходы ядерной энергетики (ВАО) включают в Na–Al–P стекло (матрицу) для окончательного размещения в геологическом хранилище на глубине порядка 500 м. Надежность такого хранилища в значительной степени определяется устойчивостью матрицы ВАО в подземных водах – ее способностью прочно удерживать радионуклиды в течение всего времени их опасности. С помощью электронной микроскопии изучены состав и строение коллоидных частиц, образующихся при взаимодействии воды со стеклом и продуктами его кристаллизации при 95°C. Для выделения частиц растворы после опыта пропускали через фильтры с размером пор, уменьшающимся от 450 до 25 нм. Коллоиды представлены фосфатами Na и Al или Sr, Ln и U, их размер в основном превышает 200 нм. Миграция коллоидов из хранилища может быть ограничена за счет барьера на основе уплотненного бентонита и механической задержки частиц вследствие низкой проницаемости пород.

**Ключевые слова:** радиоактивные отходы, стекломатрица, кристаллизация, коллоиды, миграция

**DOI:** 10.31857/S0033831120030119

Перенос радионуклидов подземными водами, в том числе актинидов, во многих случаях осуществляется с участием коллоидных частиц (см., например, [1–4]). К коллоидным относятся частицы с размером от 1 до 1000 нм [5, 6]. Они способны переносить на большие расстояния элементы природного и техногенного происхождения, включая радионуклиды. Коллоидные частицы содержатся в природных водах в количестве  $10^8$ – $10^{17}$  частиц/л или 0.1–5000 мкг/л [3, 7]. Они образуются при разрушении пород, по которым движутся подземные воды, и сложены глинистыми минералами, оксидами и гидроксидами Si, Al, Mn, Fe, Ti, карбонатами, силикатами и органическими веществами, представленными преимущественно гуминовыми и фульвокислотами и микроорганизмами [2, 8, 9]. Нередко органические вещества оседают на бо-

лее крупных неорганических частицах, формируя внешние зоны сложных коллоидов.

Изучение коллоидной миграции радионуклидов является одной из ключевых проблем при обосновании безопасности подземного могильника радиоактивных отходов (ВАО). Среди радиоколлоидов выделяют первичные коллоиды, истинные коллоиды и псевдоколлоиды [2, 3]. Первичные коллоиды связаны с разрушением матрицы радиоактивных отходов (ОЯТ, стекло, цемент) и других инженерных барьеров хранилища – контейнера или бентонитового буфера. При гидролизе катионов актинидов и коагуляции возникают истинные радиоколлоиды, в основном представленные гидроксидами, например  $Pu(OH)_4$ . К появлению псевдоколлоидов приводит сорбция радионукли-



дов на частицах коллоидных размеров, уже существовавших в природных водах. Наряду с образованием радиоколлоида может также протекать и обратный процесс его разрушения, в частности в связи с изменением состава подземных вод.

Изучение образцов пород и подземных вод с участков подземных ядерных испытаний в 1956–1992 гг. на полигоне в штате Невада, США [10] и в 1961–1990 гг. на Семипалатинском полигоне, Казахстан [11] показало, что нелетучие радионуклиды (все актиниды, кроме урана) преимущественно находятся в стеклообразной массе в нижней части полости подземного взрыва. На различном расстоянии от мест ядерных взрывов взяты пробы подземной воды объемом по 200 л [10]. Эту воду фильтровали через поры 1000, 50 и 7 нм с последующим анализом на содержание плутония. Установлено, что более 99% количества Pu, определенного в воде до фильтрования, связано с коллоидными частицами, а данные по соотношению изотопов Pu показали, что его источником является участок испытаний ядерного оружия в 1.3 км от места отбора воды. Поэтому модели миграции, которые учитывают лишь растворенное состояние плутония в воде, недооценивают его более высокую подвижность в виде коллоидов. В работе [12] при изучении коллоидов подземных вод того же полигона показано, что редкие земли и Th связаны с монацитом, цезий и уран находятся в фазе, богатой Si и Fe. Изотоп  $^{60}\text{Co}$  входит в коллоиды на основе оксидов Fe, Ni, Mo и Cr, а Pu ассоциирует с оксидами Mn и Fe.

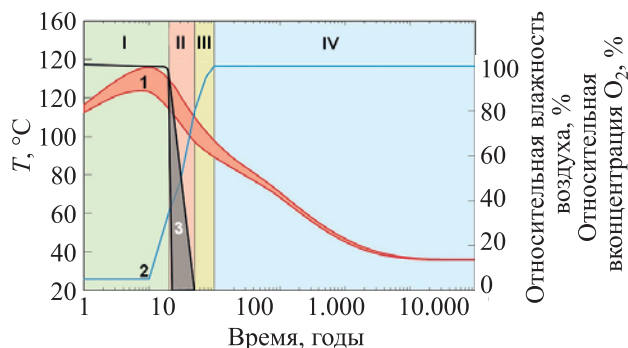
Роль коллоидов в переносе  $^{90}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{239/240}\text{Pu}$  подземными и поверхностными водами показана для Семипалатинского полигона ядерных испытаний, причем основная часть Pu переносится с частицами размером от 7 до 450 нм [13]. В большом числе работ [11–17] показана возможность коллоидной миграции радионуклидов актинидов и продуктов деления в районах размещения радиохимических производств, например, для ПО «Маяк», Южный Урал.

Много работ посвящено изучению образованию коллоидов радионуклидов в связи с захоронением остеклованных ВАО переработки ОЯТ (см, например, [18–21]). Высокорадиоактивные отходы атомной энергетики и оборонной деятельности необходимо изолировать от биосферы на весь срок

их опасности в миллионы лет. Наиболее обоснованный и реализуемый способ решения этой проблемы – включение ВАО в матрицы и размещение на глубинах от 500 до 1000 м в специальных подземных сооружениях – хранилищах [21–23]. Надежность хранилища помимо массива пород, отделяющих хранилище от биосферы, должна обеспечить система инженерных барьеров: матрица, контейнер, чехол, сорбционный буфер, засыпка щебнем пород, бетонная облицовка хранилища. Для ВАО такими матрицами служат щелочные стекла на боросиликатной или алюмофосфатной основе [21–27].

Остеклованные ВАО термодинамически неустойчивы и со временем деградируют. Их кристаллизация может начаться сразу же после слива расплава из печи в контейнеры [21, 24–28]. Она продолжится во временном хранилище остеклованных ВАО из-за их повышенной температуры вследствие радиоактивного распада, а также после размещения матрицы в могильнике. В безводных условиях этот процесс протекает медленно из-за низкой скорости диффузии элементов. Однако кристаллизация стекла будет ускоряться при доступе паров воды в случае разгерметизации контейнера. После закрытия хранилища ВАО условия в нем эволюционируют, что отражено сменой следующих обстановок или стадий (рис. 1): I – высокая температура, низкая влажность воздуха, высокий окислительный потенциал; II – высокая температура, низкая влажность и окислительный потенциал; III – высокие температура и влажность воздуха, низкий окислительный потенциал; IV – низкий окислительный потенциал, снижение температуры до значений у вмещающей среды, проникновение воды из окружающих пород. Эти стадии условно названы: I – «сухая окислительная», II – «сухая восстановительная», III – «гумидная восстановительная», IV – «водонасыщенная восстановительная» стадии. Длительный период сочетания повышенных температур и ненасыщенного пара ускорит деградацию стекломатрицы в случае разрушения контейнера, например вследствие тектонических процессов и смещений пород в хранилище.

В связи с распадом радионуклидов температура может достигать 80–140°C [29–31], после чего будет снижаться по мере уменьшения их количества,



**Рис. 1.** Изменение условий на поверхности канистры с остеклованными ВАО в подземном хранилище в глинах, Швейцария [29]: 1 – температура, 2 – относительная влажность воздуха, 3 – концентрация  $O_2$ . I–IV – стадии эволюции хранилища, пояснения для цифр даны в тексте.

а также рассеяния (отвода) тепла во вмещающие породы. Высокие температура и влажность воздуха будут сохраняться в хранилище многие десятилетия и даже первые сотни лет (рис. 1). И хотя эти значения относятся к захоронению остеклованных ВАО в Швейцарии, близкие оценки изменения температуры со временем получены для хранилища в нашей стране [30]. Воздействие нагретых паров воды интенсифицирует кристаллизацию стекломатрицы отходов [18, 23, 31–33]. Это повлияет на ее устойчивость в водах, в том числе обусловит появление коллоидов радионуклидов с высокой подвижностью в геологической среде. Данный вопрос требует специального рассмотрения.

В России для иммобилизации жидких ВАО используются стекла, содержащие 24–27 мас% оксидов щелочей ( $Na_2O$ ), 20–24%  $Al_2O_3$  и  $Fe_2O_3$ , 50–52%  $P_2O_5$  [23, 25, 28]. Содержание радионуклидов продуктов деления и актинидов в них составляет около 3 мас% [34, 35]. С 1987 г. на ПО «Маяк» произведено более 6400 т алюмофосфатной стекломатрицы с общей активностью около 640 млн Ки. С конца 2017 г. здесь эксплуатируется стекловаренная печь ЭП-500/5, на которой предполагается получить еще 3800 т остеклованных отходов с активностью порядка 570 млн Ки [36]. В результате ожидаемое количество остеклованных ВАО превысит 10 000 т, для их размещения предполагается использовать подземное хранилище шахтного типа [31]. Одно из вероятных мест для сооружения такого объекта – это Нижнеканский гранитогнейсовый массив вблизи Горно-химического комбината в Красноярском крае. Окончательное решение о его сооруже-

нии будет принято после изучения этого участка, в том числе экспериментов в подземной исследовательской лаборатории [31, 37].

Цель данной работы состояла в изучении первичных коллоидов, образующихся в воде при контакте с Na–Al–P стеклами или продуктами раскристаллизации остеклованных отходов, для оценки их возможной роли в переносе радионуклидов подземными водами. Для этого проведены эксперименты с двумя стеклами – простого (Ст-1) и сложного (Ст-2) составов, а также с раскристаллизованным стеклом Ст-2 в результате обработки нагретым паром воды.

**Составы образцов и методика экспериментов.** Имитаторами радионуклидов в образцах (табл. 1) служили U (образец Ст-1) или более сложный набор элементов: U, Cs, Sr, Ni, Ce и Nd (образец Ст-2). Стекла получали плавлением смеси оксидов и метафосфата натрия в алундовых тиглях (4 ч,  $1200^\circ C$ ). Они однородны по строению и имеют постоянный состав в разных участках, что подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии. Для ускорения кристаллизации образцы стекла Ст-2 кубической формы с размером ребра 1 см выдерживали в автоклаве 1 сут при  $300^\circ C$  в среде паров воды с влажностью 66 отн%. За это время они полностью преобразуются в агрегат кристаллических, преимущественно безводных [23, 32, 33], фаз фосфатов (рис. 2). Основная часть U, РЗЭ (имитаторов актинидов) и Sr входит в фосфат со структурой монацита. Еще две водосодержащие фазы обнаружены только на поверхности раскристаллизованного стекла: Cs–U фосфат и гелеобразное вещество, состоящее из Na, P, примеси Cs и Al. Его образование связано, вероятно, с конденсацией (осаждением) элементов из раствора. Можно полагать, что при кристаллизации алюмофосфатного стекла того же состава в безводных условиях будет возникать сходная по набору фаз ассоциация фосфатов. Это предположение базируется на том, что: а) валовой состав образца при этом остается неизменным и б) при объемной кристаллизации образуются безводные фазы фосфатов – а небольшие количества двух водосодержащих фаз наблюдаются только на поверхности образца.

Для исследования процесса коллоидообразования стекло или его закристаллизованный образец

**Таблица 1.** Составы стекол (в мас%), использованные в экспериментах<sup>a</sup>

Оксид	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	SrO	Cs <sub>2</sub> O	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	UO <sub>2</sub>
Ст-1	27.2	21.4	–	47.5	–	–	–	–	–	3.9
Ст-2	17.3	14.0	5.5	51.1	1.1	2.1	2.5	2.1	2.0	2.3

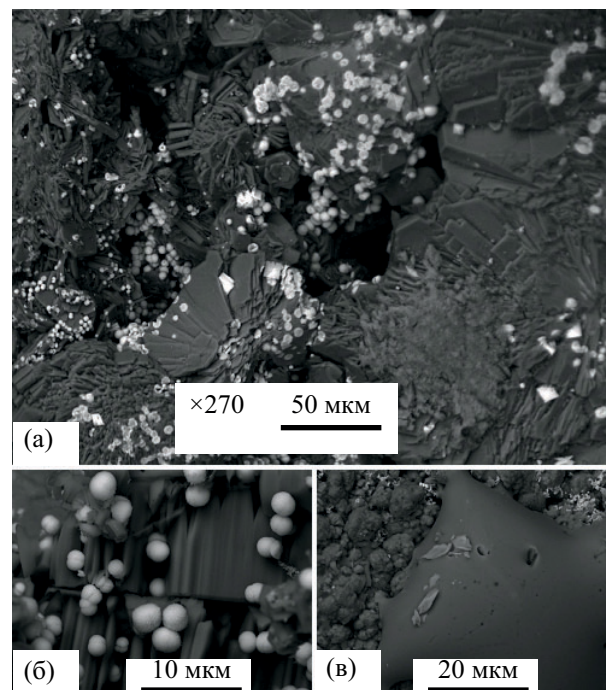
<sup>a</sup>Прочерк – элемент в образце отсутствует. Точность определений 3–5 отн%.

помещали в автоклав вместе с 26 мл дистиллированной воды и выдерживали 40 сут при 95°C. Объем жидкой фазы определялся размерами автоклава, образец с имитаторами радионуклидов полностью погружался в воду. После завершения опыта образец исследовали в сканирующем электронном микроскопе JSM-5610LV с энергодисперсионным спектрометром INCA-450. Раствор, образующийся после взаимодействия воды со стеклом, последовательно фильтровали через мембраны с уменьшающимся размером пор: 450, 200, 100 и 25 нм. Состав раствора до и после фильтрования определялся методом ICP-MS (XII ICP-MS Thermo Scientific), а твердые частицы, задержанные на фильтрах, изучали в высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе JEM-2100 со спектрометром IETEM INCA-350.

**Взаимодействие воды и стекла Ст-1 простого состава.** При взаимодействии воды и образца Ст-1, содержащего в качестве имитатора уран, происходит гетерогенизация стекла – появление пятен размером от 10 до 100 мкм (рис. 3). В пределах пятен наблюдаются зерна фазы с квадратными сечениями, вероятно, оксида урана. Трещины на поверхности образуются вследствие дегидратации стекла при его хранении на воздухе. Это так называемый «гелевый слой» – продукт изменений стекломатрицы ВАО на поверхности контакта с водой. Измененный (гелевый) слой образуется в силу нескольких процессов: диффузии воды в стекло, при обмене протона на катионы щелочных и щелочноземельных металлов, растворении стекла и осаждения элементов после насыщения раствора: Si и Al для боросиликатных стекол, Al и P – для алюмофосфатных композиций [34, 38–47]. Толщина измененного слоя стекла зависит от его состава, температуры, длительности взаимодействия, состава и скорости обновления контактного раствора и т.д. Для B–Si матриц она меняется от долей микрона до нескольких сотен микрон [24, 40–44], но в большинстве случаев не превышает 30–50 мкм даже в длительных (25.75 лет) экс-

периментах при  $T = 90^\circ\text{C}$  и  $P = 100$  бар [44]. По сравнению с исходным стеклом в составе гелевого слоя ниже содержания Ca и Na при часто более высокой концентрации Al и Si, содержание воды в нем меняется в интервале от 9 до 17 мас% [45]. Установлено [46], что актиниды (Np, Pu Am) при изменении стекла преимущественно остаются в поверхностном гелевом слое.

Наличие воды в поверхностном измененном слое алюмофосфатного стекла определяет низкую сумму элементов в его анализах, в нем также уменьшается содержание Na (табл. 3). Установлено существенное изменение состава раствора после фильтрования, особенно через поры диаметром 200 нм: содержание U в нем снижается



**Рис. 2.** СЭМ изображение стекла Ст-2 после обработки ненасыщенным паром воды. Серые кристаллы – Na-Al фосфаты, белые квадратные кристаллы (а) – водный фосфат Cs и U; сферы светлого цвета (б) – фосфат Sr-(Ce,Nd)-U. На снимке (в) – аморфные гелеобразные выделения. Составы всех фаз, найденных в раскристаллизованном образце стекла, приведены в табл. 2.



**Таблица 2.** Составы фаз образца Ст-2, раскristализованном при обработке нагретым паром<sup>a</sup>

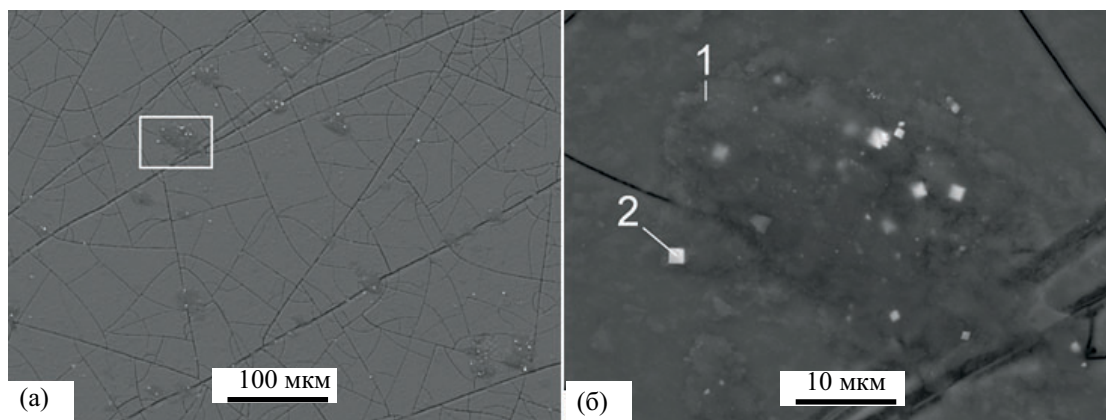
Оксид (мас%)	Na–Al фосфаты		Sr–Ln–U фосфат (монацит)	Cs–U фосфат	Аморфный гель
	тип I	тип II			
Na <sub>2</sub> O	22.9	14.2	–	2.2	30.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.2	14.4	2.0	1.8	1.4
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	53.1	50.4	32.1	18.8	58.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.8	10.1	–	1.3	–
NiO	–	7.0	–	–	–
SrO	–	2.8	11.5	–	–
Cs <sub>2</sub> O	–	1.1	–	15.7	9.3
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	20.6	–	–
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	–	17.9	–	–
UO <sub>2</sub>	–	–	15.9	–	–
UO <sub>3</sub>	–	–	–	60.2	–

<sup>a</sup> Предполагается, что в Cs–U фосфате уран находится как U(VI), а в фазе монацита – как U(IV). Прочерк – ниже предела обнаружения (0.3–0.5 мас%). Точность измерений равна 3–5 отн%. Анализы Cs–U фосфата и геля приведены в расчете на безводный состав и сумму в 100 мас%.

с 0.008 до 0.001 млн<sup>-1</sup> (ppm), а Al – от 0.047 до 0.001 млн<sup>-1</sup>. Это говорит о том, что основная их часть находится в составе частиц размером 200–450 нм. По данным дифракции электронов (рис. 4) среди них имеются как аморфные агрегаты, так и частицы с кристаллической структурой.

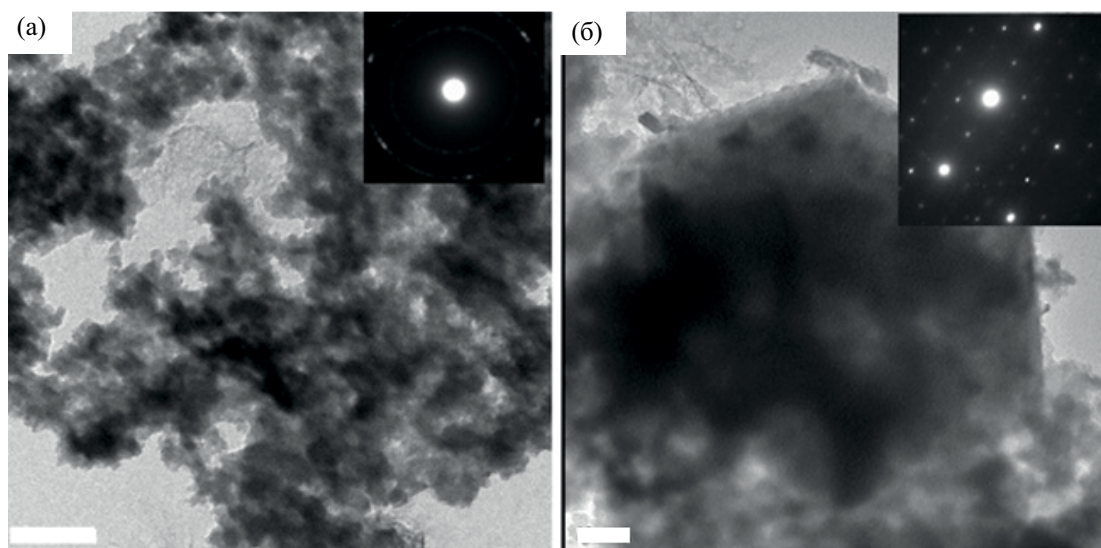
**Взаимодействие стекломатрицы сложного состава (Ст-2) с водой.** Состав раствора в опыте со стеклом Ст-2 существенно меняется после фильтрования через поры диаметром 450 нм. Содержания P и Al снижаются с 5.29 до 2.1 и с 2.98 до 2.57 млн<sup>-1</sup> (табл. 4), что указывает на нахождение элементов в составе коллоидов. Концентрация Ni падает в 2 раза

(с 0.084 до 0.044 млн<sup>-1</sup>), U – почти в 4 раза (с 0.124 до 0.028 млн<sup>-1</sup>). Частицы, задержанные на фильтре, имеют округлую форму (рис. 5) и состоят из Na, P и небольших количеств Cs и Al. Они содержат воду, на что указывают низкие суммы в анализах и вскипание под электронным пучком. Средний состав по 5 определений, приведенный к 100 мас%, характеризуется значениями: 37% Na<sub>2</sub>O, 1% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 57% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 5% Cs<sub>2</sub>O, что близко к составу аморфного вещества (геля) на поверхности раскristализованного стекла Ст-2 (рис. 2б; табл. 2). Из-за неровной поверхности данных выделений и высокого содержания воды точный их



**Рис. 3.** Поверхность стекла Ст-1 после опыта: общий вид (а) и деталь (б). Видны трещины усыхания гелевого слоя и форма выделения разных фаз (составы точек 1 и 2 даны в табл. 2).





**Рис. 4.** Изображение частиц раствора в опыте со стеклом Ст-1 (на врезках – микродифракция) в высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе. Метки 500 (а) и 200 (б) нм.

анализ невозможен, и приведенные цифры нужно рассматривать как примерные, полуколичественные, оценки их состава.

Происхождение этого аморфного водосодержащего гелеобразного материала связано, вероятно, с осаждением. Количество таких частиц сравнительно невелико, так как содержание Na и Cs в растворе после фильтрования меняется слабо (табл. 4).

**Взаимодействие раствора с закристаллизованным образцом стекла Ст-2.** Наиболее заметные изменения состава также отмечаются после прохождения раствора через поры размером 450 нм (табл. 4). Содержания U, Ce, Nd снижаются на порядок ( $\text{млн}^{-1}$ ): с 1.85 до 0.22 (U), с 0.18 и 0.016 (Ce), с 0.136 и 0.012 (Nd), концентрация Sr и Ni падает в 3–4 раза: с 0.864 до 0.252 (Sr) и с 0.096 до 0.038 (Ni), а Al – в 2 раза (с 5.6 до 2.9). Содержание элементов в растворах до фильтро-

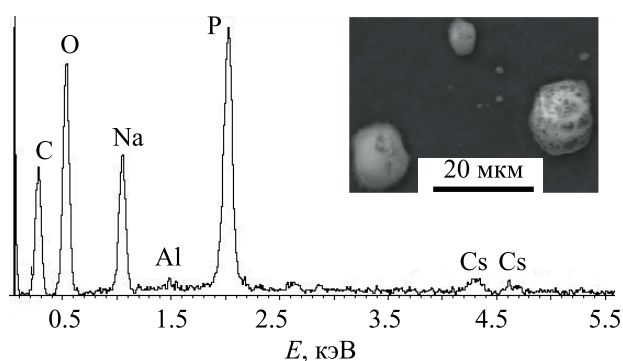
вания в опытах с закристаллизованным образцом по сравнению с опытами с первоначально не измененным стеклом почти не отличаются по Ni, больше в 2 раза для Al, в 6 раз для Sr, в 15 – для Ce, Nd и U, примерно в 70 раз для Na, в 190 для P, и сильнее всего (на 3 порядка) оно увеличилось для Cs. Увеличение содержания Na, Cs и P в растворе выше  $90^\circ\text{C}$  при давлении насыщенного пара воды отмечено в работе [48]. Оно объясняется образованием в процессе кристаллизации стекла растворимых фосфатов Na и Cs. По изменению состава раствора при фильтровании можно заключить, что в опытах со стеклом на долю коллоидной формы приходится до 15 отн% Al и Ni, около 50% P, Ce и Nd, почти 90% U. Для опыта с закристаллизованным образцом значения близкие, кроме P, доля коллоидной формы которого падает до 10%. В обоих случаях Na и Cs находятся в основном в растворенном состоянии.

**Таблица 3.** Состав стекла Ст-1 после опыта, суммы в анализах приведены к 100 мас%

Оксид, мас%	Гидратированный гелевый слой	Точка 1	Точка 2 <sup>б</sup>
Na <sub>2</sub> O	17.6 (27.2) <sup>а</sup>	5.9	4.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.4 (21.4)	54.5	26.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	51.5 (47.5)	32.1	37.6
UO <sub>2</sub>	4.5 (3.9)	5.8	31.3

<sup>а</sup> Исходное стекло.

<sup>б</sup> Наличие Na, Al и P в данном участке связано с захватом окружающего вещества электронным зондом. Положение точек анализа 1 и 2 показано на рис. 3б. Точность определений элементов в образцах 3–5 отн%.



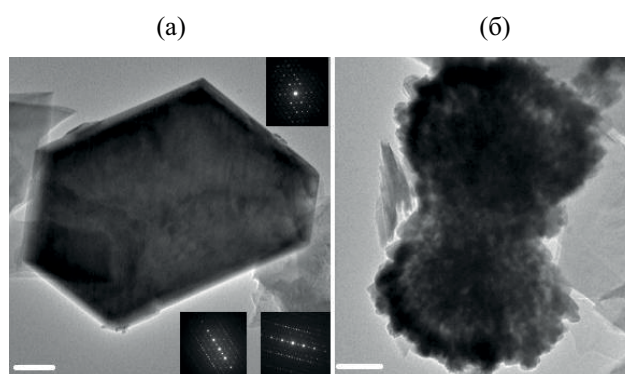
**Рис. 5.** Состав (EDS спектр) и форма частиц (на врезке) в растворе в опытах со стеклом Ст-2. Пик углерода (С) связан с графитовым напылением образца перед анализом в микроскопе.

Наибольшие изменения содержания элементов происходят после фильтра с порами 450 нм, т.е. основная часть коллоидных частиц обладает размерами более 450 нм. Эти частицы имеют правильные или бесформенные очертания (рис. 6). Первые представлены Na–Al фосфатами с кристаллической структурой, что доказывает электронограмма. Вторые сложены фосфатом Sr, Ln и U, они имеют размеры в десятки нм, но также образуют крупные скопления размером в сотни нм. Составы частиц первого типа, мас%: 7.5 Na<sub>2</sub>O, 25.7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 66.2 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.3 FeO, 0.3 NiO; второго – 3.6 Na<sub>2</sub>O, 3.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 45.8 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 0.7 FeO, 2.5 SrO, 15.4 Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 11.0 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 17.6 UO<sub>2</sub>. При анализе выделений второго типа весьма вероятен захват соседних частиц фосфата Na и Al, с которыми они тесно связаны.

**Таблица 4.** Составы (млн<sup>-1</sup>) раствора и его фильтратов после взаимодействия с образцом Ст-2 при 95°C (с – стекло, к – закристаллизованный образец): 1 – исходный раствор, 2–5 – после его фильтрования через поры диаметром 450 (2), 200 (3), 100 (4) и 25 (5) нм [32]<sup>a</sup>

Код образца	Na	Al	P	Ni	Sr	Cs	Ce	Nd	U
с-1	11.1	3.0	5.29	0.08	0.15	0.38	0.013	0.009	0.124
с-2	10.6	2.6	2.1	0.04	0.14	0.42	0.009	0.005	0.028
с-3	11.7	2.7	2.12	0.03	0.16	0.53	0.01	0.005	0.018
с-4	11.9	2.5	2.42	0.06	0.14	0.47	0.008	0.004	0.01
с-5	11.1	2.3	1.54	0.06	0.14	0.44	0.007	0.004	0.002
к-1	763.3	5.6	954.6	0.09	0.86	339.4	0.18	0.136	1.852
к-2	770.5	2.9	937.8	0.04	0.25	343.2	0.016	0.012	0.224
к-3	748.3	2.4	921.3	0.04	0.18	335.3	0.011	0.007	0.14
к-4	742.6	2.6	924.7	0.07	0.16	333.1	0.009	0.005	0.088
к-5	729.6	2.3	894.9	0.06	0.14	331.3	0.008	0.004	0.064

<sup>a</sup> Предел обнаружения 0.01 млн<sup>-1</sup> для легких элементов по Ni включительно и 0.001 млн<sup>-1</sup> для тяжелых, точность определения этих элементов равна 3–10 и 1 отн% соответственно.

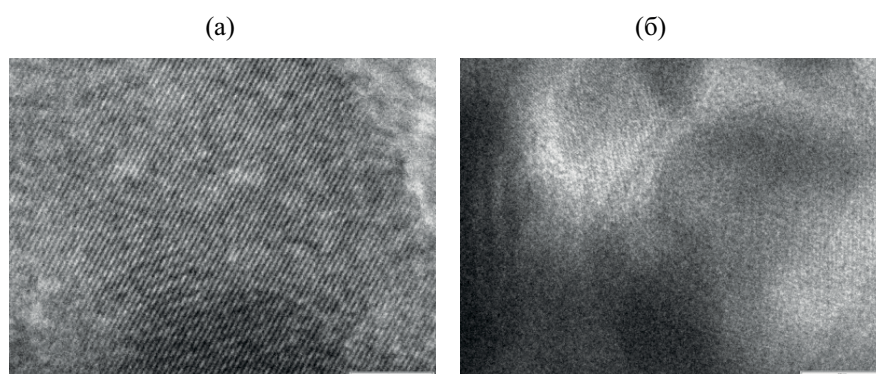


**Рис. 6.** Частицы в растворе опыта с закристаллизованным образцом Ст-2. Слева: фосфаты Na и Al (на врезках – микродифракция фаз), справа: фосфат Sr, Ln и U. Метка равна 200 нм.

Подобные два типа фаз имеются в закристаллизованном стекле (рис. 2, табл. 3), которое, очевидно, и служит их источником. Некоторое расхождение в составах фаз объяснимо, поскольку для точного количественного анализа фаз СЭМ/ЭДС методом необходима ровная и горизонтальная поверхность образца. В случае коллоидных частиц обеспечить данное требование невозможно. По данным дифракции электронов (рис. 6а) и снимков в высоко-разрешающем электронном микроскопе (рис. 7), они могут иметь как кристаллическое строение, так и аморфную неупорядоченную структуру.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Появление частиц первичных коллоидов связано с изменением стекла на контакте с раствором. По



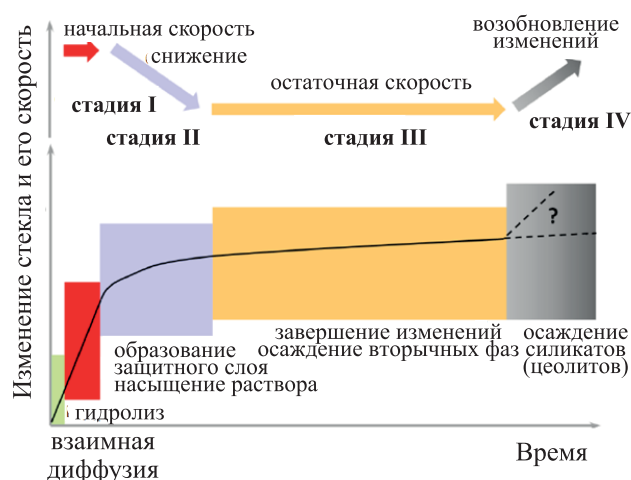
**Рис. 7.** Кристаллическая (а) и аморфная (б) структура частиц, задержанных на фильтре. Снимки в высокоразрешающем электронном микроскопе. Масштабная метка равна 5 нм.

мере формирования поверхностного слоя (измененного стекла) интенсивность разрушения В–Si стекла в водном растворе резко снижается (рис. 8). Появление гелевого слоя замедляет скорость изменения стекломатрицы уже через несколько недель взаимодействия с водным раствором [41, 45, 49]. Тот же пассивирующий эффект предполагается для Al–P стекла [34]. Этот процесс возобновляется при поступлении новых порций раствора, изменении его состава или появления новых фаз (например, цеолитов для В–Si стекломатрицы).

В опытах с первоначально не измененным (аморфным) стеклом гелевый слой служит источником коллоидных частиц в контактном растворе (первичных радиоколлоидов). При выщелачивании закристаллизованного (в результате деградации/старения) стекла количество коллоидов возрастает. Среди них выявлены различные кристаллические и аморфные фазы, слагающие измененный слой стекла на контакте с водами. Деградация В–Si стекломатрицы под действием горячего пара приводит к увеличению выщелачивания из нее актинидов ( $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$ ). Содержание их в растворе возрастает в десятки раз, причем значительная часть находится в коллоидной форме [18, 50, 51]. Способность к образованию коллоидов актинидов зависит от степени их окисления и возрастает от шести- и пентавалентных катионов к трех- и особенно четырехвалентным. На распределение элементов между растворенным состоянием и коллоидной формой влияет состав раствора: органические кислоты и карбонат-анионы способствуют образованию растворенных комплексов радионуклидов. Наличие продуктов коррозии металлического контейнера (оксиды железа) увеличивает долю коллоидной формы актинидов (Pu,

Np) в подземной воде, в том числе за счет восстановления  $\text{Np}^{5+}$  до  $\text{Np}^{4+}$  [52].

Алюмофосфатная стекломатрица также будет деградировать с течением времени. Это проявится в ее кристаллизации при нагреве из-за распада радионуклидов, процесс ускорится при действии паров воды после коррозии контейнера с отходами. Контакт стекломатрицы (или продуктов ее девитрификации) с подземными водами приведет к образованию частиц первичных коллоидов, способных переносить радионуклиды на большие расстояния. Ранее [53] нами показана возможность быстрой фильтрации таких частиц через колонку с порошком гранитогнейсов Нижнеканского массива. Из экспериментальных данных по составу рас-



**Рис. 8.** Последовательные стадии изменения В–Si стекломатрицы отходов при взаимодействии с раствором и процессы, определяющие (лимитирующие) скорость данного процесса [38, 39].



**Таблица 5.** Потенциальная опасность продуктов деления и актинидов при их поступлении в организм с пищей и питьевой водой [54–58]<sup>а</sup>

Радионуклид	$T_{1/2}$ , лет	$\epsilon$ , мЗв/Бк	УВ, Бк/кг	ДК <sub>Б</sub> , Бк/л	ПГП, Бк/год	Токсичность, Т = CD/Г <sup>г</sup>
<sup>90</sup> Sr	29	$2.8 \times 10^{-5}$	4.9	$4.4 \times 10^2$	$3.5 \times 10^5$ ( $1.3 \times 10^4$ ) <sup>б</sup>	2280
<sup>93</sup> Zr	$1.53 \times 10^6$	$1.1 \times 10^{-6}$	120	$2.9 \times 10^4$	$2.4 \times 10^7$ ( $9.1 \times 10^5$ )	$2.44 \times 10^{-4}$
<sup>135</sup> Cs	$2.30 \times 10^6$	$2.0 \times 10^{-6}$	69	$4.0 \times 10^3$	$3.7 \times 10^6$ ( $5.0 \times 10^5$ )	$9.68 \times 10^{-4}$
<sup>137</sup> Cs	30	$1.3 \times 10^{-5}$	11	$5.6 \times 10^2$	$4.4 \times 10^5$ ( $7.7 \times 10^4$ )	499
<sup>238</sup> U <sup>б</sup>	$4.47 \times 10^9$	$1.2 \times 10^{-4}$	3.0	1.8 мг/л	1400 мг/год	$2.34 \times 10^{-6}$
<sup>237</sup> Np	$2.14 \times 10^6$	$2.1 \times 10^{-4}$	1.3	55.5	$4.1 \times 10^4$ ( $4.8 \times 10^3$ )	0.149
<sup>239</sup> Pu	24100	$4.2 \times 10^{-4}$	0.55	81.4	$6.7 \times 10^4$ ( $2.4 \times 10^3$ )	16.6
<sup>240</sup> Pu	6540	$2.5 \times 10^{-4}$	0.55	81.4	$6.7 \times 10^4$ ( $2.4 \times 10^3$ )	60.8
<sup>241</sup> Pu	14	$4.8 \times 10^{-6}$	29	$4.1 \times 10^3$	$3.3 \times 10^6$ ( $2.1 \times 10^5$ )	$9.94 \times 10^3$
<sup>241</sup> Am	432	$2.0 \times 10^{-4}$	0.69	70.3	$5.6 \times 10^4$ ( $2.7 \times 10^3$ )	936
<sup>243</sup> Am	7 380	$2.0 \times 10^{-4}$	0.69	81.4	$6.3 \times 10^4$ ( $2.7 \times 10^3$ )	54.5
<sup>243</sup> Cm	29	$1.5 \times 10^{-4}$	0.91	92.5	$7.4 \times 10^4$ ( $2.0 \times 10^3$ )	$9.96 \times 10^3$
<sup>244</sup> Cm	18	$1.2 \times 10^{-4}$	1.1	130	$1.0 \times 10^5$ ( $3.4 \times 10^3$ )	$1.32 \times 10^4$
<sup>245</sup> Cm	8 500	$2.1 \times 10^{-4}$	0.65	62.9	$5.2 \times 10^4$ ( $2.7 \times 10^3$ )	48.8

<sup>а</sup>  $\epsilon$  – дозовый коэффициент, УВ – уровни вмешательства, ДК<sub>Б</sub> – допустимая концентрация в питьевой воде, ПГП – предел годового поступления при допустимой годовой дозе 5 мЗв;

<sup>б</sup> для <sup>238</sup>U значения ДК<sub>Б</sub> и ПГП даны в мг на литр (в год).

<sup>в</sup> В скобках значения ПГП [55, 56].

<sup>г</sup> Токсичность («Т») грамма радионуклида по [58], CD – доза, вызывающая онкологическое заболевание: чем выше значение «Т», тем опаснее радионуклид.

творя и его фильтратов (табл. 3) можно предположить, что наибольшую потенциальную опасность, а значит и интерес, представляют цезий, уран и РЗЭ (последние – как имитаторы трехвалентных актинидов, Am и Cm). Для Cs она обусловлена высокими содержаниями в воде на контакте с раскристаллизованным стеклом и большим периодом полураспада <sup>135</sup>Cs, а для урана и РЗЭ – с их нахождением в составе коллоидных частиц с высокой способностью к миграции в породе.

**О потенциальной угрозе подземного хранилища высокорadioактивных отходов.** Для характеристики опасности радионуклидов используют понятие радиотоксичности. Ее выражают через эквивалентную дозу ионизирующего излучения, которая рассчитывается как произведение величины поглощенной дозы на средний коэффициент качества излучения, он меняется от 1 для  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения до 20 у  $\alpha$ -частиц [54]. Эквивалентная доза измеряется в зивертах, Зв (1 Зв равен 1 Дж, поглощенному в 1 кг биологического вещества). Для перехода от концентрации (активности) радионуклида, выраженной в беккерелях (Бк – распад в секунду), к эквивалентной дозе используется дозовый коэффициент  $\epsilon$  [54–57].

Он имеет размерность Зв/Бк и для большинства продуктов деления его величина меняется от 1 до 10 нЗв/Бк, а у трансуранических актинидов его значение находится в диапазоне 100–250 нЗв/Бк. При сравнительной оценке опасности радионуклидов, поступающих в организм человека с водой и пищей, используются (табл. 5): уровень вмешательства, допустимая концентрация радионуклидов в воде и их предельное годовое поступление, рассчитываемое из предельной допустимой дозы облучения, для разных категорий населения она составляет 5–20 мЗв/год.

При анализе радиотоксичности вещества и отдельных радиоизотопов в нем применяют также [57–61]: объем воды, необходимый для разбавления некоторой массы (или объема) материала (ОЯТ, ВАО) до предельно допустимого значения; индекс радиотоксичности – произведение активности на дозовый коэффициент, отнесенное к  $10^{-4}$  Зв (предел годовой дозы облучения). Значения этого показателя иногда дают относительно радиотоксичности 8 т урановой руды, необходимой для изготовления 1 т топлива легководных реакторов.

Возвращаясь к анализу опасности от подземного хранилища ВАО, отметим, что вклад ради-



онуклидов в дозу облучения зависит от типа размещенных отходов [62]. Для ОЯТ это:  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{243}\text{Am}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{240}\text{Pu}$ , а для остеклованных ВАО главную роль играют  $^{135}\text{Cs}$ ,  $^{237}\text{Np}$  и дочерние продукты распада  $^{243}\text{Am}$ :  $^{231}\text{Pa}$ ,  $^{227}\text{Ac}$  (семейство актиния  $4\text{N}+3$ ), а также  $^{79}\text{Se}$ . Остановимся на возможной роли цезия. Этот элемент выщелачивается из алюмофосфатного стекла водой даже при комнатной температуре [35]. За 90 сут в раствор перешло от 0.5 до 1.8% содержащегося в стекле цезия, что в несколько раз выше значения для стронция. Рост температуры [25] и кристаллизация стекла [31–33, 48] ускоряют данный процесс (табл. 4). В силу легкой выщелачиваемости, особенно после деградации матрицы, одним из проблемных радионуклидов может оказаться  $^{135}\text{Cs}$  с очень большим периодом полураспада (2.3 млн лет).

Рассмотрим этот вопрос применительно к реальным содержаниям изотопов Cs в ОЯТ, ВАО и матрице. Отношение основных изотопов  $^{137}\text{Cs}$  :  $^{135}\text{Cs}$  в ОЯТ реакторов ВВЭР типа при типичном выгорании (40–45 ГВт·сут/т) составляет порядка  $3.4 \times 10^5$  по активности и около 3.3 в массовых единицах. При общем содержании  $^{135}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$  в ОЯТ, равном 1.9 кг, доля долгоживущего радионуклида  $^{135}\text{Cs}$  составляет 0.42 кг, или 22% [60]. Еще приблизительно половина количества цезия в ОЯТ представлена стабильным  $^{133}\text{Cs}$ , имеется небольшое количество короткоживущего  $^{134}\text{Cs}$  ( $T_{1/2} = 2.1$  года). С ростом выгорания топлива до 70 ГВт·сут/т суммарное количество изотопов цезия растет, а доля  $^{135}\text{Cs}$  увеличивается до 30% [63]. При хранении ОЯТ количество цезия снижается из-за распада  $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$  с изменением их вклада в радиотоксичность [59]. Аналогичных соотношений изотопов Cs можно ожидать для ВАО от переработки ОЯТ и соответственно в составе стекломатрицы. Содержание элемента в высокорadioактивном рафинате переработки ОЯТ реакторов ВВЭР-440 составляет 1.9 г/л [35]. При содержании в стекле 2.64 мас% ВАО на  $\text{Cs}_2\text{O}$  (все изотопы) приходится 0.21 мас%, из которых  $^{135}\text{Cs}$  составляет лишь пятую часть. Таким образом, содержание изотопа в подземной воде на контакте с матрицей будет, вероятно, более чем в 50 раз ниже, чем в растворе нашего опыта. Концентрация  $^{135}\text{Cs}$  в единицах активности соответствует десяткам тысяч Бк/л, что лишь в несколько раз превышает допустимую концентрацию в питьевой воде (табл. 5).

Цезий характеризуется медленной диффузией в бентонитовом буфере (коэффициент диффузии  $10^{-9}$ – $10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с) в силу большого ионного радиуса и высокого коэффициента распределения в системе буфер–вода ( $10^3$ – $10^4$  мл/г) из-за сорбции минералами глин [61, 64]. Это исключит его выход в опасных количествах из хранилища ВАО в биосферу даже после кристаллизации стекломатрицы и повышения концентрации цезия в воде из-за появления растворимых фаз. Для всех оценок и при разных сценариях эволюции хранилища по вкладу в облучение населения цезий уступает другим долгоживущим продуктам деления:  $^{79}\text{Se}$ ,  $^{93}\text{Zr}$ ,  $^{99}\text{Tc}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{126}\text{Sn}$  [69, 66]. Вместе с тем, сорбция частицами подземных вод может вызвать образование псевдоколлоидов того  $^{135}\text{Cs}$ , который в силу длительного периода полураспада может выйти за пределы системы инженерных барьеров хранилища. В частности, установлено [67], что основная часть  $^{135}\text{Cs}$  и  $^{239}\text{Pu}$  в водах Теченского каскада водоемов сорбирована на мельчайших частицах ила и глины, в отличие от  $^{90}\text{Sr}$ , находящегося в растворенной форме. Этот вопрос не относится к теме статьи, но заслуживает отдельного рассмотрения в будущем.

Попробуем оценить опасность первичных коллоидов актинидов, образующихся при разрушении стекломатрицы ВАО (продуктов ее кристаллизации). С этой целью примем, что содержание коллоидной формы этих радионуклидов в растворе на контакте с матрицей то же, что и у их РЗЭ-имитаторов, т.е. 0.01 мг/л ( $10^{-5}$  г/л). Другое допущение состоит в том, что все это количество представлено лишь одним изотопом:  $^{237}\text{Np}$ ,  $^{239}\text{Pu}$ ,  $^{241}\text{Am}$  или Am-243. Пересчитывая массовые содержания в единицы активности (Бк/л), получим значения:  $2.6 \times 10^2$  ( $^{237}\text{Np}$ ),  $2.3 \cdot 10^4$  ( $^{239}\text{Pu}$ ),  $1.3 \times 10^6$  ( $^{241}\text{Am}$ ),  $7.4 \times 10^4$  ( $^{243}\text{Am}$ ), которые в десятки и сотни раз выше их ДК<sub>Б</sub> в воде (табл. 5), для  $^{241}\text{Am}$  превышенные содержания достигает 20000. Однако реальные содержания данных радионуклидов в ВАО, а значит и в стекломатрице, будут в тысячи раз ниже [35, 68], чем в наших экспериментах. Поэтому содержание актинидов в коллоидной форме также будет в тысячи раз меньше, т.е. окажется близким и меньшим, чем их ДК<sub>Б</sub>. Дополнительным фактором безопасности хранилища служит малопроницаемый бентонитовый буфер [21, 49], при плотности бентонита 1.8 г/см<sup>3</sup> коэффициент филь-

трации составляет всего  $10^{-13}$  м/с. Если же часть коллоидов актинидов все же преодолеет систему инженерных барьеров и выйдет в ближнюю зону хранилища, их дальнейшей миграции будет препятствовать взаимодействие с породами и минералами, слагающими стенки трещин [69], а также механическая задержка коллоидных частиц в порах и микротрещинах пород [70]. Это замедлит их скорость миграции в геологической среде и обеспечит распад значительной части радионуклидов задолго до попадания в биосферу. Экспериментально показано [71], что актиниды также могут извлекаться из коллоидной формы и сорбироваться горными породами. Можно полагать, что, как и для цезия, коллоидная форма актинидов не будет представлять серьезной экологической угрозы в связи с сооружением подземного хранилища ВАО. Еще один фактор уменьшения их опасности – это удаленность области разгрузки водного потока, поступающего из хранилища отходов, а также разбавление на этом пути чистыми подземными водами и снижение концентрации радионуклидов в растворенном виде или частиц коллоида.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При взаимодействии воды и алюмофосфатной стекломатрицы образуются мельчайшие частицы первичных коллоидов. Их количество резко возрастает после кристаллизации стекла при обработке парами воды. Они представлены фосфатами с аморфной или кристаллической структурой. В их состав входят имитаторы радионуклидов (Cs, Sr, Ln, U), которые способны мигрировать в такой форме из хранилища. Проведенный анализ показал, что содержания коллоидов радионуклидов в растворах не должны существенно отличаться от предельных допустимых концентраций актинидов в водах. В связи с этим данная форма не будет представлять экологической опасности для населения, проживающего вблизи хранилищ ВАО. Выносу радионуклидов в угрожающих количествах в биосферу будут также препятствовать: непроницаемый сорбционный барьер (буфер) из уплотненного бентонита, задержка коллоидов породами, разбавление загрязненных вод с радионуклидами чистыми подземными водами. Совместное их действие обусловит распад радионуклидов до попадания в среду, окружающую хранилище отходов. Это обеспечит численные критерии безопасности

подземных хранилищ, которые варьируются для значений индивидуальной поглощенной дозы в интервале от 0.1 до 1.0 мЗв, а для риска онкологических заболеваний в  $10^{-6}$  в год или  $10^{-4}$  за всю жизнь человека.

Исследование выполнено по проекту «Влияние коллоидного переноса радионуклидов на безопасность хранилища ВАО» программы 14П Президиума РАН «Физическая химия адсорбционных явлений и актинидных наночастиц» (координатор – академик Цивадзе А.Ю.). Анализ частиц коллоида в опытах с закристаллизованным стеклом проводился в рамках проекта Российского научного фонда № 17-77-10119 «Исследование стабильности алюмо-фосфатных стекол, используемых для иммобилизации радиоактивных отходов», руководитель Е.В. Александрова. Составы растворов после опытов определяли в ЦКП «ИГЕМ–Аналитика» в рамках темы НИР госзадания ИГЕМ РАН. Авторы благодарят С.В. Стефановского за образцы стекол, Б.Р. Тагирова за помощь в проведении экспериментов, Б.С. Никонова, М.С. Никольского, А.В. Мохова и Я.В. Бычкову за анализ состава твердых проб и растворов методами электронной микроскопии и ICP-MS.

Авторы признательны рецензенту за внимательное чтение статьи и ценные замечания.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kersting A.B. // Radionuclide Behaviour in the Natural Environment. Science, Implications and Lessons for the Nuclear Industry / Eds Ch. Poinssot, H. Geckeis. Woodhead, 2012. Ch. 10. P. 384.
2. Kim J.I. // Radiochim. Acta. 1991. Vol. 52, N 3. P. 71.
3. Siegel M.D., Bryan C.R. // Treatise on Geochemistry / Eds H.D. Holland, K.K. Turekian. Elsevier, 2003. Vol. 9. P. 205.
4. Романчук А.Ю., Калмыков С.Н., Kersting A.B., Zavarin M. // Успехи химии. 2016. Т. 85, № 9. С. 995.
5. Lead J. R., Davison W., Hamilton-Taylor J. Buffle J. // Aquat. Geochem. 1997. Vol. 3. P. 213.
6. Lead J.R., Wilkinson K.J. // Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation / Eds K.J. Wilkinson, J.R. Lead. Wiley, 2007. Vol. 10.

7. Hauser W., Geckeis H., Götz R., Noseck U., Laciok A. // Fundamental Processes of Radionuclide Migration in Salt Rock Far Field. A Natural Analogue Study (FUNMIG). GRS-255. 2009. P. 55.
8. Kretzschmar R., Schäfer Th. // Elements. 2005. Vol. 1, № 4. P.205.
9. Vilks P., Miller H.G., Doern D.C. // Appl. Geochem. 1991. Vol. 6. P. 565–574.
10. Kersting A.B., Efurud D.W., Finnegan D.L., Rokop D.J., Smith D.K., Thompson J.L. // Nature. 1999. Vol. 397. P. 56.
11. Дубасов Ю.В., Смирнова Е.А., Малимонова С.И. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 3. С. 274.
12. Traexler K.A., Utsunomiya S., Kersting A.B., Ewing R.C. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2004. Vol. 807. P. 653.
13. Торопов А.С. Автореф. дисс. ... к.г.-м.н. Томск: ТПУ, 2018. 21 с.
14. Novikov A.P. Kalmykov S.N., Utsunomiya S., Ewing R.C., Horreard F., Merkulov A., Clark S.B., Tkachev V.V., Myasoedov B.F. // Science. 2006. Vol. 314. P. 638.
15. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Мальковский В.И., Тарасов Н.Н., Диков Ю.П. // Геология руд. месторождений. 2010. Т. 52, № 1. С. 7.
16. Batuk O.N., Conradson S.D., Aleksandrova O.N., Boukhalfa H., Burakov B.E., Clark D.L., Czerwinski K.R., Felmy A.R., Lezama-Pacheco J.S., Kalmykov S.N., Moore D.A., Myasoedov B.F., Reed D.T., Reilly D.D., Roback R.C., Vlasova I.E., Webb S.M., Wilkerson M.P. // Environ. Sci. Technol. 2015. Vol. 49, N 11. P. 6474.
17. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // Mendeleev Commun. 2015. Vol. 25. P. 319.
18. Bates J. K., Seitz M. G., Steindler J. // Nucl. Chem. Waste Manag. 1984. Vol. 5. P. 63.
19. Buck E.C., Bates J.K. // Appl. Geochem. 1999. Vol. 14. P. 635.
20. Contardi J.S., Turner D.R., Ahn T.M. // J. Contam. Hydrol. 2001. Vol. 47. P. 323.
21. Лаверов Н.П., Величкин В.И., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Петров В.А., Бычков А.В. Изоляция отработавших ядерных материалов: геолого-геохимические основы. М: ИФЗ РАН, 2008. 280 с.
22. Apted M., Ahn J. // Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste / Eds J. Ahn, M.J. Apted. Woodhead, 2010. Ch. 1. P. 3.
23. Laverov N.P., Yudinsev S.V., Kochkin B.T., Malkovsky V.I. // Elements. 2016. Vol. 12, № 4. P. 253.
24. Radioactive Waste Forms for the Future / Eds W. Lutze, R.C. Ewing. New York: Elsevier, 1988. 778 p.
25. Фосфатные стекла с радиоактивными отходами / Ред. А.А. Вашман, А.С. Поляков. М.: ЦНИИАТОМИНФОРМ, 1997. 171 с.
26. Donald I.W. Waste Immobilization in Glass and Ceramic Based Hosts. Radioactive, Toxic and Hazardous Wastes. Chichester (UK): Wiley, 2010. 507 p.
27. Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Remizov M.B., Kozlov P.V., Belanova E.A., Makarovskiy R.A., Myasoedov B.F. // Prog. Nucl. Energy. 2017. Vol. 94. P. 229.
28. Martynov K.V., Nekrasov A.N., Kotelnikov A.R., Shiryayev A.A., Stefanovsky S.V. // Glass Phys. Chem. 2018. Vol. 44, N 6. P. 591.
29. Diomidis N., Johnson L.H. // J. Miner., Met. Mater. Soc. 2014. Vol. 66, N 3. P. 461.
30. Дробышевский Н.И., Моисеенко Е.В., Бутов Р.А., Токарев Ю.Н. // Радиоактивные отходы. 2017. № 1. С. 65.
31. Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект). 2017. М.: ИГЕМ РАН, 384 с.
32. Александрова Е.В., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. // Докл. АН. 2018. Т. 482, № 6. С. 693.
33. Юдинцев С.В., Первухина А.М., Мохов А.В., Мальковский В.И., Стефановский С.В. // Докл. АН. 2017. Т. 473, № 4. С. 477.
34. Poluektov P.P., Schmidt O.V., Kascheev V.A., Ojovan M.I. // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 484. P. 357.
35. Власова Н.В., Ремизов М.Б., Козлов П.В., Беланова Е.А. // Вопр. радиац. безопасности. 2017. № 3. С. 32.
36. Ремизов М.Б., Козлов П.В., Борисенко В.П., Деметтьева И.И., Блохин П.А., Самойлов А.А. // Радиоактивные отходы. 2018. № 3. С. 102.
37. Дорофеев А.Н., Большов Л.А., Линге И.И., Уткин С.С., Савельева Е.А. // Радиоактивные отходы. 2017. № 1. С. 33.
38. Gin S., Abdelouas A., Criscenti L.J., Ebert W.L., Ferrand K., Geisler T., Harrison M.T., Inagaki Y., Mitsui S., Mueller K.T., Marra J.C., Pantano C.G., Pierce E.M., Ryan J.V., Schofield J.M., Steefel C.I., Vienna J.D. // Mater. Today. 2013. Vol. 16, N 6. P. 243.
39. Gin S. // Procedia Mater. Sci. 2014. Vol. 7. P. 163.
40. Юдинцев С.В., Мальковский В.И., Мохов А.В. // Докл. АН. 2016. Т. 468, № 2. С. 196.
41. Frugier P., Minet Y., Rajmohan N., Godon N., Gin S. // NPJ Mater. Degrad. 2018. Vol. 35. P. 1.
42. Jantzen C.M., Kaplan D.I., Bibler N.E., Peeler D.K., Plodinec M.J. // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 378. P. 244.
43. Алой А.С., Трофименко А.В., Кольцова Т.И., Никандрова М.В. // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 3. С. 267.
44. Guittonneau C., Gin S., Godon N., Mestre J.P., Dugne O., Allegri P. // J. Nucl. Mater. 2011. Vol. 408. P. 73.
45. Collin M., Fournier M., Charpentier T., Moskura M., Gin S. // NPJ Mater. Degrad. 2018. Vol. 16. P. 1.

46. *Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peugeot S., Schuller S.* // *Radiochim. Acta.* 2017. Vol. 105, N 11. P. 927.
47. *Frankel G.S., Vienna J.D., Lian J., Scully J.R., Gin S., Ryan J.V., Wang J., Kim S.H., Windl W., Du J.* // *NPJ Mater. Degrad.* 2018. Vol. 15. P. 1.
48. *Котова Н.П.* Дисс. ... к.х.н. М.: ГЕОХИ РАН, 2001. 124 с.
49. *Poinssot Ch., Fillet C., Gras J.-M.* // *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste* / Eds J. Ahn, M.J. Apted. Woodhead, 2010. Ch. 14. P. 421.
50. *Pirlet V.* // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 298. P. 47.
51. *Pierce E.M., McGrail B.P., Martin P.F., Marra J., Arey B.W., Geiszler K.N.* // *Appl. Geochem.* 2007. Vol. 22. P. 1841.
52. *Inagaki Y., Sakata H., Furuya H., Idemitsu K., Arima T., Banba T., Maeda T., Matsumoto S., Tamura Y., Kikkawa S.* // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1998. Vol. 506. P. 177.
53. *Мальковский В.И., Юдинцев С.В., Александрова Е.В.* // *Радиохимия.* 2018. Т. 60, № 6. С. 551.
54. *Радиоактивные вещества* / Под ред. Л.А. Ильина, В.А. Филина. Л.: Химия, 1990. 464 с.
55. *Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009* // *Российская газета. Федеральный выпуск.* 2009. № 171.
56. *Compendium of Dose Coefficients Based on ICRP Publication 60.* 2012. ICRP Publication 119. Ann. ICRP 41.
57. *Westlen D.* // *Prog. Nucl. Energy.* 2007. Vol. 49. P. 597.
58. *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation.* Paris: NEA OECD, 2001. 127 p.
59. *Бабаев Н.С., Очкин А.В., Глаголенко Ю.В., Дзекун Е.Г., Ровный С.И.* // *Атом. энергия.* 2003. Т. 94, Вып. 5. С. 353.
60. *Герасимов А.С., Киселев Г.В.* // *УФН.* 2003. Т. 173, № 7. С. 739.
61. *Project Opalinus Clay: Safety Report. Demonstration of Disposal Feasibility for Spent Fuel, Vitrified High-Level Waste and Long-Lived Intermediate-Level Waste.* Wetingen, Switzerland: Nagra Technical Report NTB 02-05, 2002.
62. *Lessons Learnt from Ten Performance Assessment Studies.* Paris: NEA OECD, 1997. 132 p.
63. *Sullivan V.S., Bowers D.L., Clark M.A., Graczyk D.G., Tsai Y., Streets W.E., Pol Vander M.H., Billone M.C.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2008. Vol. 277, N 1. P. 59.
64. *Pusch R.* // *Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste* / Eds J. Ahn, M. J. Apted. Woodhead, 2010. Ch. 11. P. 323.
65. *Mallants D., Marivoet J., Sillen X.* // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 298. P. 125.
66. *Van Iseghem P., Lemmens K., Pirlet V.* // *Proc. Workshop "Mobile Fission and Activation Products in Nuclear Waste Diposal"*. La Baule (France), Jan. 16–19, 2007. Paris: OECD EA, 2009. P. 247.
67. *Мокров Ю.Г., Алексахин А.И.* // *Вопр. радиац. безопасности.* 2018. № 4. С. 13.
68. *Баторшин Г.Ш., Кириллов С.Н., Смирнов И.В., Сарычев Г.А., Тананаев И.Г., Федорова О.В.* // *Вопр. радиац. безопасности.* 2015. № 3. С. 30.
69. *Albarran N., Missana T., Alonso U., García-Gutiérrez M., Lopez-Torrubia T.* // *Proc. 4th Ann. Workshop "Fundamental Processes of Radionuclide Migration" (FUNMIG).* Karlsruhe: Forschungszentrum, 2009. P. 417.
70. *Malkovsky V.I., Pek A.A.* // *Transport in Porous Media.* 2009. Vol. 78. P. 277.
71. *Anderson E.B., Rogozin Yu.M., Smirnov E.A., Bryzgalova R.V., Malimonova S.I., Andreeva N.R., Shabalev S.I., Savonenkov V.G.* // *Radiochemistry.* 2009. Vol. 51, N 5. P. 542.