

СОДЕРЖАНИЕ

Том 63, номер 5, 2021

Изоляция фракционированных отходов ядерной энергетики <i>С. В. Юдинцев</i>	403
Молибдатные Комплексы Np(V) с катионами K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Rb ⁺ и Tl ⁺ во внешней сфере <i>М. С. Григорьев, И. А. Чарушникова, А. М. Федосеев</i>	431
Газофазная конверсия урансодержащих соединений Cs и Sr в нитрирующей атмосфере <i>С. А. Кулюхин, Ю. М. Неволин, А. А. Бессонов</i>	440
Растворение сплавов урана в азотной кислоте <i>Е. А. Колобов, М. Ю. Кишин, Ю. А. Похитонов</i>	447
Электрохимическое разрушение циркониевых оболочек твэлов <i>В. А. Давыдов, Ю. А. Похитонов</i>	458
Извлечение редкоземельных элементов из растворов после растворения сульфокатионитов на тетраоктилдигликольамид-содержащем сорбенте <i>В. В. Милютин, О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова, Н. А. Некрасова, Е. А. Козлитин</i>	464
Сорбция радионуклидов ¹³⁷ Cs, ⁶⁰ Co и ⁸⁵ Sr из водных растворов термообработанными горючими сланцами <i>О. Б. Коренькова, А. В. Радкевич, В. В. Торопова, В. В. Сасковец, А. Н. Щеблецова, Т. Ф. Кузнецова, А. И. Иванец</i>	469
Сорбенты на основе бактериальной целлюлозы для выделения Sr, U, Pu и Am из растворов <i>Н. А. Атыкян, В. В. Ревин, А. В. Сафонов, Я. Ю. Карасева, И. М. Прошин, В. В. Шутова</i>	476
Иммобилизация урана в матрице Al ₂ O ₃ <i>В. В. Кулемин, Е. П. Красавина, М. П. Горбачева, И. А. Румер, А. А. Бессонов, В. Б. Крапухин, С. А. Кулюхин</i>	484
Матрицы на основе струвитов для отверждения высокосолевых борсодержащих жидких радиоактивных отходов <i>О. А. Кононенко, В. В. Милютин, В. И. Макаренко</i>	492

ИЗОЛЯЦИЯ ФРАКЦИОНИРОВАННЫХ ОТХОДОВ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

© 2021 г. С. В. Юдинцев

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
119017, Москва, Старомонетный пер., 35
e-mail: yudintsevsv@gmail.com*

Поступила в редакцию 04.06.2020, после доработки 12.01.2021, принята к публикации 19.01.2021

Переработка отработанного ядерного топлива (ОЯТ) атомных станций ведет к образованию радиоактивных отходов (РАО), в том числе высокого уровня активности (ВАО). ВАО содержат опасные долгоживущие продукты деления и актиниды, поэтому создание эффективных приемов обращения с ними – главная задача завершающей стадии замкнутого ядерного топливного цикла. В настоящее время ВАО отверждают в Na–B–Si или Na–Al–P стекла, что не отвечает требованиям безопасности и экономической эффективности. В частности, низкое содержание в них отходов (3–20 мас%) ухудшает использование пространства глубинного хранилища ВАО. Со временем стекла кристаллизуются с увеличением растворимости матрицы в подземных водах. Решение проблемы обращения с ВАО связано с разделением на группы радионуклидов. Многие из этих приемов уже испытаны на реальных жидких отходах переработки ОЯТ. В результате могут быть получены фракции элементов для включения в оптимальные матрицы с кристаллическими (минералоподобными) фазами. Для включения актинидов пригодны соединения со структурами пирохлора, цирконолита, монацита, браннерита, перовскита, бритолита, муратаита, граната. Для Cs и Sr предлагаются фазы со структурами голландита, перовскита, поллущита, лангбейнита. Для изоляции отходов наиболее сложного состава оптимальны стеклокерамики. С учетом способов синтеза матриц ВАО рассмотрены перспективные технологии их промышленного изготовления.

Ключевые слова: ядерный топливный цикл, отработанное ядерное топливо, переработка, высокоактивные отходы, фракционирование, иммобилизация, матрица, стекло, минералоподобные материалы, получение.

DOI: 10.31857/S0033831121050014

ВВЕДЕНИЕ

Ядерная энергетика – важный источник электрической энергии во многих странах. В 2018 г. 450 ядерных реакторов общей мощностью 396 ГВт (эл.) выработали 10% всей электроэнергии в мире, в том числе треть низкоуглеродной генерации [1]. В США, России и странах ОЭСР в среднем на АЭС производится 18–20% электрической энергии, во Франции – 70% [2]. Другие ее применения – наработка изотопов разного назначения [3], получение тепла, опреснение воды, производство водорода. Негативная сторона связана с накоплением отработанного ядерного топлива (ОЯТ) и высокоактивных отходов его переработки (ВАО), представляющих большую опасность [4, 5]. К 2014 г. в мире уже про-

изведено 370 000 т ОЯТ, третья часть которого переработана [6]. Типовой водно-водяной реактор генерирует 25–30 т ОЯТ в год, темпы его накопления от всех ядерных блоков составляют свыше 12 000 т ОЯТ в год [1, 7]. В России, Франции, Великобритании, Китае и некоторых других странах реализуется замкнутый ядерный цикл с переработкой ОЯТ, а в Канаде, Финляндии, Швеции, Южной Корее, Германии и США сделан упор на открытый цикл с захоронением ОЯТ. Со временем объемы ОЯТ и ВАО неизбежно будут расти [8]. При переработке ОЯТ возникают жидкие радиоактивные отходы, в том числе высокого уровня активности. Их включают в Na–Al–P стекла в России [2, 4, 9–16] или Na–B–Si стекла за рубежом [17–24]. К 2013 г. имелось около 30 000 т остеклованных ВАО [22, 25].

С учетом темпов отверждения ВАО [16, 23–28] их текущая масса оценивается в 35–36 тыс. т, из них почти 80% – это Na–В–Si стекла, а остальные 20% – Na–Al–Р композиции.

Вопросы обращения с ОЯТ и РАО в России рассмотрены в докладах о выполнении национальных обязательств в рамках «Объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и радиоактивными отходами» [27, 29, 30]. Количество ОЯТ в нашей стране на конец 2016 г. составило 22 500 т, из них примерно 2/3 – это ОЯТ РБМК-1000, а 1/3 – ВВЭР-1000. На заводе РТ-1 ПО «Маяк» уже переработано около 6000 т ОЯТ реакторов ВВЭР-440, БН-600 и исследовательских установок. При его проектной производительности в 400 т реально перерабатывается от 150 до 200 т ОЯТ в год. Разработаны технологии для регенерации ОЯТ ВВЭР-1000 и дефектного ОЯТ реакторов РБМК-1000. На Горно-химическом комбинате действует установка по переработке 5 т в год ОЯТ ВВЭР-1000, в 2021 г. ожидается запуск ее 2-й очереди на 250 т ОЯТ в год [30]. Скорость накопления ОЯТ в нашей стране, особенно с учетом его ввоза из-за рубежа, намного выше масштаба переработки. Планы по увеличению мощностей по регенерации ОЯТ предполагают, что к 2030 г. переработка ОЯТ будет превышать скорость его образования, но это приведет к наращиванию объема высокоактивных отходов.

Текущая практика остекловывания жидких ВАО не выглядит оптимальным способом обращения с ними. Это обусловлено низкой емкостью стекол в отношении отходов [9, 12, 14, 23, 28, 31, 32], их кристаллизацией при временном хранении и после захоронения с существенным повышением растворимости в водах и снижением защитных свойств [28, 33–37]. Кристаллизация стекломатрицы может начаться сразу же после разлива расплава в канистры за счет остаточного тепловыделения расплава [28, 33]. При контакте с водой остеклованных отходов или продуктов их кристаллизации образуются коллоидные частицы [36–40], в составе которых долгоживущие радионуклиды актинидов могут переноситься на большие расстояния и достигать биосферы.

Одно из решений проблемы обращения с ВАО переработки ОЯТ состоит в выделении из них групп элементов для включения в оптимальные

кристаллические матрицы [4, 18–21, 41–44]. Для иммобилизации актинидов предложены силикаты, титанаты и фосфаты – аналоги таких минералов, как: циркон, бритоцит, пироксид, цирконолит, муратаит, перовскит, монацит, гранат и др. [45–51]. Продукты деления (Cs, Sr) можно изолировать в фазах со структурой голландита, поллуцита, перовскита, лангбейнита. Для отходов наиболее сложного состава перспективны стеклокерамики с теми же минералоподобными фазами. Большое количество данных по матрицам актинидов получено при решении проблемы иммобилизации оружейного плутония [43, 52–55].

В статье охарактеризованы минералоподобные матрицы для иммобилизации фракций высокоактивных отходов. Рассмотрены способы их лабораторного синтеза и предложены технологии для промышленного получения. На выбор матрицы влияет состав радиоактивных отходов, поэтому ниже рассмотрены данные об особенностях ОЯТ и ВАО его переработки.

1. Особенности состава высокоактивных отходов переработки ОЯТ. Состав ОЯТ зависит от типа реактора и исходного топлива, глубины его выгорания и времени хранения после выгрузки из реактора [8, 26, 56, 57]. Радионуклиды в ОЯТ представлены продуктами деления, актинидами и элементами топливных сборок. Главные продукты деления (табл. 1) – это РЗЭ, Zr, Mo, Tc, Ru, Pd, Cs, Sr, Rh, Te, Xe, Kr и I, причем на РЗЭ приходится до 25 мас%, на платиноиды – 16%, Zr – 15%, Mo – 12%, Cs – 6% [3]. После трех лет хранения ОЯТ с выгоранием 33 ГВт в сутки (обогащение 3.5% ^{235}U) содержит [20], в кг/т ОЯТ: щелочные металлы (Cs, Rb) – 3, щелочноземельные металлы (Sr, Ba) – 2.4, редкие земли (легкие, группы Ce) – 10.2, переходные 4d-металлы (Mo, Zr, Tc) – 7.7, платиноиды (Ru, Rh, Pd) – 3.9, 0.5 кг Se и Te, 0.2 кг I и Br, 0.1 кг Ag, Cd, Sn и Sb. Эти количества продуктов деления определяются их бимодальным распределением (выходом) в зависимости от атомной массы, где максимумы расположены в интервалах значений 85–105 (Rb, Sr, Zr, Mo, Tc, платиноиды, Ag) и 130–150 (I, Xe, Cs, Ba, РЗЭ) [58]. По мере выгорания возрастают содержания продуктов деления в ОЯТ [8, 56, 59] и в ВАО (табл. 1, 2). Со временем тепловыделение ОЯТ падает и уже через несколько сотен лет главная роль переходит от

Таблица 1. Состав (г/т) ОЯТ реакторов ВВЭР в зависимости от выгорания [56]

Элемент	Выгорание, ГВт·сут/т U					
	0.5	4	20	33	40	60
Актиниды, всего	999500	995600	979600	964800	959100	936000
U (все изотопы)	999100	992500	974500	955000	947000	926000
²³⁷ Np	~0.5	22	135	450	650	890
Pu (все изотопы)	400	2600	4990	9100	9975	12990
Am (все изотопы)	–	–	130	325	475	765
ПД, в том числе:	500	4160	20500	35000	42000	64000
Zr	75	515	2550	3580	5250	6280
Mo	60	400	2050	3350	4250	5050
Tc	16	110	510	815	1000	1405
Ru	36	200	1200	2165	2800	4155
Y	–	77	300	455	630	–
La	–	140	790	1250	1635	–
Ce	–	390	1835	2850	3725	–
Pr	–	140	680	1200	1430	–
Nd	–	550	2660	4100	5590	–
Pm	–	55	145	170	310	–
Sm	–	105	510	805	1070	–
Eu	–	25	130	200	280	–
Gd	–	20	105	170	225	–
∑ PЗЭ	~220	1425	7155	11200	14895	23150

Таблица 2. Содержание элементов в ОЯТ с выгоранием 40 и 70 ГВт·сут/т [59], после выдержки 5 лет

Глубина выгорания	Содержание актинидов и продуктов деления (ПД) в ОЯТ, г/т										
	²³⁵ U	Np	Pu	Am	Sr	Zr	Mo	Tc	Cs	PЗЭ + Y	∑ПД
40	11900	650	11000	480	1440	5240	4260	1090	5120	16000	44000
70	3400	1100	14000	1080	1920	7200	6400	1350	6950	23000	78000

короткоживущих продуктов деления к долгоживущим актинидам.

Для переработки ОЯТ используется метод PUREX, разработанный около 70 лет назад в США для выделения ²³⁹Pu военного назначения [5, 56, 60]. Переработка ОЯТ ведет к появлению жидких радиоактивных отходов (РАО), в том числе высокоактивных. На 1 т ОЯТ образуется от 13 до 31 м³ жидких ВАО [26], после упаривания их объем сокращается до 250 л [3]. Особенности состава ОЯТ наследуются в ВАО, кроме того в них имеются технологические примеси [3, 21, 26]. В сухом остатке ВАО присутствуют [20, 61]: 19% переходных металлов (Mo, Zr, Tc), 18% редкоземельных (La, Ce, Pr, Nd, Sm), 10% щелочных (Cs, Rb) и щелочноземельных (Sr, Ba) элементов, 7% платиноидов (Ru, Rh, Pd), 2% малых актинидов (Np, Am, Cm), до 1%

Se и Te, а еще 43 мас% приходится на Fe, Ni, Cr, Na, P и менее значимые элементы. Кальцинат ВАО содержит (мол%): продукты деления – 26.4 PЗЭ, 13.2 Zr, 12.2 Mo, 7.6 Ru, 7.0 Cs, 4.1 Pd, 3.5 Sr, 3.5 Ba, 1.3 Rb; 9% других продуктов деления и коррозии, в основном Tc, Rh, Te, I, Ni и Cr; актиниды: 1.4 (U + Th) и 0.2 (Am + Cm + Pu + Np); примеси – 6.4 Fe, 3.2 P, 1.0 Na [62, 63]. По данным работы [64], кальцинат ВАО после 10 лет хранения состоит из, мас% (в скобках период полураспада основного радионуклида в годах, $T_{1/2}$): 6 Cs₂O (30), 6 TcO₂ (210 000), 3 SrO (30), 6 малые актиниды (МА: Np, Am, Cm > 10 000), 4 BaO, 10 RuO₂, 15 PЗЭ₂O₃, 6 PdO, 15 ZrO₂, 2 Rh₂O₃, 15 MoO₃. Часть элементов ВАО представлена только стабильными нуклидами (Ba, Mo), другие – радиоактивными (Tc, малые актиниды), а у третьих имеются оба эти типа элементов

Таблица 3. Состав жидких ВАО (кг в 5 м³) переработки т ОЯТ с выгоранием 33 ГВт сут/т после 3 лет хранения [65]

Компонент	Элемент или группа	Содержание	Молярность в 0.5 м ³
H ⁺		1.4	1.0
NO ₃ ⁻		900	2.4
Продукты деления (ПД)	Группа I (Rb, Cs)	2.94	0.046
	Группа II (Sr, Ba)	2.37	0.041
	Zr	3.54	0.15
	Mo	3.32	0.076
	Tc	0.77	0.016
	Группа VIII (Ru, Rh, Pd)	4.02	0.078
	Te	0.48	0.0075
	Остальные	0.35	0.004
	ПД, всего	28.1	0.487
	Продукты коррозии (ПК)	Fe	1.1
Cr		0.2	0.008
Ni		0.1	0.003
ПК, всего		1.4	0.051
Фосфаты ^a		0.9	0.02
Актиниды (в скобках – их доля в ВАО по сравнению с исходным количеством в ОЯТ)	U (0.5%)	4.8	0.04
	Np (100%)	0.44	0.0037
	Pu (0.2%)	0.018	0.00015
	Am (100%)	0.28	0.0023
	Cm (100%)	0.017	0.00014
	Актиниды, всего	5.5	0.047
Поглотители нейтронов (Gd и др.)		12	0.15

^a Остаточные количества экстрагента – трибутилфосфата (ТБФ).

с преобладанием радиоактивных (Cs) или стабильных (РЗЭ, платиноиды) изотопов.

Содержание элементов групп периодической системы (актиниды, продукты деления и коррозии) в ВАО показано в табл. 3. Эти отходы включают в Na–Al–P (Россия) или Na–B–Si (остальные страны) стекла [3, 4, 8–25] для захоронения [4, 13, 15, 66–69]. Его безопасность будут обеспечивать инженерные барьеры (матрица, контейнер, буфер) и геологическая среда [4, 15].

2. Имобилизация жидких ВАО от переработки ОЯТ в стеклообразные матрицы. Индустриальному остекловыванию жидких ВАО от переработки ОЯТ уже более 50 лет [18, 70]. Впервые оно осуществлено во Франции в 1968–1973 гг. [71], где 25 м³ отходов были включены в 12 т стекла. Крупномасштабное остекловывание ВАО в Na–B–Si матрицу стартовало во Франции в 1978 г., в России с 1987 г. используется Na–Al–P композиция [4, 11, 18, 20, 21, 23, 25, 72, 73]. В основе технологии лежит кальцинация жидких ВАО, добавление фритты (стеклообразующих добавок) и плавление индук-

ционным нагревом в металлических «горячих» или «холодных» тиглях [23, 44, 72, 73]. Альтернатива – плавление кальцината в печах джоулева нагрева (двухстадийный процесс) или флюсование жидких ВАО фосфорной кислотой и затем их выпаривание с получением стеклообразной матрицы [9, 43, 72–75]. Преимущества стекломатриц связаны с однородным распределением элементов отходов и хорошо отработанной технологией. Их недостатком является низкое содержание продуктов деления и актинидов: от 3–5 (Na–Al–P стекла) до 5–20 мас% (Na–B–Si стекла). Этим обусловлен их большой объем в расчете на 1 т переработанного ОЯТ, особенно у алюмофосфатных матриц, что влечет большие затраты на сооружение подземных хранилищ. Низкое содержание ВАО в Na–Al–P стекломатрице вызвано ограничением по тепловыделению, определяемом ее термостойкостью [14]. Матрица должна сохранять свойства при разогреве до 550°C из-за распада радионуклидов [76]. Температура блока остеклованных отходов должна быть не менее чем на 100°C ниже температуры размягчения (стекло-

вания) матрицы, чтобы избежать быстрой раскристаллизации стекла [20]. Температура стеклоблока зависит от остаточного тепла после разлива расплава в контейнер и его разогрева при распаде радионуклидов. Предельная проектная активность алюмофосфатной стекломатрицы равна 2500 Ки/л, реальные значения гораздо ниже – от 60 до 600 Ки/л [3, 14]. Тепловыделение 1 м³ остеклованных ВАО снижается с 18 (5 лет после фабрикации) до 6 кВт через 25 лет и 1 кВт спустя 100 лет, первые 150 лет основным источником тепла служат продукты деления с доминированием ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr, а затем – малые актиниды [8].

Тепловыделение остеклованных ВАО во временном хранилище не должно превышать 5 кВт/м³ [3] и 2 кВт/м³ при захоронении [77]. Последний документ устанавливает требование к упаковке (матрице) ВАО сохранять свойства, структуру и прочность не менее 1000 лет при температуре до 450°C. Стекла метастабильны, и со временем они будут кристаллизоваться. Этому способствует разогрев матрицы с ВАО из-за распада радионуклидов до 50–100°C и выше в течение десятков-сотен лет их хранения и после захоронения [78–80]. При контакте вод со стеклами и продуктами их кристаллизации образуются коллоиды с высокой способностью к миграции. Охлаждение расплава при сливе в канистры должно быть достаточно быстрым, чтобы образовалось однородное стекло. Это достигается при его закалке со скоростью 500°C/ч, при остывании стекла со скоростью 50°C/ч и менее появляются кристаллические фазы [9]. Поэтому, как указывалось выше, кристаллизация стекломатрицы может начаться после слива расплава в канистры за счет остаточного тепловыделения [28, 33]. Особенно важна скорость остывания в области температуры стеклования (T_g), ниже которой возрастает вязкость расплава и он переходит в стекло. За T_g принимается [81] температура, при которой вязкость равна 10¹² Па·с (10¹³ Пуаз). Ее значение зависит от состава стекла и определяется термическим анализом [9]. T_g (в шкале °C) растет с увеличением температуры плавления (T_m), составляя 0.4–0.6 от величины T_m . Нагрев выше T_g ускоряет девитрификацию из-за снижения вязкости стекла и роста скорости в нем диффузии элементов (рис. 1): при этом растет число центров кристаллизации и скорость роста кристаллов [81]. Для Na–Al–P стекол (T_g около 400°C)

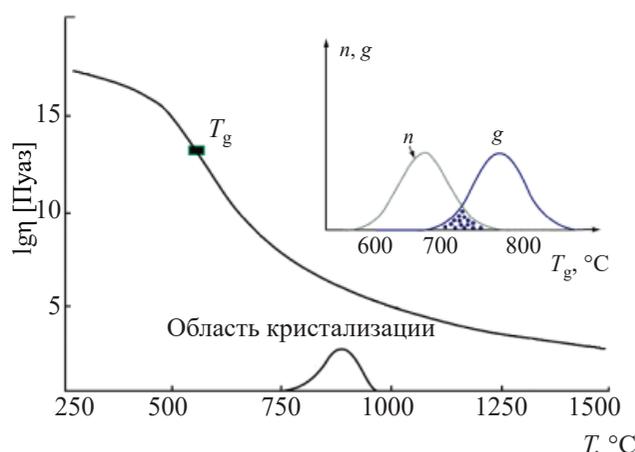


Рис. 1. Изменение вязкости стекла η с температурой, T_g – переходная температура стеклования (размягчения). На врезке (в произвольных единицах) показаны число центров кристаллизации (n) и скорость роста кристаллов (g), по данным работы [81].

скорость кристаллизации максимальна при ~500°C, у Na–B–Si (T_g около 550°C) это значение составляет 650°C [9, 19].

Повышение T_g на 200°C эквивалентно росту тепловыделения, исключающего быструю кристаллизацию стекла, на 60%, что и определяет в 3–5 раз более высокую загрузку отходами Na–B–Si матрицы по сравнению с Na–Al–P. Процесс кристаллизации возможен и при меньших температурах, чем T_g , однако из-за более высокой вязкости он будет проходить с меньшей скоростью и займет большее время. Кристаллизация увеличивает выщелачивание элементов из остеклованных отходов [9, 33, 36, 37], при этом нарушается монолитность блока матрицы с увеличением площади контакта с водой. Температура отрицательно влияет на стекломатрицы, увеличивая их растворимость в воде в исходном состоянии и особенно после кристаллизации под действием остаточного тепла расплава и саморазогрева из-за радиоактивного распада [9].

При охлаждении со скоростью 30–50°C/ч, близкой к остыванию реальных матриц ВАО в контейнере, произошла частичная девитрификация стекла [28]. После разлива расплава из печи ЭП-500 температура контейнера с остеклованными ВАО снижается за 17 ч с 700 до 500°C [33], т.е. скорость остывания равна 10–15°C/ч. Остается открытым вопрос о состоянии остеклованных ВАО, хранящихся на ПО «Маяк» с 1987 г. Это может быть стекло, стекло с кристаллическими фазами или полностью

закристаллизованная матрица. Нахождение в контейнерах с ВАО частично закристаллизованного стекла представляется более вероятным. Этот процесс ускорится при наличии паров воды [36, 37]. Небольшое количество воды может попасть в контейнер еще до его герметизации. Взаимодействие паров воды с матрицей будет происходить в хранилище из-за механического разрушения контейнера или его коррозии.

Низкая загрузка отходами – причина образования больших объемов (порядка 1–1.8 т) высокоактивного Na–Al–P стекла на 1 т переработанного ОЯТ без учета упаковки [12, 14, 82]. При текущих темпах накопления остеклованных отходов на ПО «Маяк» через несколько лет их количество приблизится к 11 тыс. т, что отвечает предполагаемой вместимости подземного хранилища [13, 15]. Стекла Na–B–Si состава обладают лучшей теплостойкостью и содержат в несколько раз больше ВАО, чем Na–Al–P стекло [12, 18, 19, 73, 81]. Переработка 1 т ОЯТ генерирует всего 120–150 л такой матрицы [8, 83]. Поэтому в будущем в нашей стране также предлагается заменить алюмофосфатную стекломатрицу на боросиликатную [11, 83, 84]. Однако у алюмофосфатных стекол имеется ряд преимуществ над боросиликатными, что определило их использование в России: более простая технология одностадийного перевода жидких ВАО в стекло при меньшей температуре процесса; высокая растворимость проблемных элементов (Na, Al, сульфатная сера, оксиды Mo и Cr). Положительным качеством Na–Al–P стекломатриц является образование фосфата РЗЭ со структурой монацита при кристаллизации во временном хранилище или в могильнике [9, 36, 37]. В эту фазу с низкой растворимостью в подземных водах изоморфно входят уран, малые актиниды и часть стронция, что обеспечит их надежную длительную локализацию в подземном хранилище и исключит вынос в окружающую среду.

Выбор участка подземного хранилища ВАО (ПГЗРО), его сооружение и эксплуатация – это длительный и дорогостоящий процесс. Он состоит [69, 85] из стадий: выбор потенциальных мест для ПГЗРО (срок работ 10 лет и более); определение площадки и разработка технологий захоронения (15 лет); возведение (10 лет), эксплуатация (40 лет) и закрытие ПГЗРО (до 20 лет). На стоимость захоронения влияют: объем и активность отходов, а так-

же их тепловыделение; тип контейнеров РАО; конструкция и вместимость ПГЗРО. Сроки и стоимость изоляции РАО также зависят от отношения ответственности к сооружению хранилища. Важный параметр, определяющий расходы на захоронение отходов, – это вместимость могильника. По мере ее увеличения удельная стоимость захоронения ВАО многократно снижается. Оценки стоимости сооружения подземного хранилища ОЯТ/ВАО различны [67, 68, 86–89]. Для хранилища на 120 000 т ОЯТ даются цифры от 5–35 [87] до 96 млрд. долларов США [88]. Стоимость захоронения 12000 м³ ВАО (11 тыс. т ОЯТ атомных станций, а также по 2000 м³ остеклованных ВАО и ОЯТ исследовательских реакторов) в Германии оценивается в 24 млрд. евро в шахтном исполнении и до 9 млрд. евро для группы скважин [89]. Анализ вариантов топливного цикла, отличающихся типом топлива и реактора, подходами к переработке ОЯТ и обращению с ВАО [87], показал, что захоронение остеклованных ВАО гораздо дешевле, чем удаление в недра Земли ОЯТ без переработки, т.е. в открытом цикле.

В связи с переходом в нашей стране к двухкомпонентной системе ядерной энергетики с реакторами на тепловых (РТН) и быстрых нейтронах (РБН) с замкнутым ядерным топливным циклом (ЗЯТЦ) объемы ОЯТ и ВАО его переработки возрастут уже в ближайшие годы [90]. С пуском завода по переработке ОЯТ в Красноярском крае масса рециклируемого ОЯТ вырастет со 150–200 до 650 т в год. Это приведет к быстрому росту объема ВАО и остеклованных отходов, особенно при использовании Na–Al–P матриц. Современное состояние технологий завершающей стадии замкнутого ядерного топливного цикла не позволяет обойтись без остекловывания ВАО переработки ОЯТ тепловых реакторов и их размещения в глубоком хранилище [91]. На 2020 г. тариф захоронения 1 м³ ВАО определен в 1.48 млн. рублей [92] с дальнейшим ростом примерно по 50 000 рублей в 2021–2022 гг. Увеличение времени хранения ОЯТ до переработки до 70 лет приведет к росту количества ВАО. Для повышения устойчивости матрицы предлагается добавлять В, Si или Fe в Na–Al–P стекла, использовать Pb–Fe–P и Fe–P стекла, переходить к B–Si композициям [18, 19, 21, 28, 33, 72, 73, 82–84, 91]. Фракционирование ВАО сократит количество отходов и позволит

увеличить содержание радионуклидов в матрице [4, 72, 90, 91].

Потенциальными матрицами ВАО являются кристаллические и стеклокерамические композиции [4, 17, 18–21, 41–55, 62, 63, 72, 73, 96–100], которые изучаются с 1970-х гг. почти одновременно со стеклами. Наиболее известны полифазная керамика Синрок и монофазная матрица NZP. В первой носителями радионуклидов служат искусственные фазы минералов со структурой перовскита, цирконолита, пироклора, голландита. Элементы ВАО распределяются между ними в соответствии с радиусом и зарядом катионов. Структура матрицы NZP состава $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (природный аналог – минерал коснарит) образована трехмерной сеткой октаэдров PO_4^{3-} , связанных вершинами с октаэдрами ZrO_6 , а пустоты занимают крупные катионы Na^+ . Компоненты ВАО могут входить в три позиции структуры: щелочи, щелочные земли вместо натрия; РЗЭ и актиниды – в позиции Zr, шестивалентный Мо замещает фосфор и т.д. Обычно имеется дополнительная фаза – фосфат РЗЭ со структурой монацита. Коснарит $\text{KZr}_2(\text{PO}_4)_3$ – это природный аналог матрицы NZP. Однако в отличие от других фаз (пироклор, цирконолит, браннерит, монацит и др.) он не содержит радиоактивных элементов, таких как U и Th [18, 96, 99]. Загрузка отходами керамик Синрок и NZP равна 20 мас%, для их получения предлагается спекание шихты золь–гель под давлением. Минералы как аналоги кристаллических фаз для иммобилизации отходов охарактеризованы в большом числе публикаций [18, 45–47, 53, 101–106]. Краткое описание некоторых из них (пироклор, бритоцит, цирконолит) дано в разделе 3.

Альтернативный способ снижения экологической опасности ВАО – это выделение малых актинидов (и долгоживущих продуктов деления) для перевода (трансмутации) в стабильные или короткоживущие изотопы при облучении в реакторах на тепловых и быстрых нейтронах или в ускорителях [4, 107–114 и др.]. Такой подход предложен для проекта «Прорыв» [90, 98, 115–117]. На Сибирском химическом комбинате сооружается опытно-демонстрационный энергетический комплекс с модулем переработки ОЯТ и возможностью выделения и разделения Am и Cm. Однако практическому внедрению трансмутации малых актинидов (Am, Cm) и долгоживущих продуктов деления (Cs, Tc) пре-

пятствует большое число нерешенных проблем. Зрелость данного процесса пока невелика – уровни технологической готовности (УТГ, technology readiness level, TRL) требуемых для него топлива и реакторных установок имеют значения от 3 до 5 [118–120]. Готовность технологий разделения жидких ВАО выше, многих из них уже испытаны в условиях радиохимического производства [120–122], то есть величины УТГ для них равны 7 и более.

Известен комбинированный подход – включение малых актинидов в безурановое топливо с инертной матрицей [43, 123–126], однократное облучение в тепловых или быстрых реакторах и захоронение. В качестве таких матриц предлагаются коррозионно-устойчивые оксиды Zr и РЗЭ со структурой флюорита или пироклора, алюминаты РЗЭ со структурой граната и другие.

Одним из важных условий выбора матриц для иммобилизации актинидов и продуктов деления является удаленный способ их изготовления. Такие производства потребуют «горячих» камер с защитой от γ -радиации продуктов деления и потоков нейтронов от спонтанного деления актинидов. Для синтеза матриц актинидов и топлива для трансмутации предлагаются сходные приемы получения, например, спеканием из прекурсора типа золь–гель [127, 128].

Фракционирование ВАО и захоронение наиболее опасных долгоживущих актинидов и продуктов деления в компактной и емкой матрице позволит улучшить использование подземного пространства. Это снизит потребность в сооружении новых хранилищ и приведет к экономии финансов и времени на их поиск и сооружение. Внедрение новых операций (и установок) фракционирования отходов в процесс регенерации ОЯТ потребует затрат [86, 90]. Необходим экономический анализ двух способов: без фракционирования и с разделением ВАО на группы. Целью данной работы является рассмотрение возможности изоляции отходов в матрицах. Ниже обсуждаются способы фракционирования ВАО, перспективные для практической реализации.

3. Перспективные технологии переработки ОЯТ. Повышение эффективности и безопасности технологий завершающей стадии ядерной энергетики связано с модификацией ПУРЕКС и новыми приемами обращения с жидкими ВАО [4, 8, 56, 60,

109, 113, 122, 128–130]. При экстракции в органическую фазу переходят: 99.9% изотопов U, 99.5% изотопов Pu, 98% Np, 90% Th и до 70% ⁹⁹Tc. Продукты деления и коррозии, малые актиниды, а также следовые количества U и Pu остаются в высокоактивном растворе. В перспективном ЗЯТЦ предлагается выделять фракции: Cs и Sr; Np; редкоземельных (PЗЭ) и трансплутониевых (ТПЭ) элементов; Tc, продуктов деления (Mo, Zr, платиноиды) и коррозии. Ряд технологий (TRUEX, DIAMEX, UREX, UNEX) уже обладает степенью зрелости [121, 122], необходимой для их внедрения в радиохимическом производстве.

Выделенные фракции предлагается включать в матрицы с высоким содержанием ВАО, что позволит снизить объем отвержденных отходов, по сравнению со стеклами, и улучшить эффективность использования хранилища [94, 95]. Матрицы могут размещаться в хранилищах шахтного типа на глубинах 0.5–1 км или в сверхглубоких скважинах [131], интерес к которым сильно возрос в последние годы [89, 132–136]. Скважинные хранилища оптимальны для матриц с высоким тепловыделением (Cs и Sr), с долгоживущими радионуклидами фракции PЗЭ-малых актинидов или продуктов деления (Tc). Большое расстояние (3–5 км) до поверхности, низкая проницаемость пород, увеличение солености и плотности вод с глубиной, восстановительная обстановка и сорбция породами будут препятствовать миграции радионуклидов из хранилища в биосферу. В мире имеется большой опыт бурения скважин на глубины 5 км и более. Выбор мест для таких хранилищ проще и займет меньшее время, чем для хранилищ шахтного типа при гораздо меньшей стоимости их сооружения и большем числе потенциальных участков.

Методы фракционирования ВАО разработаны для кислых растворов процесса ПУРЕКС с высоким солесодержанием [26, 137, 138]. Цель определяет тип экстрагента: для извлечения Cs и Sr рассматриваются процессы CSEX, SREX и DDC; для фракции PЗЭ + ТПЭ – методы TRUEX, TRPO или DIAMEX; метод GANEX обеспечивает групповое извлечение актинидов; а UNEX – экстракцию фракций Cs + Sr и PЗЭ + ТПЭ с последующим их разделением на группы. Процесс UNEX разработан совместно в Радиовом институте им. В.Г. Хлопина и Национальной лаборатории Айдахо (США)

[139–141]. Он делает возможным выделение групп: актиниды + PЗЭ + Sr и Cs; актиниды + PЗЭ и отдельно Cs + Sr; Cs и отдельно Sr, актиниды + PЗЭ. Экстрагент UNEX-процесса извлекает Ba и Pb полностью, K, Mo, Zr и Fe – частично. При испытаниях на ПО «Маяк» с реальными жидкими ВАО удалось извлечь более 99% Am, Cs, Sr и PЗЭ [130, 142].

Еще большей вариативностью обладает процесс UREX, включающий несколько стадий экстракции [95, 137]: UREX (U, Tc); CCD-PEG (Cs, Sr); TRUEX (продукты деления, кроме PЗЭ); TALSPEAK (разделение трансураниевых актинидов и PЗЭ). Он был разработан в Аргоннской национальной лаборатории США и также проверен на ВАО от переработки ОЯТ реакторов LWR с выгоранием 20–65 ГВт·сут/т и выдержкой от 4 до 32 лет. UREX позволяет извлечь ~99% U, более 95% Tc и I, 97% Cs и Sr, более 99% Pu и Np с отделением их от малых актинидов (Am, Cm) и продуктов деления. Его варианты различаются по числу и составу фракций (табл. 4) и зависят от стратегии обращения с ВАО (с трансмутацией актинидов или без). В Национальной лаборатории Айдахо [86] проведены оценки способов иммобилизации без фракционирования (матрица – стекло) или с разделением (табл. 5). Сравнивались объемы отвержденных ВАО на тонну переработанного ОЯТ, стоимость фракционирования и отверждения ВАО, число упаковок с отходами при переработке 800 т ОЯТ в год и общие затраты на обращение с ВАО.

Главный разработчик методов фракционирования ВАО в России – Радиевый институт им. В.Г. Хлопина [129, 143], а их проверка осуществляется на ПО «Маяк» [144]. Единственная промышленная установка УЭ-35 проработала с 1996 по 2007 год [26, 130, 145, 146]. На ней переработано свыше 1620 м³ жидких ВАО общей активностью 55 млн. кюри: Cs и Sr извлекали хлорированным дикарболлидом кобальта (ХДК), PЗЭ и ТПЭ осаждали в виде оксалатов с выделением до 90% α-излучателей и 80% PЗЭ. Концентраты ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs включали в стекло активностью 32 Ки/л, что несколько выше обычных значений 16–20 Ки/л. Стоимость переработки ВАО при этом выросла на 5%, но издержки по остекловыванию снизились на 60%.

Наряду с технологией на основе ХДК специалисты ВНИИХТ и ПО «Маяк» изучали фракционирование ВАО с использованием краун-эфиров [130, 145]. В конце 1980-х гг. в ходе опытно-промышлен-

Таблица 4. Продукты, образующиеся в разных вариантах процесса UREX [95, 137]

Вариант	Номер фракции						
	1	2	3	4	5	6	7
UREX + 1	U	Tc, I	Cs/Sr	TRU ^b + Ln ^b	FP ^a	–	–
UREX + 1 ^a	U	Tc, I	Cs/Sr	TRU	FP + Ln	–	–
UREX + 2	U	Tc, I	Cs/Sr	Pu + Np	Am + Cm + Ln	FP	–
UREX + 3	U	Tc, I	Cs/Sr	Pu + Np	Am + Cm	FP + Ln	–
UREX + 4	U	Tc, I	Cs/Sr	Pu + Np	Am	Cm	FP + Ln

^aFP – продукты деления, в основном переходные металлы (Zr, Mo и платиноиды);

^bTRU – трансурановые актиниды (Np, Pu, Am, Cm);

^bLn – редкоземельные продукты деления (лантаниды).

Таблица 5. Фракции процесса UREX и матрицы, предлагаемые для их иммобилизации

Фракция ВАО	Состав и происхождение ВАО	Предлагаемая матрица
Нерастворимые остатки (UDS)	Металлы (платиноиды, Zr, Mo, Tc) и часть трансурановых элементов (TRU)	Сплав с Tc и, возможно, с переходными металлами
Tc	Ионообменные операции и восстановление Tc до металла	Сплав с UDS и переходными металлами
Cs/Sr фракция	Выделение Cs, Sr, Ba и Rb	Стекло или керамика
TMFP – переходные металлы	Fe, Ru, Pd, Rh, Zr, Mo после стадии TRUEX и выделения Ln и TRU (MA)	Сплав с Tc и UDS, либо Na–B–Si стекло с Ln и Cs/Sr
Лантаниды (Ln)	95% (La, Ce, Nd, Sm) и 5% Y после выделения фракции MA (TALSPEAK)	Na–B–Si стекло с фракциями Cs/Sr и TMFP или без них

ной проверки этой технологии переработано 106 м³ ВАО и выделено 1.5 млн. кюри ⁹⁰Sr. В 1990-х гг. предложена схема извлечения Sr и Cs, ее испытания на ПО «Маяк» показали возможность перехода в органическую фазу более 98% этих радионуклидов. Зрелость технологии выражается уровнем готовности (УТГ или TRL). Значение TRL меняется от 1 (идея) до 9 (технология или материал уже используются в реальном производстве). Производственная ее готовность (MRL) варьируется от концепции (уровень 1) до полномасштабного применения (уровень 10). Ряд способов фракционирования имеют УТГ, равный 7 [121, 122]. Их внедрение позволит выделять фракции радионуклидов для отверждения в специальные высокоустойчивые и компактные матрицы. В итоге класс оставшейся части отходов понизится до значения у САО и НАО, что упростит и удешевит процесс их захоронения.

Фракционирование ВАО изучается в США, Японии, Франции, Германии, Китае и многих других странах. Предложены приемы выделения фракций малых актинидов, I, Tc, платиноидов, Sr и Cs. Созданы научно-технические предпосылки для практи-

ческого внедрения технологии фракционирования ВАО и их иммобилизации. Конкретный тип матрицы отходов выбирают с учетом состава фракции и данных по минералам – аналогам. Для включения актинидов предложены бритоцит, пироклор, цирконолит, муратаит, браннерит, перовскит, монацит, а для цезия и стронция – поллуцит, голландит, перовскит, фосфаты со структурой лангбейнита. При сложном составе ВАО (комбинация нескольких фракций) перспективны стеклокерамики с теми же минералоподобными фазами. Технеций, Mo, Zr, платиноиды и не растворившиеся в азотной кислоте остатки оболочек твэлов могут быть включены в сплавы на основе Fe [147]. Общее их содержание равно 43 кг на т ОЯТ (табл. 6), в том числе: 10 кг – нерастворившиеся остатки (№ 1), 0.9 кг ⁹⁹Tc (№ 2), 32.5 кг – переходные 4d-металлы (№ 3). В остатках переработки МОХ топлива БН-600 с выгоранием 73–89 ГВт сут/т U (выдержка 17–21 год) активность задают ¹³⁷Cs, ¹⁰⁶Ru и ¹²⁵Sb [117], основные элементы представлены (мас%, без C и SiO₂) Fe (27), Cr (12), Ru (20), Rh (9), Pd (8), Mg (7), Al (6), Zr (3), B (3) и Ni (2).

Таблица 6. Масса (№№ 1–4, кг/т ОЯТ) и состав фракции (№ 5, мас%) переходных металлов от переработки 1 т ОЯТ, выгорание 51 ГВт сут/т, после 20 лет хранения, данные работы [147]^a

№	S	Fe	Se	Rb	Zr	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	Sn	Sb	Te
1	–	–	0.05	0.11	1.86	4.75	0.27	1.64	0.24	0.68	0.05	0.05	–	–	0.17
2	–	–	–	–	–	–	0.88	–	–	–	–	–	–	–	–
3	13.5	23.5	0.04	–	3.78	0.36	–	1.85	0.37	1.67	0.06	0.15	0.14	0.03	0.58
4	–	23.5	0.09	0.11	5.64	5.11	1.15	3.49	0.61	2.35	0.11	0.20	0.14	0.03	0.75
5	–	54.3	0.2	0.3	13.0	11.8	2.7	8.1	1.4	5.4	0.3	0.5	0.3	0.1	1.7

^a1 – шлам; 2 – ⁹⁹Tc; 3 – все металлы; 4 – общая масса частей 1–3, кг/т ОЯТ; 5 – состав, мас%.

Таким образом, задача обращения с высокоактивными отходами ядерной энергетики может решаться двояким образом: (1) включение ВАО в общую матрицу, стекло или керамику; (2) выделение фракций элементов с разными свойствами и раздельное отверждение в матрицы, либо облучение актинидов и продуктов деления для их превращения в короткоживущие и стабильные изотопы. Наиболее важными радионуклидами для трансмутации считаются малые актиниды (Am) и долгоживущие продукты деления (I, Tc, ¹³⁵Cs), мобильные в геосфере. РЗЭ являются поглотителями нейтронов, и их присутствие затрудняет трансмутацию актинидов. Доля РЗЭ в ОЯТ и ВАО в десятки раз выше, чем малых актинидов. Свойства трехвалентных актинидов (Am, Cm) и лантанидов (La, Ce, Nd, Sm, Eu) близки, что осложняет их разделение. Уровень готовности процесса разделения жидких ВАО на группы оцениваются значением 7 [120–122]. Это означает, что данная технология уже испытана в реальных условиях эксплуатации. Подходы к обращению с ВАО и основные факторы, определяющие выбор оптимальной технологии, показаны на рис. 2.

Готовность технологии трансмутации малых актинидов пока еще находится на ранней стадии разработки, значение TRL равно 3–4 [118–120]. Ее практическое использование требует проведения длительных дорогостоящих исследований для создания топлива и сооружения установок. Необходимость трансмутации актинидов и продуктов деления признают не все исследователи. Даже во Франции с развитой радиохимической индустрией и многолетним опытом переработки ОЯТ и обращения с жидкими ВАО предполагалось, что трансмутация малых актинидов начнется не ранее 2035 г. при условии, что их станут извлекать из ВАО в 2020 г. [148]. Второе из этих условий, несмотря на

почти 30-летнюю историю исследований в области фракционирования и трансмутации радионуклидов, все еще не выполнено. Поэтому переход к трансмутации малых актинидов (Am, Cm) отодвигается на неопределенное время.

Сказанное выше доказывает возможность сепарации жидких ВАО переработки ОЯТ на группы элементов для их последующей раздельной иммобилизации. Для этих фракций можно подобрать оптимальные консервирующие матрицы, в которых носителями радионуклидов и сопутствующих элементов служат различные минералоподобные кристаллические фазы.

Минералоподобные матрицы для иммобилизации радионуклидов. Большое внимание в мире уделяется модернизации существующих стекломатриц, а также поиску новых типов матриц, например, для фракций ВАО. Для улучшения свойств Al-P стекол предложено добавлять Fe, В или кремний. В качестве альтернативы рассматриваются железо-фосфатные стекла с высокой термической и коррозионной стойкостью. На замену В-Si стеклам предлагаются стеклокерамические и кристаллические матрицы. Наиболее известны из них материалы на основе фазы NZP – NaZr₂(PO₄)₃ – и керамика Синрок из минералоподобных титанатов. Результаты изучения матриц Синрок обобщены в статьях [63, 64, 131, 149, 150 и др.]. В последней работе показана возможность использования Синрок для иммобилизации отходов от переработки ОЯТ с целью извлечения ⁹⁹Mo. Такой завод уже сооружается в Австралии, он станет первым в мире крупномасштабным производством кристаллических матриц РАО.

Принципы систематизации матричных материалов сведены в табл. 7. В основе лежат различные критерии, в том числе предназначение (цель или

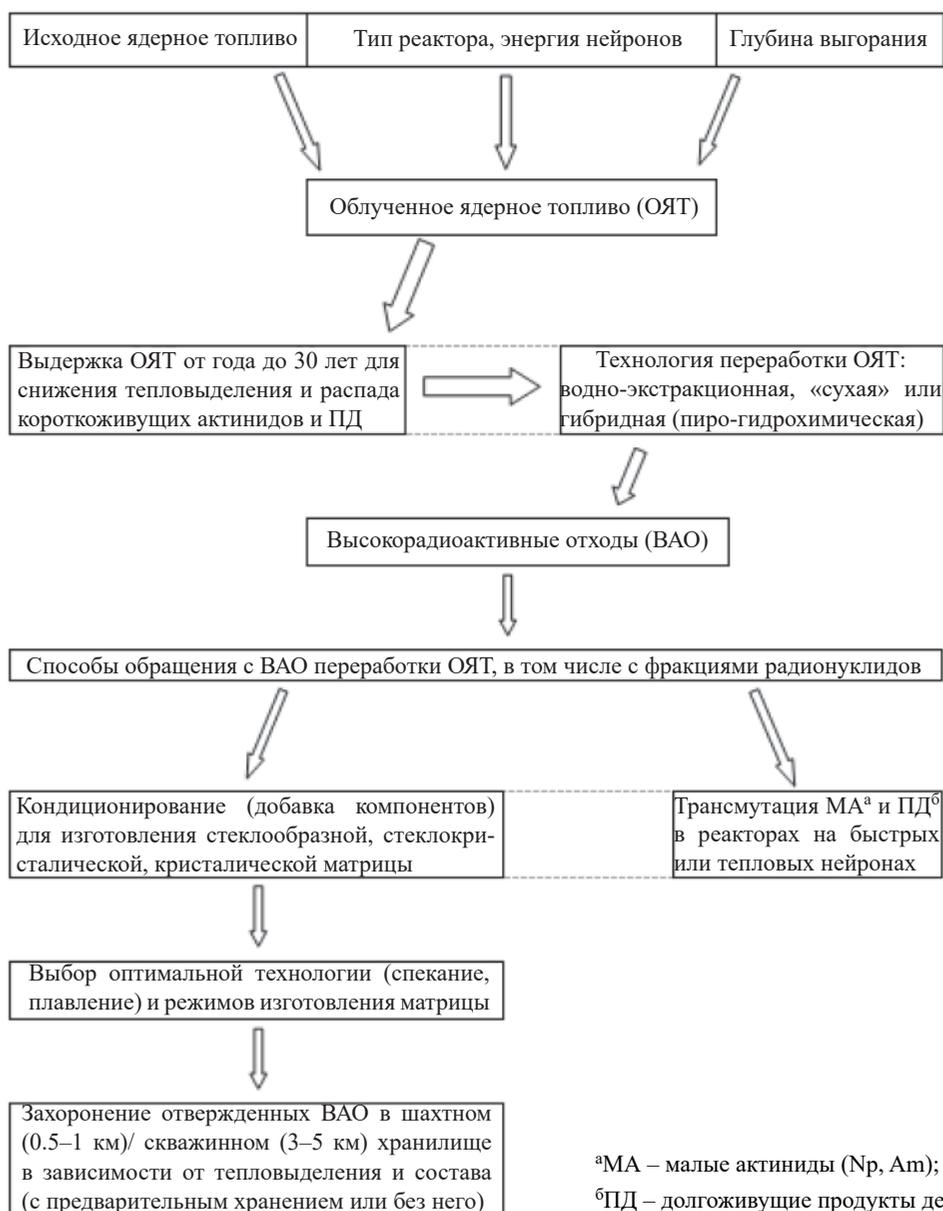


Рис. 2. Блок-схема основных факторов, определяющих выбор способов обращения с BAO.

тип отходов), фазовый и химический состав матрицы и способ ее изготовления. Еще один способ классификации – это разделение на монофазные и полифазные материалы. К первым относятся стеклообразные матрицы, а также кристаллическая матрица NZP со структурой коснарита. В полифазных матрицах, например, керамиках Синрок, имеется несколько фаз для включения определенных элементов BAO или их групп. К полифазным матрицам относятся стеклокерамики, сложенные стеклом и одной или несколькими кристаллическими фазами. Можно выделить универсальные матрицы,

рассчитанные на все элементы BAO (стекло, Синрок, NZP); специализированные (керамики на основе пироклора, цирконолита и муратаита, стеклокерамики, сплавы) для иммобилизации одной или нескольких фракций BAO; селективные – только для одного элемента, например, поллуцит для цезия или циркон для плутония и т.д. Универсальной кристаллическую матрицу делает наличие нескольких фаз либо, в случае одной фазы, присутствие нескольких позиций в ее структуре, подходящих для заполнения ионами разного заряда и размера. Так, в пироклор с формулой $^{VIII}A_2^{VI}B_2O_7$ в позиции [A]

Таблица 7. Принципы классификации матричных материалов для изоляции ВАО

Фазовое строение	Состав	Тип отходов	Способ получения
Стеклообразные, стеклокерамики, кристаллические, керметные, моно- и полифазные и др.	Фосфатные, силикатные, титанатные, цирконатные, смешанные	Жидкие ВАО, фракции: Cs–Sr, PЗЭ, актиниды, переходные 4 <i>d</i> -металлы (Tc, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd) и др.	Спекание, горячее прессование, плавление (электрические печи, ИПХТ), СВЧ, СВС, ВЭИС и др.

входят крупные катионы Sr, Ba, PЗЭ и актинидов, а места [В] способны занимать четырехзарядные катионы Zr, Mo, Sn, Tc, Ru и Rh. В структуре фазы NZP имеются три разные позиции, способные принять еще большее число элементов отходов.

Возможность безопасного захоронения радиоактивных отходов обосновывается рядом аргументов. К числу наиболее убедительных относится факт низкой миграция актинидов (U) и продуктов деления в породах вокруг природного ядерного реактора Окло в Габоне (Африка) с возрастом 2 млрд. лет [151, 152]. Другое доказательство – это закрытость изотопных систем (U, Th)-минералов (монацит, цирконолит) в течение сотен миллионов лет [153, 154]. Наличие условий для консервации радиоизотопов доказывают месторождения урана с возрастом 2 млрд. лет и более [152, 155, 156]. При изменении минералов U, Th и другие элементы (Nb, Ti, Pb, PЗЭ) осаждаются тут же в виде новообразованных фаз [157, 158]. Наличие устойчивых минералов радионуклидов и их имитаторов облегчает поиск матриц отходов [18, 43, 45–51, 63, 131, 149, 153, 159–161], способных удерживать радионуклиды на все время их экологической опасности.

Принципы выбора минералоподобных фаз для иммобилизации ВАО. Самый первый пример применения природных материалов для изоляции жидких ВАО – это сорбция радионуклидов глинами и спекание [162]. За прошедшее время появилось огромное количество данных по этой проблеме. Во многих работах даются перечни потенциальных матриц радионуклидов. В основе их классификации (табл. 8) лежат данные по составу, типу структуры, возможности включения конкретной фракции или радиоизотопа [4, 18, 42, 43, 47, 51, 54, 97, 100–106, 163–165 и др.]. Поиску матриц способствует наличие устойчивых минералов, включая радиоактивные, в различных геологических обстановках. Главный интерес вызывают минералы U, Th, PЗЭ, Cs,

Sr, I и ряда других элементов, имеющих в ОЯТ и ВАО (табл. 1–3).

Круг возможных матриц не ограничивается только теми, что имеют минералы-аналоги. При лабораторных исследованиях выявлены перспективные для иммобилизации радионуклидов фазы: фосфат-дифосфат тория ($\text{Th}_4(\text{PO}_4)_4\text{P}_2\text{O}_7$), титанат неодима ($\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$), для которых нет аналогов по составу и структуре в природе. Неодим (Nd^{3+}) – кристаллохимический близнец Am^{3+} и Cm^{3+} , он используется как имитатор малых актинидов или PЗЭ-актинидной фракции [166–168]. Наряду с этим Nd – самый распространенный продукт деления в ОЯТ и ВАО [3, 56], на него приходится до 40% всего количества PЗЭ (табл. 1). Поэтому разнообразие матриц фракции PЗЭ и малых актинидов можно показать на примере неодима. Наряду с Nd^{3+} в позиции решетки таких фаз входят все элементы фракции PЗЭ [167] и трехвалентные актиниды, например, Am^{3+} [169]. Можно выделить ряд соединений по их близости к минералам: $(\text{Ca}, \text{Nd})_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ (структура апатита, аналог – бритолит); $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (минералов нет, но структура характерна для бетафита – богатого ураном минерала супергруппы пирохлора); $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (минерал отсутствует, но в структуре есть блоки перовскитового типа); $\text{Nd}_4\text{Ti}_9\text{O}_{24}$ (в природе нет минералов такого состава и структуры). Описание этих фаз и предельное содержание в них имитатора отходов (Nd) дано в табл. 8.

Случаи полного совпадения состава и структуры фаз матриц и минерала редки (табл. 8–9): $(\text{Ca}, \text{Nd}, \text{U}, \text{Th})_{10}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ – бритолит, $(\text{Ca}, \text{REE})(\text{Zr}, \text{U}, \text{Th})(\text{Ti}, \text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_7$ – цирконолит, $(\text{U}, \text{REE})\text{Ti}_2\text{O}_6$ – браннерит, $(\text{Ca}, \text{REE}, \text{U}, \text{Th})\text{PO}_4$ – монацит. Более типична ситуация одинаковой структуры при разном составе. В этом случае фаза матриц называется, как и минерал – термин «пирохлор» используется для титанатов и цирконатов PЗЭ и актинидов; «лангбейнит» (минерал имеет состав $\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$) – для фосфатов элементов групп I–

Таблица 8. Потенциальные фазы для иммобилизации РЗЭ-актинидной фракции [167]

Формула соединения (близкий природный аналог)	Пространственная группа и число молекул (Z) в элементарной ячейке	Содержание Nd ₂ O ₃ , мас%
Ca ₂ Nd ₈ (SiO ₄) ₆ O ₂ (бритолит)	<i>P6₃/m</i> , Z = 2	73
Nd ₂ Zr _{1.5} Ti _{0.5} O ₇ (пирохлор)	<i>Fd-3m</i> , Z = 8	59
Nd ₂ ZrTiO ₇ (пирохлор)	<i>Fd-3m</i> , Z = 8	62
Ca _{0.5} Nd _{0.5} ZrTi _{1.5} Al _{0.5} O ₇ (цирконолит-2М, 3О или 3Т)	<i>C2/c</i> или <i>Cc</i> , Z = 8 (моноклинный, -2М) <i>Acam</i> , Z = 8 (ромбический, -3О)	22
Nd ₂ Ti ₂ O ₇ (нет)	<i>P112₁</i> , Z = 8	67
Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄ (нет)	<i>Fddd</i> , Z = 16	48

Таблица 9. Классификация искусственных матричных фаз актинидов по степени близости к составу и структуре природных минералов [163, 164 с дополнениями]

Существуют минералы – полные аналоги по составу и структуре	Бритолит, цирконолит, браннерит, перовскит, монацит, поллуцит, эльбрусит (ферригранат)
Имеются изоструктурные минералы близкого состава	Тажеранит, NZP (Na-коснарит), пирохлор, кимцеит (гранат), прайдерит (голландит), керамикрит (К-струвит)
Одинаковая структура минерала и матричной фазы, но состав разный	РЗЭ-алюминатный гранат, цирконатный пирохлор, лангбейнит, муратаит 3С ^а
Природные аналоги неизвестны	Муратаиты 5С и 8С ^а , Th ₄ (PO ₄) ₄ P ₂ O ₇ , Nd ₄ Ti ₉ O ₂₄

^а Структурные разновидности искусственного муратаита с разным параметром элементарной ячейки.

II, РЗЭ и актинидов; «голландит» – для титаната Cs, Ba и Sr в Синрок (минерал прайдерит имеет состав (K,Ba)(Ti,Fe,Mg)₈(O,OH)₁₆); «струвит» или «К-струвит» (минерал состава NH₄Mg(PO₄)·6H₂O), применяется для водного Mg–K-фосфата, известного как керамикрит [170]. В дальнейшем в статье такие минералоподобные матричные фазы для краткости будут называться по минералам – их структурным аналогам.

Существует два способа поиска минералоподобных матриц радионуклидов. Первый из них используется специалистами в области минералогии и геохимии, он основан на изучении природных минералов, в первую очередь радиоактивных [45, 46, 102–106, 131]. В результате такого подхода появилась группа материалов Синрок. В этом случае наблюдается наибольшее сходство состава между минералами и искусственными фазами матриц. Второй прием – обратный первому, его применяют радиохимики: сначала синтезируют и исследуют матричные фазы, а затем ищут минералы с аналогичной структурой [47, 171–173]. Примерами служат керамика NZP (Na-коснарит), созданная в начале 1970-х гг., ее природный аналог – минерал коснарит, найден почти на 20 лет позднее; фос-

фаты со структурами струвита, лангбейнита или поллуцита [96, 100]; титанаты муратаитового типа [168, 169]; цирконат РЗЭ со структурой пирохлора. В этом случае составы минералов и изоструктурных искусственных фаз различаются, и иногда значительно. Так, если для минералов коснарита и струвита отличие от матриц (NZP и керамикрит) проявлено всего по одному элементу, то фосфаты со структурой лангбейнита и поллуцита существенно отличаются от минералов (сульфат и силикат), по которым они названы. Для них не выявлено полных структурно-химических минералов-аналогов и неизвестно, имеются ли они в природе вообще. Редкий случай, когда сначала получена искусственная фаза – Ca–U–Fe гранат [164, 175] – и лишь затем обнаружен ее полный природный аналог – минерал эльбрусит [176].

В литературе допускаются неточные названия искусственных фаз по имени природного минерала. Оксиды Zr, РЗЭ и актинидов (U, Th, Pu) иногда называют флюоритом (минерал CaF₂), «лангбейнит» используется для фосфатов при том, что минерал – сульфат K₂Mg₂(SO₄), апатитом (оксиапатитом) называют силикатную фазу, которая является аналогом минерала бритолита и т.д. Таким образом, речь

идет о структурной аналогии природных и искусственных фаз при различной степени сходства их состава, которого может и не быть вовсе. Далее для фаз матриц будем использовать название минерала, имея в виду только структурную аналогию.

При поиске матричных фаз отходов используются данные о наличии в минералах высоких концентраций элементов, как радиоактивных (U, Th), так и стабильных (Cs, Sr, РЗЭ, Mo, Zr и т.д.). Известно 22 минерала для Th, столько же для Cs, 23 для Nd, 24 для I, 135 для Ce и 242 для U [177]. На число минералов элемента влияет распространенность, хотя и нелинейно. Так, значительное увеличение числа минералов для гетеровалентных катионов U и Ce по сравнению с гомовалентными Th и РЗЭ, например Nd^{3+} , обусловлено несколькими степенями окисления: U(IV, V, VI) и Ce(III, IV).

Минералоподобные фазы для иммобилизации актинидов и РЗЭ-актинидной фракции. Для поиска матриц радионуклидов интересны минералы переменного состава одного структурного типа. Гибкость (толерантность) структуры обеспечивает изоморфное вхождение более широкого круга элементов. Иерархия минералов основана на их объединении в группы и супергруппы с учетом особенностей структуры и состава [177, 178]. Основным таксоном служит супергруппа, которую составляют минералы разного состава с аналогичной структурой. В свою очередь супергруппа состоит из групп минералов сходного состава. Так, в супергруппе пироклора имеется 7 групп, апатита – 5, голландита – 2 и так далее. Группы могут включать подгруппы (группа перовскита) или состоять из отдельных минеральных видов (минералов). Муратаит и цирконолит не входят ни в одну из групп, это самостоятельные минералы. С учетом составов фракций ВАО для изоляции актинидов перспективны минералы супергрупп пироклора, апатита, перовскита, граната [179–182], а также монацит, цирконолит, браннерит, подробные сведения о которых содержатся в базе www.mindat.org Института минералогии Хадсона [183].

В качестве примера приведем супергруппу пироклора, состоящей из 7 групп, в том числе 5 групп оксидов: пироклора, микролита, бетафита, ромеита и эльсмореита стехиометрии $\text{A}_{2-m}\text{B}_2\text{X}_{6-w}\text{Y}_{1-n}$, $\text{VI}^{\text{III}}[\text{A}]$ – катионы с координационным числом (КЧ), равным 8, $\text{VI}^{\text{I}}[\text{B}]$ – катионы в октаэдрической пози-

ции (КЧ = 6), а X и Y – анионы O^{2-} , F^- , OH^- . Классификация минералов супергруппы основана на составе катионов в позиции $\text{VI}^{\text{I}}[\text{B}]$: Nb^{5+} , Ta^{5+} , Sb^{5+} , Ti^{4+} или W^{6+} , в меньших количествах содержатся V^{5+} , Sn^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} . Октаэдры BX_6 , соединяясь ребрами, формируют трехмерный каркас, его полости занимают катионы [A] (КЧ = 8), либо они остаются вакантными. В позиции [A] входят Na, Ca, Sr, Mn, Ba, Fe^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , РЗЭ, Sc, Bi^{3+} , U, Th и другие крупные катионы. Пироклор обладает кубической симметрией (пространственная группа $Fd\bar{3}m$, $Z = 8$, размер ячейки 0.9–1.2 нм). Его решетка представляет анионно-дефицитную производную от структуры флюорита и характерна для фаз состава AX_2 , у которых удалена восьмая часть анионов (X) и имеется две позиции катионов с КЧ = VIII (A) и VI (B). Число фаз со структурой пироклора в зависимости от типа катионов в позициях A и B приближается к 500. Среди них имеются матрицы актинидов, твердотельные электролиты, жаростойкие покрытия и другие материалы. Для сохранности структуры соотношение радиусов катионов ($r_{[\text{A}]} / r_{[\text{B}]}$) должно находиться в диапазоне от 1.46 до 1.78 [55, 184]. При меньших значениях стабильна решетка флюоритового типа, а при больших – моноклиновая структура перовскита (пространственная группа $P2_1$), как у титанатов крупных РЗЭ (La, Ce, Nd) гомологической серии $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$, $n = 4$.

Другим примером связи состава и структуры являются фазы состава AXO_4 [185]. Так, фосфаты крупных цериевых РЗЭ ($\text{A} = \text{REE}^{3+}$, $\text{X} = \text{P}^{5+}$) имеют моноклиновую структуру монацита, а фазы мелких катионов группы иттрия – тетрагональную структуру, как у циркона. Кристаллохимические требования сохранности структуры (отношение радиусов катионов в разных позициях) имеются и для других фаз. Изменение состава граната ведет к искажению и снижению симметрии структуры с кубической до тетрагональной, а также с кубической (SrTiO_3) до тетрагональной (PbTiO_3) и ромбической (CaTiO_3 , CaSnO_3) у минералов супергруппы перовскита с формулой $\text{XII}^{\text{I}}\text{A}^{\text{VI}}\text{BO}_3$. Эта структура стабильна при $0.89 \leq r_{\text{A}} / r_{\text{O}} \leq 1.06$, причем в случае близких радиусов O^{2-} и катиона в позиции [A] наблюдается кубическая решетка фаз, в случае $r_{\text{A}} / r_{\text{O}}^{2-} < 1$ устойчивы соединения с тетрагональной или ромбической симметрией.

Изменение состава при изоморфизме иногда сохраняет симметрию фазы, но при этом появляются политипы с разным размером ячейки, например, муратаиты 3С, 5С и 8С, где число указывает на кратность параметра ячейки, а буква – на кубическую симметрию решетки. В отличие от муратаита фазы (политипы) цирконолита с формулой $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ обладают разной симметрией [186]: моноклинной (2М) и (4М), ромбической (3О) или тригональной (3Т). Цирконолит, муратаит, а также пироклор обладают структурами, производными от решетки флюоритового типа. Это объясняет частое обрастание зерен цирконолита (рис. 3) и пироклора муратаитом при их совместном нахождении в одном и том же образце плавленной матрицы.

С ростом концентрации PЗЭ^{3+} (имитаторы Am^{3+} и Cm^{3+}) и четырехвалентных Се, U, Pu происходит усложнение структуры цирконолита и муратаита с переходом от цирконолита 2М к фазам 3О, 3Т и 4М [186–190] и смена муратаита 3С на разновидности 8С и 5С [159, 163, 164, 191]. Содержание актинидов и РЗЭ – один из критериев выбора матриц, и такие модификации фаз для этого наиболее интересны. Цирконолит [192] и муратаит [174] не образуют групп, а представлены собственно минералами. Это, вероятно, связано с узкими вариациями их состава, что ограничивает число таких фаз в природе. При обнаружении новых минералов со структурой цирконолита [193, 194] или муратаита могут также появиться группы цирконолита и муратаита.

В качестве пироклоровых матриц актинидов предпочтительны минералы группы бетафита с наиболее высокими содержаниями урана и титана [46, 104, 175, 179]. В позиции В структуры вместо Nb и Ta входят катионы Ti, а для электронейтральности катионы Na и Ca в позициях А замещаются на РЗЭ и актиниды (U, Th). Свойства пироклоровых матриц ВАО рассмотрены в обзорах [55, 161, 163, 175]. Они устойчивы к выщелачиванию, что делает их кандидатами для изоляции актинидов. Потенциальными матрицами актинидов служат искусственные аналоги минерала бритолит супергруппы апатита. Она состоит из 5 групп: фосфаты, силикаты, арсенаты, ванадаты, сульфаты с формулой $\text{I}^{\text{X}}\text{M}_1\text{I}_2^{\text{VII}}\text{M}_2\text{I}_3^{\text{IV}}(\text{TO}_4)_3\text{X}$ ($Z = 2$, пространственная группа P_63/m), где [M1] и [M2] = Ca^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , Ce^{3+} , La^{3+} , Y^{3+} , Bi^{3+} , Ce^{4+} , Th^{4+} , U^{4+} ; [T] = P^{5+} , As^{5+} , V^{5+} , Si^{4+} , S^{6+} , B^{3+} ; [X] = O^{2-} , F^- , OH^- ,

Cl^- [180]. Из них для иммобилизации радионуклидов главный интерес представляют фосфаты и силикаты. Хорошо изучены в качестве потенциальных фаз радионуклидов такие минералы, как: цирконолит, пироклор, бритолит, браннерит, перовскит, монацит, голландит [46, 75, 101–106]. Их аналоги в матрицах радионуклидов уже через сотни–первые тысячи лет будут аморфизованы из-за распада актинидов [53]. Одно из исключений – монацит, сохраняющий структуру даже при очень высоких дозах облучения из-за распада урана и тория [101, 185]. Тем не менее, данные лабораторных тестов и изучение природных минералов показывают, что и после аморфизации эти материалы более устойчивы к выщелачиванию, чем стекломатрицы. Повышение температуры гораздо слабее влияет на их свойства по сравнению со стеклами, в частности на растворимость в нагретых водах [18, 131]. Нагревание замедляет аморфизацию [53, 55, 101, 160], и выше некоторой температуры начинается восстановление радиационных дефектов. Это позволяет включать в них большее количество радионуклидов. Сравнение свойств кристаллических и стеклообразных матриц актинидов позволило сделать однозначный выбор в пользу первых [52, 54, 131]. Как уже отмечалось, потенциальные фазы для иммобилизации актинидов не ограничиваются теми, у которых имеются природные аналоги. Это могут быть искусственные фазы, у которых нет минералов-аналогов, например, цирконат РЗЭ со структурой пироклора, разновидности муратаита 5С и 8С (рис. 4), фосфат-дифосфат тория и т.д.

Минералоподобные матрицы продуктов деления (Cs, Sr, Tc, I). Выше упоминались фазы Cs и Sr со структурами голландита, перовскита, поллуцита и коснарита. Эти искусственные соединения аналогичны минералам по структуре и близки к ним по составу. Примером фаз для изоляции щелочных и щелочноземельных металлов (Cs, Sr, Ba) служат члены супергруппы голландита с формулой: $\text{A}^{+2+}[\text{M}_6^4\text{M}_2^3]\text{O}_{16}$, где $\text{A}^{2+} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{A}^+ = \text{K}, \text{Na}$; $\text{M}^{4+} = \text{Mn}, \text{Ti}$; $\text{M}^{3+} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V}$. В нее входят оксиды Mn (минералы группы коронадита) и Ti (прайдерита) тетрагональной и псевдотетрагональной сингонии [195]. Только последние рассматриваются как фазы для включения Cs и Sr [131, 149]. Для иммобилизации Cs и Sr изучаются искусственные силикотитанаты состава $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_3\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

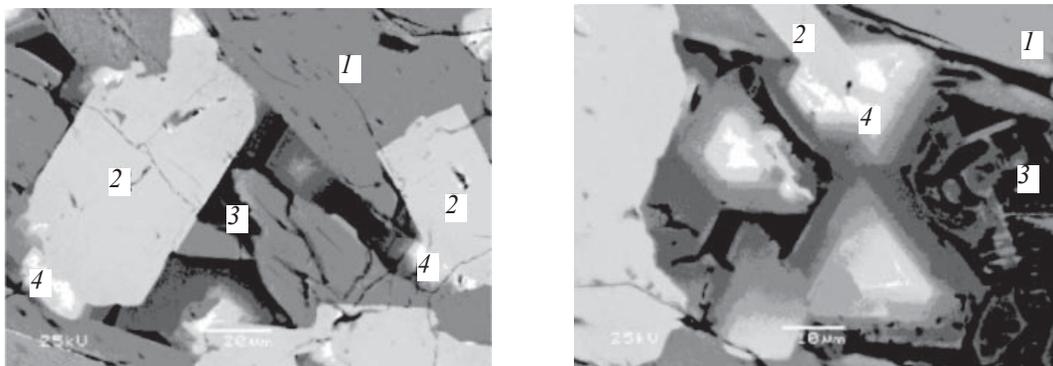


Рис. 3. СЭМ-ЭДС-изображение керамики Синрок с модельными отходами ПО «Маяк». 1 – голландит, 2 – цирконолит, 3 – рутил или стекло, 4 – зональные кристаллы мураита, нарастающие на цирконолит. Образец получен методом ИПХТ в МосНПО «Радон» [159]. Масштабные метки равны 20 и 10 микрон.

их структуру образуют октаэдры TiO_6 и тетраэдры SiO_4 , а крупные пустоты заняты ионами Na^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , OH^- и молекулами воды [196]. Это особый класс каркасных цеолитоподобных соединений с меньшей близостью к минералам. Поиск матриц щелочных и щелочноземельных элементов продолжается, в частности, для цезия предложено соединение $Cs_2TiNb_6O_{18}$ со структурой пирохлора [197].

В качестве матриц ^{99}Tc и ^{129}I предложены фазы со структурами канкринита и содалита [198, 199]. Канкринит, $(Na,Ca)_8(Al_6Si_6O_{24})(CO_3,SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ и содалит, $Na_4(Si_3Al_3)O_{12}Cl$ – это минералы группы фельдшпатоидов, в их структуре имеются полости, в которые входят анионы технеция и иода. Для ^{129}I рассматриваются фазы со структурой апатита и ряд других [200], а для технеция в силу сходных ионных радиусов Tc^{4+} и Ti^{4+} пригодны также титанаты со структурой цирконолита, ульвошпинели, перовскита, рутила и пирохлора [201–203].

Стеклокерамические матрицы фракций ВАО с минералоподобными фазами. Для отходов более сложного состава (комбинация нескольких фракций) перспективны стеклокерамики, содержащие минералоподобные фазы и стекло [18–21, 204]. Обычные для них кристаллические фазы – это цирконолит, пирохлор, браннерит, бритолит в боросиликатных матрицах [167, 205–209], монацит [210, 211] или фосфат со структурой коснарита (NZP фаза) – в фосфатных стеклокерамиках. Стеклокерамики получают (рис. 1) закалкой и контролируемым охлаждением стекла или спеканием смеси стеклообразующих добавок и кальцината ВАО в субсолидусных условиях. Второй процесс протекает при меньших температурах и представляет большой интерес для

иммобилизации радионуклидов с высокой летучестью, например, Cs. Для их получения подбирают оптимальный режим нагревания однородного стекла до температур максимальной скорости нуклеации с последующей обработкой для роста зерен. Нагрев способствует кристаллизации из-за снижения вязкости стекла и увеличения скорости диффузии элементов [9, 204]. По данным термического анализа [212], это происходит при нагреве $5^\circ C/мин$ до значений на $100–150^\circ C$ выше значения T_g . С учетом величины T_g у Al-P ($400^\circ C$) и B-Si ($550^\circ C$) стекол оптимальные параметры термообработки для получения таких стеклокерамик составляют $500–550$ и $650–700^\circ C$. Преимущества стеклокерамик перед стеклами заключаются в более высоком содержании элементов ВАО и теплостойкости. Наиболее опасные радионуклиды (актиниды) входят в устойчивые к коррозии фазы, а короткоживущие радионуклиды (Cs, Sr) и другие элементы отходов (Rb, Ba, Mo, Zr, Fe, Mn) – в стекло. Для их получения используют те же плавильные технологии, как и для стекла, с последующим контролируемым охлаждением остеклованных ВАО. В итоге образуются матрицы, в которых радионуклиды заключены в кристаллических фазах с очень низкой скоростью выщелачивания при контакте с подземными водами. Еще одно их преимущество над стеклами – более высокая теплопроводность, что способствует отводу тепла из блока матрицы и рассеиванию в окружающей среде. В интервале $100–500^\circ C$ теплопроводность различных матриц составляет, Вт/(м·К): $0.8–1.2$ у алюмофосфатного стекла, $0.9–1.3$ для боросиликатного стекла, $1.5–2.0$ у боросиликатных стеклокерамик и от 2.0 до 4.5 для титанатных фаз и кристаллических матриц Синрок в целом.

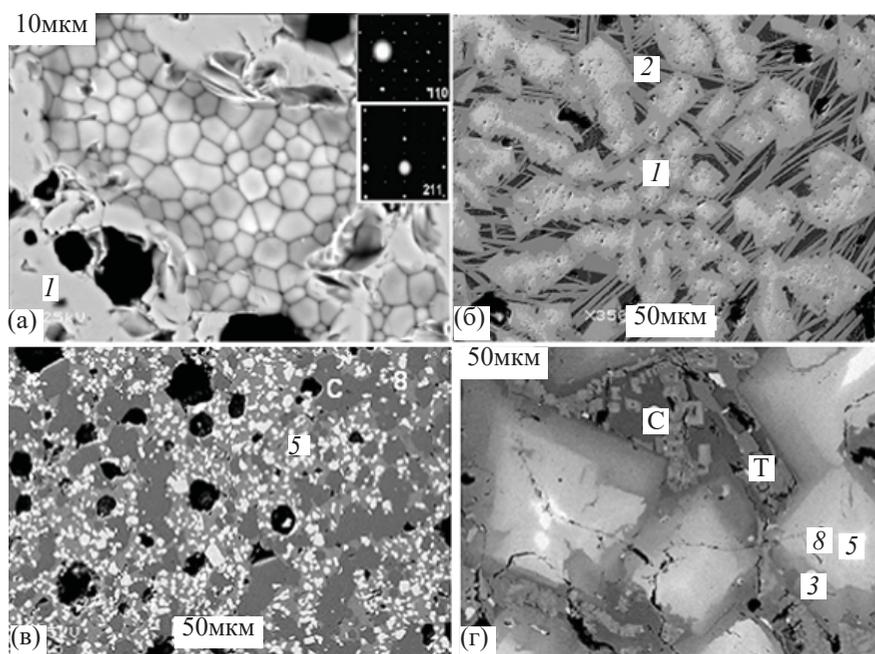


Рис. 4. СЭМ-изображение пирохлоровых (а, б) и муратаитовых (в, г) матриц, полученных спеканием (а, в) или плавлением (б, г). 1 – пирохлор; 2 – титанат РЗЭ; 3, 5, 8 – муратаит 3С, 5С, 8С; С – кричтонит, Т – титанат Mn и Fe. На врезках (а) – электронограммы пирохлора.

Предельная нагрузка отходами определяется изоморфной емкостью кристаллических фаз и температурами стеклования (T_g) для стекол и стеклокерамик. Так как у стеклокерамик она на 150–200°C выше, чем у стекол, то и содержание в них отходов выше. Еще одна важная характеристика матриц – это тепловыделение при захоронении. Оно зависит от предельной температуры, задаваемой при проектировании хранилища. Тепловыделение остеклованных ВАО ограничено 15 кВт/м³ у В–Si матриц и 5 кВт/м³ для Na–Al–P стекол, что связано с лучшей термостойкостью боросиликатных стекол. Значения предельнодопустимого тепловыделения определяют активность матрицы (содержание отходов) и температуру нагрева при распаде радионуклидов. Доля ВАО в Na–B–Si стекломатрице в 3–5 раз выше, чем в Na–Al–P, а значит и масса (объем) отвержденных ВАО от переработки 1 т ОЯТ в то же число раз ниже. Еще выше предельные тепловыделение (32 кВт/м³) и температура нагрева стеклокерамической матрицы, ее нагрузка отходами оценивается в 42 мас% против 18–20 мас% у Na–B–Si стекла [213] и 3–5 мас% у Na–Al–P стекло.

При получении стеклокерамики из расплава может происходить расслоение на две несмешивающиеся

жидкости (ликвация) в случае высокого содержания молибдена [207].

По составу, как и для остеклованных ВАО, имеется две группы стеклокерамических матриц: на силикатной (боросиликатной) или фосфатной основе. Кристаллические фазы в первой группе представлены бритоликом, цирконолитом, пирохлором, повеллитом. Во второй группе это фазы со структурой монацита или коснарита (NZP). Стеклокерамики с бритоликом изучались в работах [167, 205–209, 213–217]. Поведение трехвалентных РЗЭ (La, Nd) и актинидов (Am) сходно [169, 215], они обогащают фазу бритолита относительно стекла (рис. 5, табл. 10). Кристаллизация Na–B–Si стекол при нагреве, облучении, добавках Nd₂O₃, MoO₃, RuO₂ изучалась в работе [207]. Установлено, что Nd₂O₃ подавляет ликвацию расплава и кристаллизацию CaMoO₄ (повелит) и Na₂MoO₄, а RuO₂ вызывает появление бритолита, Ca₂Nd₈(SiO₄)₆O₂, и молибдатов. Увеличение объема зерен бритолита при аморфизации в ходе облучения стеклокерамики ионами Хе с энергией 995 МэВ не вызывает растрескивания стекла из-за пластической релаксации [207].

Большое число работ посвящено стеклокерамикам с цирконолитом [20, 188, 217]. При доле цирконолита в матрице в 30 мас% он содержит 85% всего

Таблица 10. Составы фаз в стеклокерамике с бритолимом (рис. 5а), по данным работы [205]

Оксиды, мас%	CaO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CeO ₂	La ₂ O ₃	EuO	Nd ₂ O ₃	ZrO ₂
Образец в целом	29.2	15.4	31.4	5.0	3.0	2.0	8.0	6.0
Стекло ^а	1	23.0	18.1	33.5	4.8	3.1	2.8	5.5
	2	28.9	22.6	38.4	1.2	0.7	0.6	5.8
Бритолиит	14.3	0.7	21.7	17.2	10.5	6.8	23.9	4.7

^аПриведены составы стекла на удалении (1) и вблизи (2) кристаллов бритолиита.

Ce (имитатор Pu), и лишь 15% Ce растворено в стекле, на которое приходится 70 мас%. Скорость выщелачивания водой имитаторов радионуклидов из стеклокерамик на 3 порядка ниже, чем из Na–Al–P стекол. Иногда бритолиит и цирконолит в стеклокерамиках присутствуют вместе. В силикатных стеклокерамиках радионуклиды входят как в фазы силикатов (бритолиит), так и титанатов и цирконатов (пирохлор, цирконолит), а также молибдатов (повеллит), а в фосфатных стеклокерамиках – только в фосфаты со структурой монацита, коснарита или лангбейнита [211, 218–220].

При выборе матрицы ключевую роль играет ее устойчивость в растворах, емкость в отношении радионуклидов, способность включать другие элементы отходов, а также наличие технологии промышленного производства. В лабораториях образцы получают [21, 43, 44, 72, 73, 221] твердофазным спеканием при обычном и повышенном (горячее прессование) давлении; высокоскоростным электроимпульсным спеканием (ВЭС); СВЧ нагревом или методом СВС (самораспространяющийся высокотемпературный синтез); плавлением в печи сопротивления или в «холодном» тигле индукционного нагрева (ИПХТ). В качестве шихты применяются смеси порошков оксидов (кальцинат) и солей

или золь–гель-прекурсор. Для промышленности годятся только такие способы, которые могут быть реализованы в дистанционном режиме.

Технологии изготовления матриц фракционированных отходов. Важнейшей частью эффективных приемов обращения с ВАО является выбор матрицы и технологии изготовления. Синтез матриц ВАО в лабораторных условиях и промышленных масштабах рассматривался во многих работах [4, 18, 19, 21, 44, 48, 72, 73, 75, 221, 222]. Для этого используют методы спекания, горячего прессования, кристаллизации расплава, нагрев токами высокой частоты, высокоскоростное электроимпульсное спекание и др. Плавители джоулева нагрева работают до 1200°C. Это отвечает условиям получения стеклообразных и ряда стеклокристаллических матриц. Для изготовления кристаллических матриц ВАО предлагается индукционное плавление в «холодном» тигле (ИПХТ) с рабочими температурами до 2000°C [44, 48, 159, 205, 223–229]. Спекание при обычном или повышенном давлении используется для получения керамик и стеклокерамик. Способ изготовления влияет на размер, состав зерен и последовательность их формирования (рис. 6). Спеченные керамики характеризуются малым размером зерен (несколько мкм), в них встречаются остатки

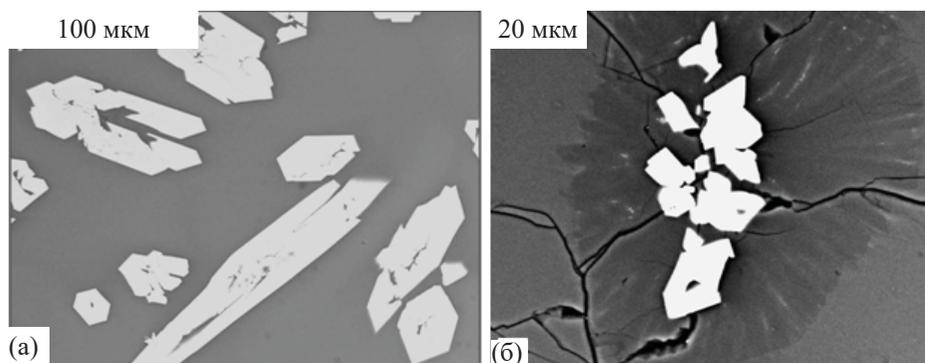


Рис. 5. СЭМ/ЭДС изображение стеклокерамик с имитаторами РЗЭ-актинидов, содержащих кристаллы (светлое) бритолиита (а) или монацита (б), образцы получены во ВНИИНМ [205].

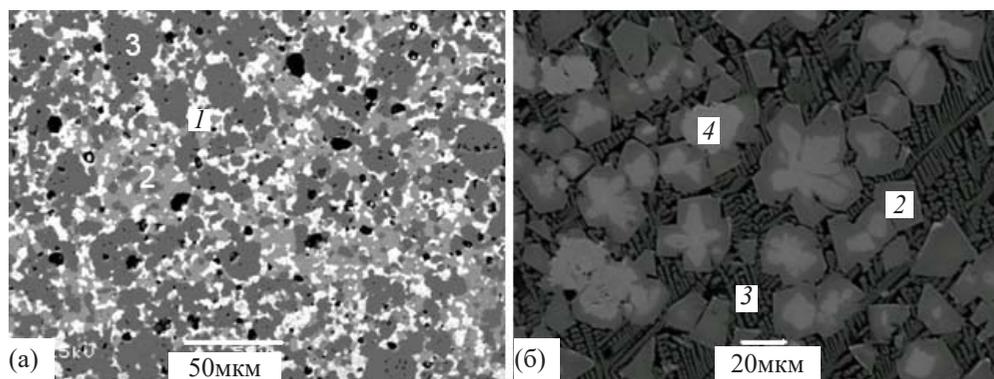


Рис. 6. СЭМ-изображение керамик, полученных спеканием (а, состав, мас%: 55 TiO₂, 10 MnO, 10 CaO, 5 Al₂O₃, 5 Fe₂O₃, 5 ZrO₂, 10 Gd₂O₃ – имитатор ВАО; 1 – муратаит 5С, 2 – муратаит 8С, 3 – кричтонит, черное – поры) и методом ИПХТ (б, состав, мас%: 5 Al₂O₃, 10 CaO, 50 TiO₂, 10 MnO, 5 Fe₂O₃, 10 ZrO₂, 10 CeO₂). Зональные кристаллы муратаита (1, 2) находятся в массе из титаната РЗЭ со структурой кричтонита (3) и стекла (черное).

шихты и промежуточные продукты, что связано с незавершенностью реакций синтеза. Плавленные керамики обладают большим размером зерен (десятки и сотни микрон), иногда зонального строения. При спекании все фазы матриц формируются одновременно, а в плавленых образцах – последовательно, вместе они образуются только из расплава эвтектического состава.

В качестве шихты используют твердые смеси оксидов и солей; а также насыщенные радионуклидами глины, цеолиты или титаносиликаты, слоистые титанаты [162, 196, 230, 231], силикагель [72], золь-гель. Последний тип шихты применяется для синтеза Синрок горячим прессованием [18, 47, 63, 131]. Этот метод предложен для получения стекло-керамических матриц ВАО с целью иммобилизации актинидов в матрицы на основе пироклора, браннерита или цирконолита и включения Cs–Sr фракции в голландит [47, 152, 189, 232]. При доле отходов 12 мас% скорость выщелачивания имитаторов радионуклидов (тест МСС-1, 90°C, вода) на 28-е сутки составила 0.003 (Cs) и 0.004 (Sr) г/(м²·сут). За несколько лет (1987–1994 гг.) в Австралии изготовлено 6400 кг керамики Синрок с имитаторами высокоактивных отходов [52]. С 2012 г. такая технология испытывается на реальных отходах производства ⁹⁹Mo. Сооружение завода по изготовлению матрицы Синрок горячим прессованием в комплексе с реактором и заводом по переработке ОЯТ в Австралии предполагалось в 2014 г. Этот срок несколько раз переносился и в итоге строительство предприятия по иммобилизации отходов в Синрок (Synroc waste treatment facility) началось в августе 2017 г.

К лету 2020 г. степень его готовности оценивалась в 50% [233], в настоящее время сооружение данного объекта продолжается.

Технологические приемы получения матриц спеканием сходны с фабрикацией ядерного топлива с трансурановыми актинидами – Pu и малыми актинидами (Np, Am) [234]. Метод спекания применяется для изготовления оксидного уранового и U–Pu (MOX) топлива. Он же рассматривался в США для производства пироклор-цирконолитовых матриц плутония. Изготовлено уже более тысячи образцов таких матриц с размерами, как у хоккейной шайбы, и массой по 0.5 кг. Хотя основная их часть получена с имитаторами (Ce, Th, U), значительное число образцов содержит от 10 до 12 мас% PuO₂, в том числе ²³⁸Pu или ²³⁹Pu [52, 235, 236].

Если рассматривать возможность практического получения матрицы ВАО или топлива для трансмутации, то УТГ выше для первого продукта. Так, изготовление матрицы спеканием сходно (и проще) с приемом фабрикации уранового и уран-плутониевого топлива [26, 237, 238]. В промышленном масштабе для изготовления В–Si стекломатриц ВАО и САО во Франции и в России используется индуктивное плавление в «горячем» или «холодном» тигле. Значение УТГ (TRL) процесса получения высокорadioактивных материалов массой от 10 до 100 кг отвечает 7, а при производстве более 1 т оно составляет 8 или 9 [238]. Готовность изготовления матриц РАО методами плавления или спекания оценивается значениями УТГ от 7 до 9, так как эти приемы уже используются в реальном производстве либо на полупромышленных и пилотных

Таблица 11. Возможные способы обращения с фракциями ВАО от переработки ОЯТ^a

Фракция ВАО	U + Pu	Np	Am	Cm	РЗЭ	Cs / Sr	ПМ/НО
Способы обращения с фракциями отходов или с отдельными нуклидами	Новое ядерное топливо				Керамика	Стекло, керамика или стекло- керамика	Сплав
	Топливо				Керамика		
	Топливо			Керамика			
	Топливо		Стеклокерамика (An/Ln/ПМ)	Керамика		Сплав (НО)	
	Топливо			Керамика	Стеклокерамика	Стеклокерамика	

^aПМ – переходные 4d-металлы (продукты деления – Mo, Zr, Ru, Rh, Pd и коррозии – Zr, Fe, Cr, Ni); НО – нерастворившиеся остатки ОЯТ, – (сплав Mo–Tc–Ru–Rh–Pd или ε-фаза). Оптимальный вариант выделен курсивом.

установках. Возможности ИПХТ продемонстрированы в лабораторных условиях для получения блоков неактивных кристаллических матриц массой от 6 [167] до 18 кг [229]. Стеклокерамики, в зависимости от температур их плавления / стеклования и скоростей роста зерен фаз, получают кристаллизацией расплава или нагревом стекла по заданному режиму. Один из вариантов (рис. 7 (i), нижняя кривая) рассмотрен в работе [222] на примере браннеритовой стеклокерамики. Порошки UO₂ (имитатор PuO₂) и TiO₂ смешивали с Na–Al–B–Si стеклом, гомогенизировали и спекали при атмосферном или повышенном (100 МПа) давлении при 1200°C в среде аргона в течение 12 ч.

Еще один класс матриц для изоляции радиоактивных отходов представлен геополимерами (геоцементами) – искусственными материалами на основе алюмосиликатов щелочей [73]. Их получают взаимодействием щелочных растворов с алюмосиликатами при обычных или слегка повышенных температурах. Они аморфны или имеют частично кристаллическую трехмерную структуру (каркас) из тетраэдров Si⁴⁺ и Al³⁺, связанных между собой анионами O²⁻. Их состав отвечает формуле M_n[(SiO₂)_zAlO₂]_n, где M = Na⁺, K⁺, n – степень полимеризации, z – отношение Si/Al, равное 1–3. Свойства геополимеров рассмотрены во многих работах [239–241 и др.]. Из-за наличия воды их можно применять лишь для отходов с относительно низким тепловыделением и радиоактивностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Улучшение технологий переработки ОЯТ и обращения с радиоактивными отходами позволит повысить эффективность и безопасность ядерно-

го топливного цикла. Ключевая задача состоит в разделении отходов на фракции. К практическому применению наиболее близки UNEX-процесс извлечения из жидких ВАО фракций Cs и Sr, трехвалентных ТПЭ и РЗЭ, а также процесс UREX и ряд других. Возможно выделение следующих групп: актиниды + РЗЭ + стронций и отдельно цезий; актиниды + РЗЭ и цезий + стронций; цезий и отдельно стронций, актиниды + РЗЭ, переходные металлы (Mo, Zr, платиноиды). Для их изоляции перспективны матрицы с минералоподобными фазами, которые затем помещаются в глубокие хранилища. Для фракции Cs–Sr, актинидов, РЗЭ–актинидов пригодны керамики, при сложном составе отходов (комбинация нескольких фракций) предпочтительны стеклокерамики. Радионуклиды в них входят в состав искусственных аналогов минералов со структурами пирохлора, бритолита, перовскита, цирконолита, поллуцита, монацита и стекла. При объединении фракций степень загрузки матрицы отходами ниже, чем в случае раздельной иммобилизации. Нерастворившиеся остатки, состоящие из Zr, Tc, Mo, Ru, Rh и Pd можно включать в сплавы.

Так как при распаде радионуклидов образуются стабильные или радиоактивные элементы с иным зарядом и размером катиона (¹³⁷Cs⁺ → Ba²⁺, ⁹⁰Sr²⁺ → Zr⁴⁺, ^{244,245}Cm³⁺ → ^{240,241}Pu^{3+/4+}, ²⁴¹Am^{3+/4+} → ²³⁷Np^{4+/5+} и др.), оптимально, чтобы матричные фазы аккумулировали также и эти дочерние изотопы в своей кристаллической структуре.

В настоящее время ВАО включают в Na–Al–P и Na–B–Si стекла в электропечах или плавлением в «горячем»/«холодном» тигле индукционного нагрева. Для изготовления минералоподобных матриц фракционированных ВАО предпочтительны

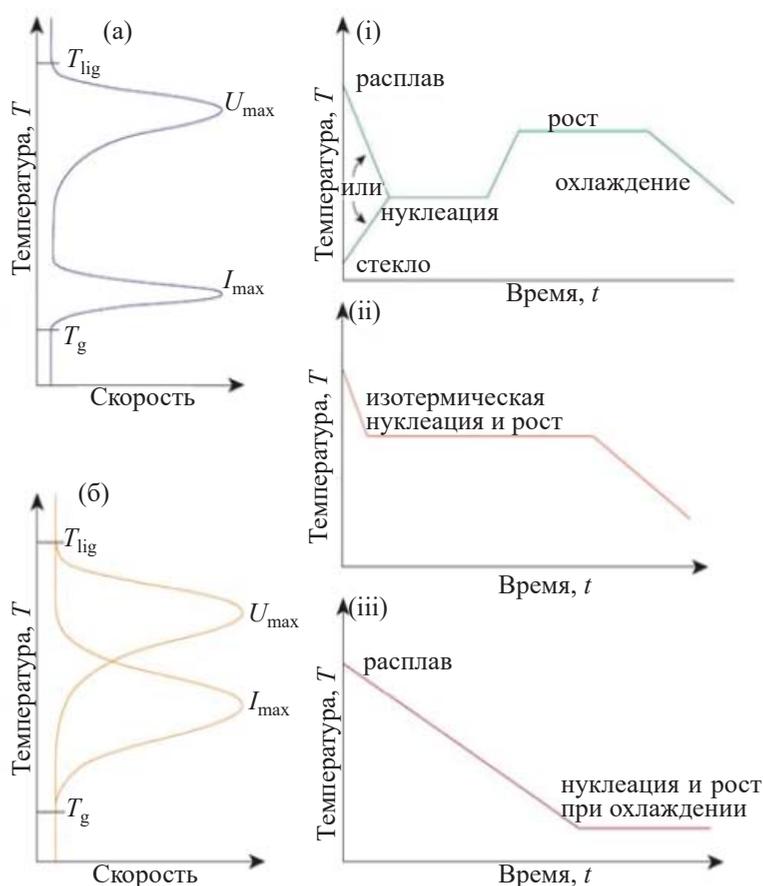


Рис. 7. Получение стеклокерамик с разделенными (а) или перекрывающимися (б) по температуре максимальными скоростями нуклеации зерен (I_{max}) и их роста (U_{max}). Для систем типа (а) возможно раздельное зарождение и рост кристаллов (i), а в системах типа (б) это происходит одновременно в изотермических условиях (ii) или (iii) при контролируемом охлаждении. T_{lig} – температура ликвидуса, T_g – температура стеклования.

методы спекания при обычном или повышенном давлении, а также индукционное плавление в «холодном» тигле. Среди матричных фаз радионуклидов имеются универсальные и селективные фазы. Первые характеризуются более сложным строением кристаллической решетки и наличием нескольких позиций для ионов разного заряда и размера. В процессе изготовления стеклокерамик и керамик часть летучих элементов (Mo, Cs, Tc, Te) будет унесена из расплава, что уменьшит их концентрацию в конечном продукте. В первую очередь это относится к ИПХТ. Для иммобилизации таких отходов предпочтительны стеклокерамики из-за меньших температур синтеза, что снижает улетучивание радионуклидов. Загрузка матрицы определяется изоморфной емкостью у кристаллических фаз и температурой стеклования для стекол и стеклокерамик. Для стеклокерамик она на 150–200°C выше, чем у стекол, поэтому в них можно включить больше от-

ходов. Преимущества стеклокерамик состоят также в их теплостойкости и коррозионной устойчивости. Они могут быть получены контролируемым охлаждением контейнера с остеклованными ВАО.

Текущее состояние приемов сепарации ВАО и способов получения матриц позволяет ожидать сравнительно быстрого достижения уровня технологической готовности, равного 9 для процесса иммобилизации фракционированных отходов, то есть его промышленного применения [242]. Другой способ – выделение долгоживущих радионуклидов для сжигания в реакторах на медленных или быстрых нейтронах, находится на ранней стадии технологического развития (TRL = 3–4) и его внедрение потребует дорогостоящих и длительных исследований. Имеется подход, совмещающий оба варианта, а именно использование цирконатного пироклора или алюминатного граната в качестве матрицы актинидов (Np, Am) для их однократного «сжигания»

в реакторе и захоронения без переработки. Способы обращения с ВАО суммированы в табл. 11.

Рассмотрены вопросы, связанные с проблемой обращения с радиоактивными отходами ЗЯТЦ [90, 91, 115–117]. В этой области имеется отставание: реакторы представлены установками генераций 3/3+ (ВВЭР-1000/1200) и 4 (БН-600/800), заводы по переработке ОЯТ уже отвечают поколениям 2 и 3, а для изоляции ВАО все еще используются стекло-матрицы поколения 1. В мире созданы научные и технические предпосылки для внедрения минералоподобных матриц следующего поколения. Так, изучение полифазной керамики Синрок, начавшееся 40 лет назад, привело к созданию технологической платформы [233] для иммобилизации ядерных отходов в минералоподобные матрицы. Переход к новым технологиям обращения с ВАО в нашей стране ускорится в результате реализации программы «Развитие техники, технологий и научных исследований в области атомной энергии в Российской Федерации на период до 2024 года» [243].

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарен Б.И. Омеляненко, Б.С. Николу, М.С. Никольскому, С.В. Стефановскому, О.И. Стефановской за помощь в проведении исследований.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 19-15-50023.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Energy, Electricity and Nuclear Power Estimates for the Period up to 2050. 2019 edition. Vienna: IAEA, IAEA-RDS-1/39. 2019. 139 p.
- Nuclear Energy Data. Paris: OECD, NEA no. 7474. 2019. 117 p.
- Баторшин Г.Ш., Кириллов С.Н., Смирнов И.В., Сарычев Г.А., Тананаев И.Г., Фёдорова О.В., Мясоедов Б.Ф. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2015. № 3. С. 30–36.
- 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.
- Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // *Mendeleeev Commun.* 2015. Vol. 25. P. 319–328.
- Status and Trends in Spent Fuel and Radioactive Waste Management. Vienna: IAEA, 2018. 59 p.
- The Power Reactor Information System IAEA (<https://pris.iaea.org/PRIS>, дата обращения 01.06.2020).
- Fedorov Yu.S., Zil'berman B.Ya., Aloi A.S., Puzikov E.A., Shadrin A.Yu., Alyapyshev M.Yu. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. Vol. 81, N 9. P. 1932–1948.
- Вашман А.А., Демин А.В., Крылова Н.В., Кушиков В.В., Матюнин Ю.И., Полуэктов П.П., Поляков А.С., Тетерин Э.Г. *Фосфатные стекла с радиоактивными отходами*. М.: ЦНИИАтоминформ, 1997. 172 с.
- Баторшин Г.Ш., Иванов И.А., Козлов П.В., Мокров Ю.Г. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2013. № 3. С. 3–11.
- Ремизов М.Б., Козлов П.В., Логунов М.В., Колтышев В.К., Корченкин К.К. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2014. № 3. С. 17–25.
- Remizov M.B., Kozlov P.V., Borisenko V.P., Dementeva I.I., Blokhin P.A., Samoylov A.A. // *Rad. Waste*. 2018. N 3 (4). P. 87–94.
- Laverov N.P., Yudinsev S.V., Kochkin B.T., Malkovsky V.I. // *Elements*. 2016. Vol. 12, N 4. P. 253–256.
- Власова Н.В., Ремизов М.Б., Козлов П.В., Беланова Е.А. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2017. № 3. С. 32–37.
- Кочкин Б.Т., Мальковский В.И., Юдинцев С.В. *Научные основы оценки безопасности геологической изоляции долгоживущих радиоактивных отходов (Енисейский проект)*. М.: ИГЕМ РАН, 2017. 384 с.
- Luzhetsky A.V., Petrov V.A., Yudinsev S.V., Malkovsky V.I., Ojovan M.I., Nickolsky M.S., Shiryayev A.A., Danilov S.S., Ostashkina E.E. // *Sustainability*. 2020. Vol. 12. Article ID 4137.
- Hench L.L., Clark D.E., Campbell J. // *Nucl. Chem. Waste Manag.* 1984. Vol. 5. P. 149–173.
- Radioactive Waste Forms for the Future / Eds. W. Lutze, R.C. Ewing. New York: Elsevier, 1988. 778 p.
- Donald I.W., Metcalfe B.F., Taylor R.N. // *J. Mater. Sci.* 1997. Vol. 32. P. 5851–5897.
- Caurant D., Loiseau P., Majerus O., Aubin-Cheval-Donnet V., Bardez I., Quintas A. *Glasses, Glass-Ceramics and Ceramics for Immobilization of Highly Radioactive Nuclear Wastes*. New York: Nova Science, 2009. 445 p.
- Donald I.W. *Waste Immobilization in Glass and Ceramic-Based Hosts: Radioactive, Toxic, and Hazardous Wastes*. UK: Wiley, 2010. 507 p.

22. *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. 243–248.
23. *Gin S., Jollivet P., Tribet M., Peugeot S., Schuller S.* // *Radiochim. Acta*. 2017. Vol 105, N 11. P. 927–959.
24. *Jantzen C.M., Ojovan M.I.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64, N 13. P. 1611–1624.
25. *Ojovan M.I.* // *Mat. Res. Soc. Adv.* 2020. Vol. 5, N 3–4. P. 111–120.
26. *Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А.* Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: Атомиздат, 2006. 576 с.
27. Пятый национальный доклад Российской Федерации о выполнении обязательств, вытекающих из Объединенной конвенции о безопасности обращения с отработавшим топливом и о безопасности обращения с радиоактивными отходами. М., 2017 (http://www.gosnadzor.ru/activity/international/national%20reports/Russian_Federation_rus.pdf, дата обращения 01.06.2020).
28. *Козлов П.В., Ремизов М.Б., Беланова Е.А., Власова Н.В., Орлова В.А., Мартынов К.В.* // *Вопр. радиац. безопасности*. 2019. № 1. С. 3–15.
29. *Dorogov V. I., Ponizov A. V., Naperskaya A.V.* // *Rad. Waste*. 2017. N 1. P. 66–71.
30. *Kryukov O.V., Khaperkaya A.V., Dorofeev A.N., Ferapontov A.V., Kudryavtsev E.G., Linge I.I., Utkin S.S., Dorogov V.I., Sharafutdinov R.B., Ponizov A.V., Vasilishin A.L.* // *Rad. Waste*. 2019. N 1. P. 25–36.
31. *Lopez C., Deschanel X., Bart J.M., Boubals J.M., Den Auwer C., Simoni E.* // *J. Nucl. Mater.* 2003. Vol. 312. P. 76–80.
32. Nuclear Waste Conditioning. Paris: CEA, 2009. 150 p.
33. *Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Remizov M.B., Kozlov P.V., Belanova E.A., Makarovskiy R.A., Myasoedov B.F.* // *Progr. Nucl. Energy*. 2017. Vol. 94. P. 229–234.
34. *Martynov K.V., Nekrasov A.N., Kotelnikov A.R., Shiryaev A.A., Stefanovsky S.V.* // *Glass Phys. Chem.* 2018. Vol. 44, N 6. P. 591–600.
35. *Orlova V.A., Kozlov P.V., Dzhevvelo K.A., Balakina V.A., Belanova E.A., Galuzin D.D., Remizov M.B.* // *Inorg. Mater.* 2019. Vol. 55, N 8. P. 838–845.
36. *Yudintsev S.V., Pervukhina A.M., Mokhov A.V., Malkovsky V.I., Stefanovsky S.V.* // *Dokl. Earth Sci.* 2017. Vol. 473, Pt. 2. P. 427–432.
37. *Malkovsky V.I., Yudintsev S.V., Aleksandrova E.V.* // *J. Nucl. Mater.* 2018. Vol. 508. P. 212–218.
38. *Pirlet V.* // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 298. P. 47–54.
39. *Geckeis H.* // *Energy, Waste, and the Environment: a Geochemical Perspective* / Ed. R. Gieré. London: Geological Soc., 2004. Vol. 236. P. 529–543.
40. *Yudintsev S.V., Mal'kovskiy V.I., Aleksandrova E.V.* // *Radiochemistry*. 2020. Vol. 62, N 3. P. 411–423.
41. *Стефановский С.В., Лащенко Т.Н., Князев О.А., Юдинцев С.В., Никонов Б.С.* // *Вопр. радиац. безопасности*. 2003. № 3. С. 1–13.
42. *Yudintsev S.V.* // *Geol. Ore Deposits*. 2003. Vol. 45, N 2. P. 151–165.
43. *Burakov B.E., Ojovan M.I., Lee W.E.* Crystalline Materials for Actinide Immobilization. London: Imperial College Press, 2011. 197 p.
44. *Stefanovsky S.V., Yudintsev S.V., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F.* // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54, N 13. P. 1136–1156.
45. *Ewing R.C.* // *Can. Mineral.* 2001. Vol. 39. P. 697–715.
46. *Omel'yanenko B.I., Livshits T.S., Yudintsev S.V., Nikonov B.S.* // *Geol. Ore Deposits*. 2007. Vol. 49, N 3. P. 173–193.
47. *Vance E.R.* // *Comprehensive Nuclear Materials* / Eds. R. Konings, T. Allen, R. Stoller, S. Yamanaka. Elsevier, 2012. Vol. 5, Ch. 5.19. P. 485–503.
48. *Stefanovsky S.V., Yudintsev S.V.* // *Russ. Chem. Rev.* 2016. Vol. 85, N 9. P. 962–994.
49. *Orlova A.I., Koryttseva A.K., Loginova E.E.* // *Radiochemistry*. 2011. Vol. 53. P. 51–62.
50. *Orlova A.I., Lizin A.A., Tomilin S.V., Lukinykh A.N.* // *Radiochemistry*. 2011. Vol. 53. P. 63–68.
51. *Orlova A.I., Ojovan M.I.* // *Materials*. 2019. Vol. 12. Article ID 2638.
52. *MacFarlane A.* // *Sci. Global Secur.* 1998. Vol 7. P. 271–309.
53. *Weber W.J., Ewing R.C., Catlow C.R.A., Diaz de la Rubia T., Hobbs L.W., Kinoshita C., Matzke H.J., Motta A.T., Nastasi M., Salje E.K.H., Vance E.R., Zinkle S.J.* // *J. Mater. Res.* 1998. Vol. 13, N 6. P. 1434–1484.
54. *Muller I., Weber W.J.* // *Mat. Res. Soc. Bull.* 2001. Vol. 26, N 9. P. 698–706.
55. *Ewing R.C., Weber W.J., Lian J.* // *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. Article ID 5949.
56. *Зильберман Б.Я.* // *Радиохимия*. 2000. Т. 42. № 1. С. 3–15.
57. Spent Nuclear Fuel Reprocessing Flowsheet. Paris: OECD NEA, 2012. 120 p.
58. *Физика деления атомных ядер*. М.: Атомиздат, 1957. 214 с.
59. *Zilberman B.Ya., Puzikov E.A., Ryabkov D.V., Makarychev-Mikhailov M.N., Shadrin A.Yu., Fedorov Yu.S., Simonenko V.A.* // *Atomic Energy*. 2009. Vol. 107, N. 5. P. 333–347

60. Advanced Separation Techniques for Nuclear Fuel Reprocessing and Radioactive Waste Treatment / Eds. K.L. Nash, G.J. Lumetta. UK: Woodhead, 2011. 492 p.
61. *Caurant D.* // Opt. Spectrosc. 2014. Vol. 116. P. 667–676.
62. *McCarthy G.J.* // Nucl. Technol. 1977. Vol. 32. P. 92–105.
63. *Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G., Hibberson W., Major A.* // Nature. 1979. Vol. 278. P. 219–223.
64. *Stewart M.W.A., Vance E.R., Moricca S.A., Brew D.R., Cheung C., Eddowes T., Bermudez W.* // Sci. Technol. Nucl. Install. 2013. Vol. 2013. Article ID 926026.
65. *Choppin G., Liljenzin J.-O., Rydberg J., Ekberg C.* Radiochemistry and Nuclear Chemistry. Elsevier, 2013. 4th ed. 801 p.
66. Geological Disposal of Radioactive Waste: Technological Implications for Retrievability. Vienna: IAEA, 2009. 64 p.
67. Обзор зарубежных практик захоронения ОЯТ и РАО / Под ред. И.И. Линге, Ю.Д. Полякова. М.: Комтехпринт, 2015. 208 с.
68. The Economics of the Back End of the Nuclear Fuel Cycle. Paris: NEA OECD, 2013. 188 p.
69. Geological Repository Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste: Woodhead Publ. Ser. in Energy / Eds. M.J. Apted, J. Ahn. Woodhead, 2017. 2nd ed. 778 p.
70. *Schneider M., Marignac Y.* Spent Nuclear Fuel Reprocessing in France. International Panel on Fissile Materials: Research Report No. 4. Princeton: Princeton Univ., 2008. 60 p.
71. *Vernaz É., Bruezière J.* // Proc. Mater. Sci. 2014. Vol. 7. P. 3–9.
72. *Полужтков П.П., Суханов Л.П., Матюнин Ю.И.* // Росс. хим. журн. 2005. Т. XLIX. № 4. С. 29–41.
73. Handbook of Advanced Radioactive Waste Conditioning Technologies: Woodhead Publ. Ser. in Energy, N12 / Ed. M.I. Ojovan. Cambridge, UK: Woodhead, 2011. 487 p.
74. *Goel A., McCloy J.S., Pokorny R., Kruger A.A.* // J. Non-Cryst. Solids: X. 2019. Vol. 4. Article ID 100033.
75. *Selvakumar J., Rajasekaran S., Chitra S., Paula B.* // Progr. Nucl. Energy. 2020. Vol. 118. Article ID 103135.
76. ГОСТ Р 50926: Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования. М.: Госстандарт России, 1996.
77. Критерии приемлемости радиоактивных отходов для захоронения (НП-093-14) // Ядерн. радиац. безопасность. 2015. № 3 (77). С. 59–82.
78. *Johnson L., King F.* // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 379. P. 9–15.
79. *Diomidis N., Johnson L.H.* // JOM. 2014. Vol. 66. N 3. P. 461–470.
80. *Drobyshevsky N.I., Moiseenko E.V., Butov R.A., Tokarev Yu.N.* // Rad. Waste. 2017. N 1. P. 44–51.
81. *Vernaz E., Gin S., Veyer C.* // Comprehensive Nuclear Materials / Eds. R. Konings, T. Allen, R. Stoller, S. Yamanaka. Elsevier, 2012. Vol. 5, Ch. 5.18. P. 451–483.
82. *Blokhin A.I., Blokhin P.A., Sipachev I.V.* // Rad. Waste. 2018. N 2 (3). P. 77–84.
83. *Блохин П.А., Дорофеев А.Н., Линге И.И., Меркулов И.А., Селев И.Н., Тихомиров Д.В., Уткин С.С., Ханперская А.В.* // Радиоакт. отходы. 2019. № 2. С. 49–57.
84. *Алой А.С., Трофименко А.В., Кольцова Т.И., Никандрова М.В.* // Радиоакт. отходы. 2018. № 4. С. 67–75.
85. *Sorokin V.T., Pavlov D.I.* // Rad. Waste. 2019. N 1 (6). P. 39–46.
86. *Gombert D., Piet S., Trickel T., Carter J., Vienna J., Ebert B.* Combined Waste Form Cost Trade Study. INL/EXT-08-14993. Idaho: INL, 2008. 27 p.
87. Advanced Fuel Cycle Cost Basis. 2017 Edition. 2017. 940 p.
88. Analysis of the Total System Life Cycle Cost of the Civilian Radioactive Waste Management Program. Washington, DC: US DOE, 2008. 68 p.
89. *Bracke G., Kudla W., Rosenzweig T.* // Energies. 2019. Vol. 12. Article ID 2580.
90. *Zherebtsov A.A., Mochalov Yu.S., Shadrin A.Yu., Zaikov Yu.P., Gorbachev M.K., Sokolov K.A., Kisly V.A., Goncharov D.A.* // IOP Conf. Series: J. Phys. 2020. Vol. 1475. Article ID 012007.
91. *Kashcheev V.A., Shadrin A.Yu., Rykovanov G.N., Dyrda N.D., Makeeva I.R., Khmel'nitskii D.V., Alekseev P.N.* // At. Energy. 2019. Vol. 127, N 2. P. 93–98.
92. Об установлении тарифов на захоронение радиоактивных отходов классов 1, 2, 3, 4, 6 на период с 2018 по 2022 годы и тарифов на захоронение радиоактивных отходов класса 5 на 2018 год: Приказ ФАС России от 28.12.2017 № 1812/17 (ред. от 15.11.2018).
93. *Marasinghe G.K., Karabulut M., Ray C.S., Day D.E., Shuh D.K., Allen P.G., Saboungi M.L., Grimsditch M., Heaffner D.* // J. Non-Cryst. Solids. 2000. Vol. 263/264. P. 146–154.
94. *Wigeland R., Bauer T.H., Fanning T.H., Morris E.E.* // Nucl. Technol. 2006. Vol. 154. P. 95–106.
95. *Olander D.* // J. Nucl. Mater. 2009. Vol. 389. P. 1–22.
96. *Roy R., Yang L.J., Alamo J., Vance E.R.* // Scientific Basis for Nuclear Waste Management VI / Ed. D.G. Brookins. Amsterdam: North-Holland, 1983. P. 15–21.
97. *Fielding P.E., White T.J.* // J. Mater. Res. 1987. Vol. 2, N 3. P. 387–414.
98. *Стефановский С.В., Жеребцов А.А., Дмитриев С.А.* // Физика и химия обработки материалов. 2014. № 3. С. 44–85.

99. Scheetz B.E., Agrawal D.K., Breval E., Roy R. // Waste Manag. 1994. Vol. 14. P. 489–505.
100. Orlova A.I. // Radiochemistry. 2002. Vol. 44. P. 423–445.
101. Ewing R.C., Meldrum A., Wang L.-M., Wang S.-X. // Rev. Mineral. Geochem. 2000. Vol. 39. P. 319–361.
102. Lumpkin G.R. // J. Nucl. Mater. 2001. Vol. 289. P. 136–166.
103. Lumpkin G.R., Smith K.L., Giere R., Williams C.T. // Energy, Waste, and the Environment: a Geochemical Perspective. Spec. Publ. Vol. 236. London: Geological Soc., 2004. P. 89–111.
104. Lumpkin G.R. Geisler-Wierwille T. // Comprehensive Nuclear Materials / Eds. R. Konings, T. Allen, R. Stoller, S. Yamanaka. Elsevier, 2012. Vol. 5, Ch. 5.22. P. 563–600.
105. Lumpkin G.R., Gao Y., Giere R. // Mineral. Magaz. 2014. Vol. 78. P. 1071–1095.
106. Lumpkin G.R. // Experimental and Theoretical Approaches to Actinide Chemistry / Eds. J.K. Gibson, W.A. de Jong. Wiley, 2018. P. 333–377.
107. Accelerator-driven Systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study. Paris: NEA OECD, 2002. 350 p.
108. Magill J., Berthou V., Haas D., Galy J., Schenkel R., Wiese H.-W., Heusener G., Tommasi J., Youinou G. // Nucl. Energy. 2003. Vol. 42, N 5. P. 263–277.
109. Implications of Partitioning and Transmutation in Radioactive Waste Management. Vienna: IAEA, Report 435. 2004. 126 p.
110. An International Spent Nuclear Fuel Storage Facility: Exploring a Russian Site as a Prototype. Proc. Int. Workshop. Washington, DC: National Acad., 2005. 302 p.
111. Fuels and Materials for Transmutation. A Status Report. Paris: NEA OECD, 2005. 239 p.
112. Physics and Safety of Transmutation Systems. Paris: NEA OECD, 2006. 120 p.
113. Potential Benefits and Impacts of Advanced Nuclear Fuel Cycles with Actinide Partitioning and Transmutation. Paris: NEA OECD, 2011. 73 p.
114. Minor Actinide Burning in Thermal Reactors. Paris: NEA OECD, 2013. 78 p.
115. Khomyakov Yu.S., Zherebtsov A.A., Shadrin A.Yu., Khaperskaya A.V., Vasiliev B.A., Farashkin M.R. // IOP Conf. Series: J. Phys. 2020. Vol. 1475. Article ID 012020.
116. Shadrin A.Yu., Dvoeglazov K.N., Maslennikov A.G., Kashcheev V.A., Tret'yakova S.G., Shmidt O.V., Vidanov V.L., Ustinov O.A., Volk V.I., Veselov S.N., Ishunin V.S. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 3. P. 271–279.
117. Shadrin A.Yu., Dvoeglazov K.N., Mochalov Yu.S., Vidanov V.V., Kashcheev V.A., Terentiev A.G., Gerasimenko M.N., Cheshuyakov S.A. // IOP Conf. Series: J. Phys. 2020. Vol. 1475. Article ID 012021.
118. Gougar H.D., Bari R.A., Kim T.K., Sowinski T.E., Worrall A. Assessment of the Technical Maturity of Generation IV Concepts for Test or Demonstration Reactor Applications: Report INL/EXT-15-36427. Idaho National Laboratory, 2015. 21 p.
119. Shepherd D.J., Rossiter G.D., Palmer I.D., Marsh G., Fountain M. // Proc. TopFuel Conf. Zurich. 13–17.09.2015. Vol. 6 (<https://www.researchgate.net/publication/324361152>, дата обращения 01.06.2020).
120. Minato K., Morita Y., Tsujimoto K., Koyama S., Kurata M., Inoue T., Ikeda K. // Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation: Proc. 11th Information Exchange Meet. San Francisco, California, USA, 1–4 November 2010. Paris: OECD, 2012. NEA N 6996. P. 341–349.
121. State-of-the-Art Report on the Progress of Nuclear Fuel Cycle Chemistry. Paris: NEA OECD, 2018. 299 p.
122. Baron P., Cornet S.M., Collins E.D., DeAngelis G., Del Cul G., Fedorov Yu., Glatz J.P., Ignatiev V., Inoue T., Khaperskaya A., Kim I.T., Kormilitsyn M., Koyama T., Law J.D., Lee H.S., Minato K., Morita Y., Uhlir J., Warin D., Taylor R.J. // Prog. Nucl. Energy. 2019. Vol. 117. Article ID 103091.
123. Degueldre C., Paratte J.M. // J. Nucl. Mater. 1999. Vol. 274. P. 1–6.
124. Chauvin N., Konings R.J.M., Matzke H. // J. Nucl. Mater. 1999. Vol. 274. P. 105–111.
125. Fernandez A., Konings R.J.M., Somers J. // J. Nucl. Mater. 2003. Vol. 319. P. 44–50.
126. Viability of Inert Matrix Fuel in Reducing Plutonium Amounts in Reactors: IAEA-TECDOC-1516. Vienna: IAEA, 2006.
127. Ye B., Miao J.-L., Li J.-L., Zhao Z.-C., Chang Z., Serra C.A. // J. Nucl. Sci. Technol. 2013. Vol. 50. P. 774–780.
128. Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel / Ed. R. Taylor. UK: Woodhead, 2015. 684 p.
129. Zilberman B.Ya., Romanovskii V.N. // Radiochem. 2003. Vol. 45, N 3. P. 211–218.
130. Логунов М.В., Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф. // Тр. конф. «Фундаментальные аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях». М., 15–16 октября 2013. М.: Граница, 2013. С. 94–96.
131. Ringwood A.E. // Mineral. Magaz. 1985. Vol. 49 (351). P. 159–176.
132. Gibb F.G.F., Travis K.P., Hesketh K.W. // Mineral. Magaz. 2012. V. 76. P. 3003–3017.
133. Brady P.V., Freeze G.A., Kuhlman K.L., Hardin E.L., Sassani D.C., MacKinnon R.J. // Geological Repository

- Systems for Safe Disposal of Spent Nuclear Fuels and Radioactive Waste: Woodhead Publishing Series in Energy London: Elsevier, 2017, 2nd ed. P. 89–112.
134. *Yudintsev S.V., Malkovsky V.I., Nikolsky M.S., Nikonov B.S.* // Dokl. Earth Sci. 2019. Vol. 485, Pt. 1. P. 303–307.
 135. *Chapman N.A.* // Energies. 2019. Vol. 12. Article ID 1542.
 136. *Freeze G.A., Stein E., Brady P.V.* // Energies. 2019. Vol. 12. Article ID 1980.
 137. Spent Fuel Reprocessing Options: IAEA-TECDOC-1587. Vienna: IAEA, 2008. 151 p.
 138. *Ansari S.A., Pathak P., Mohapatra P.K., Manchanda V.K.* // Sep. Purif. Rev. 2011. Vol. 40. P. 43–76.
 139. *Romanovskiy V.N., Smirnov I.V., Babain V.A.* // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 1–21.
 140. *Herbst R.S., Law J.D., Todd T.A., Romanovskiy V.N., Smirnov I.V., Babain V.A., Esimantovskiy V.N., Zaitsev B.N.* // Sep. Sci. Technol. 2003. Vol. 38. P. 2685–2708.
 141. *Романовский В.Н., Смирнов И.В., Бабаин В.А., Есимантовский В.М., Тодд Т.А., Хербст Р.С.* // Вопр. радиац. безопасности. 2006. № 2. С. 3–9.
 142. *Бабаин В.А., Смирнов И.В., Аляпышев М.Ю., Логунов М.В., Скобцов А.С., Мезенцев В.А., Машикин А.Н.* // Вопр. радиац. безопасности. 2006. № 3. С. 3–12.
 143. *Зильберман Б.Я., Романовский В.Н.* // Тр. Радиевого инст. им. В.Г. Хлопина. 2003. Т. X. С. 22–32.
 144. *Колупаев Д.Н., Макаров Е.П.* // Вопр. радиац. безопасности. 2012. № 3. С. 64–73.
 145. *Myasoedov B.F.* // Proc. Int. Workshop «An International Spent Nuclear Fuel Storage Facility: Exploring a Russian Site as a Prototype-» Washington, DC: National Acad., 2005. P. 199–207.
 146. *Solonin M.I.* // Proc. Int. Workshop «An International Spent Nuclear Fuel Storage Facility: Exploring a Russian Site as a Prototype-» Washington, DC: The National Acad., 2005. P. 20–29.
 147. *Ebert W.L.* // Comprehensive Nuclear Materials / Eds. R. Konings, T. Allen, R. Stoller, S. Yamanaka. Elsevier, 2012. Vol. 5, Ch. 5.20. P. 505–538.
 148. French R&D on the Partitioning and Transmutation of Long-Lived Radionuclides. NEA, 2006. 87 p.
 149. *Ringwood A.E., Oversby V.M., Kesson S.E., Sinclair W., Ware N., Hibberson W., Major A.* // Nucl. Chem. Waste Manag. 1981. Vol. 2, N 4. P. 287–305.
 150. *Vance E.R., Chavara D.T., Gregg D.J.* // MRS Energy Sustain.: Rev. J. 2017. P. 1–8.
 151. *Bros R., Hidaka H., Kamei G., Ohnuki T.* // Appl. Geochem. 2003. Vol. 18. P. 1807–1824.
 152. *Hazen R.M., Ewing R.C., Sverjensky D.A.* // Am. Mineral. 2009. Vol. 94. P. 1293–1311.
 153. *Seydoux-Guillaume A.-M., Wirth R., Deutsch A., Scharer U.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2004. Vol. 68, N 11. P. 2517–2527.
 154. *Wu F.-Y., Yang Y.-H., Mitchell R.H., Bellatreccia F., Li Q.-L., Zhao Z.-F.* // Chem. Geol. 2010. Vol. 277. P. 178–195.
 155. *Fisher L.A., Cleverley J.S., Pownceby M., MacRae C.* // Mineral. Depos. 2013. Vol. 48. P. 947–966.
 156. *Corcoran L., Simonetti A.* // Minerals. 2020. Vol. 10. Article ID 205.
 157. *Deditius A.P., Smith F.N., Utsunomiya S., Ewing R.C.* // Geochim. Cosmochim. Acta. 2015. Vol. 150. P. 226–252.
 158. *Richard A., Montel J.-M., Leborgne R., Peiffert C., Cuney M., Cathelineau M.* // Minerals. 2015. Vol. 5. P. 693–706.
 159. *Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Никонов Б.И., Соболев И.А., Стефановский С.В.* // Геология рудн. месторождений. 1997. Т. 39, № 3. С. 211–228.
 160. *Yudintsev S.V., Stefanovsky S.V., Kir'ynova O.I., Lian J., Ewing R.* // Atomic Energy. 2001. Vol. 90, N 6. P. 487–494.
 161. *McMaster S.A., Ram R., Faris N., Pownceby M.I.* // J. Hazard. Mater. 2018. Vol. 360. P. 257–269.
 162. *Hatch L.P.* // Am. Sci. 1953. Vol. 41. P. 410–421.
 163. *Юдинцев С.В.* Сложные оксиды структурных типов пироклора, граната и муратаита – матрицы для иммобилизации актинидных отходов ядерной энергетики: Дисс. д.г.-м.н. М.: ИГЕМ РАН, 2009. 214 с.
 164. *Laverov N.P., Yudintsev S.V., Yudintseva T.S., Stefanovsky S.V., Ewing R.C., Lian J., Utsunomiya S., Wang L.M.* // Geol. Ore Deposits. 2003. Vol. 45, N 6. P. 423–451.
 165. *Wang L., Liang T.* // J. Adv. Ceram. 2012. Vol. 1, N 3. P. 194–203.
 166. *Yudintsev S.V.* // Dokl. Earth Sci. 2015. Vol. 460, Pt. 2. P. 130–136.
 167. *Yudintsev S.V., Stefanovsky S.V., Kalenova M.Yu., Nikonov B.S., Nikol'skii M.S., Koshcheev A.M., Shchepin A.S.* // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 3. P. 321–333.
 168. *Yudintsev S.V.* // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 3. P. 315–321.
 169. *Bardez-Giboire I., Kidari A., Magnin M., Dussossoy J.-L., Peugeot S., Caraballo R., Tribet M., Doreau F., Jégou C.* // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 492. P. 231–238.
 170. *Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Krupskaya V.V., Myasoedov B.F.* // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 1. P. 70–78.

171. Roy R. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1977. Vol. 60. P. 350–363.
172. Orlova A.I., Orlova V.A., Orlova M.P., Bykov D.M., Stefanovskii S.V., Stefanovskaya O.I., Nikonov B.S. // *Radiochemistry*. 2006. Vol. 48, N. 4. P. 330–339.
173. Morgan P.E.D., Ryerson F.J. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1982. Vol. 1. P. 351–352.
174. Adams J.W., Botinelly T., Sharp W.N., Robinson K. // *Am. Miner.* 1974. Vol. 59. P. 172–176.
175. Laverov N.P., Yudinsev S.V., Livshits T.S., Stefanovsky S.V., Lukinykh A.N., Ewing R.C. // *Geochem. Intn.* 2010. Vol. 48, N 1. P. 1–14.
176. Galuskina I.O., Galuskin E.V., Armbruster T., Lazic B., Kusz J., Dzierzanowski P., Gazeev V.M., Pertsev N.N., Prusik K., Zadov A.E., Winiarski A., Wrzalik R., Gurbanov A.G. // *Am. Mineral.* 2010. Vol. 95, N 8–9. P. 1172–1181.
177. Krivovichev V.G., Charykova M.V., Krivovichev S.V. // *Eur. J. Mineral.* 2018. Vol. 30. P. 219–230.
178. Mill S.J., Hatert F., Nickel E.H., Ferraris G. // *Eur. J. Mineral.* 2009. Vol. 21. P. 1073–1080.
179. Atencio D., Andrade M.B., Christy A.G., Giere R., Kartashov P.M. // *Can. Mineral.* 2010. Vol. 48. P. 569–594.
180. Pasero M., Kampf A.R., Ferraris C., Pekov I.V., Rakovan J., White T.J. // *Eur. J. Mineral.* 2010. Vol. 22. P. 163–179.
181. Grew E.S., Locock A.J., Mills S.J., Galuskina I.O., Galuskin E.V., Hålenius U. // *Am. Mineral.* 2013. Vol. 98. P. 785–811.
182. Mitchell R.H., Welch M.D., Chakhmouradian A.R. // *Mineral. Magaz.* 2017. Vol. 81. P. 411–461.
183. The Hudson Institute of Mineralogy (www.mindat.org, дата обращения 01.06.2020).
184. Subramanian A., Aravamudan G., Subba Rao G.V. // *Prog. Solid State Chem.* 1983. Vol. 15. P. 55–143.
185. Clavier N., Podor R., Dacheux N. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2011. Vol. 31. P. 941–976.
186. Smith K.L., Lumpkin G.R. // *Defects and Processes in the Solid State: Geoscience Applications* / Eds. J.N. Boland J.N., J.D. Fitz Gerald. Amsterdam: Elsevier, 1993. P. 401–422.
187. Vance E.R., Lumpkin G.R., Carter M.L., Cassidy D.J., Ball C.J., Day R.A., Begg B.D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. Vol. 85, N 7. P. 1853–1859.
188. Maddrell E.R., Paterson H.C., May S.E., Burns K.M. // *J. Nucl. Mater.* 2017. Vol. 423. P. 380–387.
189. Blackburn L.R., Gardner L.J., Sun S.K., Maddrell E.R., Stennett M.C., Corkhill C.L., Hyatt N.C. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. Vol. 818. Article ID 012010.
190. Shiyin J., Minhua S., Changzhong L., Shengshou M., Zhiguang W., Kaimin S., Chung-Kai C., Jyh-Fu L., Ting-Shan C., Yuhong L. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 103. P. 1463–1475.
191. Krivovichev S.V., Yudinsev S.V., Pakhomova A.S., Stefanovsky S.V. // *14th Int. Congr. for Applied Mineralogy (ICAM2019)*. Elsevier, 2019. P. 447–450.
192. Bayliss P., Munno R., White T.J. // *Mineral. Magaz.* 1989. Vol. 53. P. 565–569.
193. Bellatreccia F., Della Ventura G., Williams C.T., Lumpkin G.R., Smith K.L., Colella M. // *Eur. J. Mineral.* 2002. Vol. 14. P. 809–820.
194. Chukanov N.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Pekov I.V., Vigasina M.F., Schäfer C., Ternes B., Schüller W., Polekhovsky Y.S., Ermolaeva V.N., Pushcharovsky D. Yu. // *Minerals*. 2018. Vol. 8. P. 449.
195. Biagioni C., Capalbo C., Pasero M. // *Eur. J. Mineral.* 2013. Vol. 25 (1). P. 85–90.
196. Wang L.M., Chen J., Ewing R.C. // *Curr. Opin. Solid St. Mater. Sci.* 2004. Vol. 8. P. 405–418.
197. Chen T.Y., Maddrell E.R., Hyatt N.C., Hriljac J.A. // *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. P. 12686–12695.
198. Dickson J.O., Harsh J.B., Flury M., Pierce E.M. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2015. Vol. 214. P. 115–120.
199. Neeway J.J., Qafoku N.P., Williams B.D., Snyder M.M.V., Brown C.F., Pierce E.M. // *Appl. Geochem.* 2016. Vol. 66. P. 210–218.
200. Riley B.J., Vienna J.D., Strachan D.M., McCloy J.S., Jerden J.L., Jr. // *J. Nucl. Mater.* 2016. Vol. 470. P. 307–326.
201. Laverov N.P., Yudinsev S.V., Omel'yanenko B.I. // *Geol. Ore Deposits*. 2009. Vol. 51, N 4. P. 259–274.
202. Hartmann T., Alaniz A.J., Antonio D.J. // *Proc. WM-2013 Conf. Phoenix, Arizona, USA, February 24–28, 2013*. Article ID 13222.
203. Westsik J.H., Cantrell K.J. Jr., Serne R.J., Qafoku N.P. *Technetium Immobilization Forms Literature Survey: PNNL-23329 EMSP-RPT-023*. 2014. 64 p.
204. McCloy J.S., Goel A. // *Mater. Res. Soc. Bull.* 2017. Vol. 42. P. 233–238.
205. Smelova T.V., Krylova N.V., Yudinsev S.V., Nikonov B.S. // *Dokl. Earth Sci.* 2000. Vol. 374, N 7. P. 1149–1152.
206. Caurant D., Majerus O., Loiseau P., Bardez I., Baffier N., Dussossoy J.L. // *J. Nucl. Mater.* 2006. Vol. 354. P. 143–162.
207. Chouard N., Caurant D., Majeerus O., Dussossoy J.-L., Loiseau P., Grygiel C., Peugeot S. // *J. Nucl. Mater.* 2019. Vol. 516. P. 11–29.
208. Kong L., Karatchevtseva I., Chironi I., Wei T., Zhang Y. // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2019. Vol. 16, N 4. P. 1460–1470.
209. Zhang Y., Zhang Z., Wei T., Kong L., Kim Y.J., Gregg D.J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. <https://doi.org/10.1111/jace.17119>

210. *Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Kadyko M.I., Nikonov B.S.* // J. Nucl. Mater. 2018. Vol. 500. P. 153–165.
211. *Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Danilov S.S., Kadyko M.I.* // Ceram. Int. 2019. Vol. 45. P. 9331–9338.
212. *Lee S., Uehara H., Maçon A.L.B., Maeda H., Obata A., Ueda K., Narushima T., Kasuga T.* // Mater. Trans. 2016. Vol. 57, N 12. P. 2072–2076.
213. *Vienna J.D., Collins E.D., Crum J.V., Ebert W.L., Frank S.M., Garn T.G., Gombert D., Jones R., Jubin R.T., Maio V.C., Marra J.C., Matyas J., Nenoff T.M., Riley B.J., Sevigny G.J., Soelberg N.R., Strachan D.M., Thallapally P.K., Westsik J.H.* Closed Fuel Cycle Waste Treatment Strategy. Idaho Falls: INL, 2015. 146 p.
214. *Crum J., Maio V., McCloy J., Scott C., Riley B., Benefiel B., Vienna J., Archibald K., Rodriguez C., Rutledge V., Zhu Z., Ryan J., Olszta M.* // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 444. P. 481–492.
215. *Kidari A., Magnin M., Caraballo R. Tribet M., Doreau F., Peugeot S., Dussossoy J-L., Bardez-Giboire I., Jégoub C.* // Proc. Chem. 2012. Vol. 7. P. 554–558.
216. *Chouard N., Caurant D., Majérus O., Dussossoy J.L., Klimin S., Pytalev D., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.P.* // J. Mater. Sci. 2015. Vol. 50. P. 219–241.
217. *Zhu H., Wang F., Liao Q., Zhu Y.* // J. Nucl. Mater. 2020. Vol. 532. Article ID 152026.
218. *He Y., Lu Y., Zhang Q.* // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 376, N. 2. P. 201–206.
219. *Asuvathraman R., Kitheri J., Madhavan R.R., Sudha R., Prabhu K.R., Govindan Kutty K.V.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. Vol. 35. P. 4233–4239.
220. *Liu J., Wang F., Liao Q., Zhu H., Liu D., Zhu Y.* // J. Nucl. Mater. 2019. Vol. 513. P. 251–259.
221. *Tumurugoti P., Betal S., Sundaram S.K.* // Int. Mat. Rev. 2020. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1743592>
222. *Wilkins M.C.D., Maddrell E.R., Stennett M.C., Hyatt N.C.* // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. 2020. Vol. 818. Article ID 012018.
223. *Sobolev I.A., Stefanovskii S.V., Lifanov F.A.* // Radiochemistry. 1993. Vol. 35. P. 330–336.
224. *Матюнин Ю.И., Демин А.В., Смелова Т.В.* // Атом. энергия. 1997. Т. 83, № 5. С. 330–336.
225. *Кушников В.В., Матюнин Ю.И., Смелова Т.В.* // Атом. энергия. 1997. Т. 83, №5. С. 336–341.
226. *Князев О.А.* Получение материала SYNROC методом индукционного плавления в холодном тигле: Дисс. ... к.т.н. М.: ВНИИИМ, 2000. 199 с.
227. *Demine A.V., Krylova N.V., Polyektov P.P., Shestoporov I.N., Smelova T.V., Gorn V.F., Medvedev G.M.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. Vol. 663. P. 27–34.
228. *Amoroso J., Marra J.C., Tang M., Lin Y., Chen F., Su D., Brinkman K.S.* // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 454. P. 12–21.
229. *Amoroso J.W., Marra J., Dandeneau Ch.S.* // J. Nucl. Mater. 2017. Vol. 486. P. 283–297.
230. *Britvin S.N., Lotnyk A., Kienle L., Krivovichev S.V., Depmeier W.* // J. Am. Chem. Society. 2011. Vol. 133. P. 9516–9525.
231. *Zubekhina B.Yu., Burakov B.E., Petrov Yu.Yu., Britvin S.N.* // Mater. Res. Soc. Advan. 2018. Vol. 3. P. 1111–1116.
232. *Carter M.L., Vance E.R.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2008. Vol. 1107. P. 323.
233. *Gregg D.J., Farzana R., Dayal P., Holmes R.* // J. Am. Ceram. Society. 2020. Vol. 103, Iss. 10. P. 5424–5441.
234. Experiences and Trends of Manufacturing Technology of Advanced Nuclear Fuels: IAEA-TECDOC-1686. Vienna: IAEA, 2012. 113 p.
235. *Strachan D.M., Scheele R.D., Buck E.C., Icenhower J.P., Kozelisky A.E., Sell R.L., Elovich R.J., Buchmiller W.C.* // J. Nucl. Mater. 2005. Vol. 345. P. 109–135.
236. *Gieré R., Lumpkin G.R., Smith K.* // In: Highlights in Applied Mineralogy / Eds. S. Heuss-Abbichler, G. Amthauer. 2017. 344 p.
237. *Carmack W.J., Braase L.A., Wigeland R.A., Todosow M.* // Nucl. Eng. Des. 2017. Vol. 313. P. 177–184.
238. State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels. Paris: NEA, 2018. 367p.
239. *Komnitsas K., Zaharaki D.* // Miner. Eng. 2007. Vol. 20, N 14. P. 1261–1277.
240. *Pierce E.M., Serne R.J., Um W., Mattigod S.V., Icenhower J.P., Qafoku N.P., Westsik J.H., Scheele R.D.* Review of Potential Candidate Stabilization Technologies for Liquid and Solid Secondary Waste Streams: PNNL-19122. 2010. 105 p.
241. *Davidovitz J.* Geopolymer Chemistry and Applications. 5-th edition. Saint-Quentin, France: Inst. Géopolymère, 2020. 674 p.
242. Technology Readiness Assessment Guide: Report G 413.3-4A. Washington, DC: US DOE, 2011.
243. Указ Президента Российской Федерации от 16.04.2020 года № 270.

МОЛИБДАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ Np(V) С КАТИОНАМИ K⁺, NH₄⁺, Rb⁺ И Tl⁺ ВО ВНЕШНЕЙ СФЕРЕ

© 2021 г. М. С. Григорьев, И. А. Чарушникова*, А. М. Федосеев

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

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

Поступила в редакцию 09.07.2020, после доработки 27.08.2020, принята к публикации 31.08.2020

Синтезированы и структурно охарактеризованы молибдатные комплексы Np(V) с однозарядными катионами во внешней сфере и соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$ общего состава $\text{M}[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**I**), где $\text{M}^+ = \text{NH}_4^+$ (**Ia**), Rb^+ (**Ib**) и Tl^+ (**Ic**), и новый комплекс с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ состава $\text{K}_6[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (**II**). В изоструктурных соединениях **I** координационное окружение атомов Np – пентагональные бипирамиды, связанные тетраденратно-мостиковыми ионами MoO_4^{2-} в анионный каркас. Основной структурный мотив соединения **II** – центросимметричные димерные анионы, в которых пентагональные бипирамиды связаны биденратно-мостиковыми ионами MoO_4^{2-} .

Ключевые слова: нептуний(V), молибдаты, синтез, кристаллическая структура.

DOI: 10.31857/S0033831121050026

Настоящее сообщение является продолжением работы по изучению строения молибдатных соединений пятивалентного нептуния. Предыдущие части проводимого исследования касались комплексных молибдатов Np(V) с ионами Li^+ , Na^+ , K^+ и Cs^+ в качестве внешнесферных катионов [1–8]. Как показывают полученные ранее результаты, состав и строение молибдатных комплексных соединений нептуния(V) очень сильно зависят как от условий кристаллизации, так и от природы внешнесферных катионов, ярким примером этого могут служить двойные молибдаты Np(V) с натрием и литием. Так, в случае натрия выделено и структурно охарактеризовано пять соединений с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$, $1 : 1.5$, $1 : 2$, $1 : 3$ [1, 2, 4], а в случае лития – только одно с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$ [1]. Это можно в некоторой степени объяснить сложностью выделения комплексов с Li за счет их относительно высокой растворимости. Также очень четко проявляется роль природы внешнесферного катиона в ряду октамолибдатов Np(V) состава $\text{M}_6[(\text{NpO}_2)_2(\text{Mo}_8\text{O}_{28})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{NH}_4$, K , Rb , Cs , Tl) [9]. Многочисленные попытки синтезировать такого рода соединения с катионами Li^+ , Na^+ и NH_3CH_3^+ не увенчались успехом. Поскольку

молибдаты и молибденовая кислота могут присутствовать в технологических процессах выделения, очистки урана и трансурановых элементов, данные о влиянии ионов MoO_4^{2-} на поведении актинидов представляют не только научный интерес. Для расширения ряда изученных комплексных молибдатов нептуноила была несколько изменена методика их синтеза, что позволило выделить ряд новых соединений.

В настоящей работе рассмотрено строение молибдатов Np(V) с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 1$ и общей формулой $\text{M}[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**I**), где $\text{M}^+ = \text{NH}_4^+$ (**Ia**), Rb^+ (**Ib**) и Tl^+ (**Ic**), изоструктурных ранее изученному цезиевому молибдату $\text{Cs}[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ [7], и строение нового комплекса с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ состава $\text{K}_6[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (**II**).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного служил раствор 0.2 моль/л нитрата Np(V), не содержащий свободной азотной кислоты, полученный центрифугированием суспензии гидроксида Np(V), внесенного в раствор

Таблица 1. Кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента

Параметр	Ia	Ib	Ic	II
Формула	H ₆ O ₇ NMoNp	H ₂ O ₇ RbMoNp	H ₂ O ₇ TlMoNp	H ₈ O ₂₄ K ₆ Mo ₄ Np ₂
M	465.00	532.43	651.33	1484.42
T, К	293(2)	293(2)	296(2)	100(2)
Сингония	Ромбическая	Ромбическая	Ромбическая	Триклинная
Пространственная группа	<i>Pnna</i>	<i>Pnna</i>	<i>Pnna</i>	<i>P</i> -1
<i>a</i> , Å	9.3735(5)	9.3713(2)	9.3240(2)	6.8715(4)
<i>b</i> , Å	7.7908(4)	7.8047(2)	7.7710(1)	7.8235(5)
<i>c</i> , Å	10.3523(6)	10.4305(2)	10.4073(2)	12.6912(7)
α , град	90	90	90	96.680(3)
β , град	90	90	90	92.618(3)
γ , град	90	90	90	106.982(3)
<i>V</i> , Å ³ ; <i>Z</i>	756.00(7); 4	762.89(3); 4	754.08(2); 4	645.81(7); 1
$\rho_{\text{выч}}$, г/см ³	4.085	4.636	4.197	3.817
$\mu(\text{MoK}_\alpha)$, мм ⁻¹	10.359	16.512	22.644	7.883
Количество измеренных/независимых отражений	14324/ 1667	29432/ 2336	11889/1651	6539/ 3699
Количество независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$	1318	1763	1249	3496
Количество уточняемых параметров	58	51	52	167
$R(F)$; $wR(F^2)$ [$I > 2\sigma(I)$]	0.0157; 0.0330	0.0207; 0.0416	0.0223; 0.0454	0.0406; 0.1211
$R(F)$; $wR(F^2)$ [весь массив]	0.0246; 0.0353	0.0344; 0.0456	0.0360; 0.0494	0.0426; 0.1230
<i>GOOF</i>	1.078	1.039	1.063	1.105
$\Delta\rho_{\text{max}}$ и $\Delta\rho_{\text{min}}$, e ⁻ Å ⁻³	0.685; -1.304	1.374; -2.223	1.072; -2.846	3.868; -2.617

0.2 моль/л HNO₃. Рабочие растворы готовили из молибдата натрия и нитратов аммония, рубидия и калия марки х.ч. и нитрита таллия марки ч.д.а. Приготовленный раствор ~0.2 моль/л NpO₂NO₃ вводили в раствор 1 моль/л Na₂MoO₄, подкисленный 3 моль/л HNO₃ до отношения [Mo] : [H⁺] в интервале (3–5) : 1, до концентрации NpO₂NO₃ не более 0.05 моль/л при интенсивном перемешивании. Затем в полученный таким образом прозрачный раствор вводили 1 моль/л раствор нитрата соответствующего металла до отношения [Mo] : [MNO₃] (M = NH₄, K, Rb) в интервале (1–2) : 1. В случае таллия это отношение было не менее 10 : 1. Реакционную смесь нагревали в запаянной стеклянной ампуле при температуре в интервале 170–190°C. Соединения кристаллизуются в виде зеленых призматических кристаллов.

Рентгенодифракционные эксперименты проводили на автоматическом четырехкружном дифрактометре с двумерным детектором Bruker Карра Арех II (излучение MoK_α). Параметры элементар-

ных ячеек уточнены по всему массиву данных. В экспериментальные интенсивности введены поправки на поглощение с помощью программы SADABS [10]. Структуры расшифрованы прямым методом (SHELXS97 [11]) и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов (SHELXL-2018/3 [12]) по F^2 по всем данным в анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы H координационно связанных молекул воды в составе координационных полиэдров (КП) атомов Np в структурах I и II и катиона аммония в структуре Ia найдены на разностных синтезах Фурье, позиции атомов уточнены с $U_{\text{H}} = 1.5U_{\text{эКВ}}(\text{O})$ и ограничением расстояний O–H, N–H и углов H–O–H.

Основные кристаллографические данные и характеристики рентгеноструктурного эксперимента приведены в табл. 1. Длины связей и валентные углы в КП атомов Np приведены в табл. 2 и 3. Координаты атомов депонированы в Кембриджский центр кристаллографических данных, депозиты CSD 2013768–2013771.

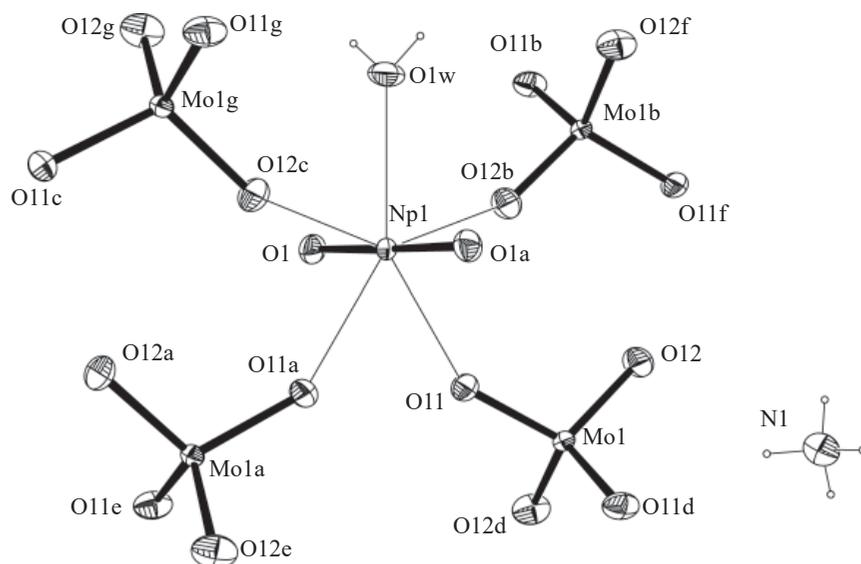


Рис. 1. Фрагмент структуры $(\text{NH}_4)[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**Ia**). Эллипсоиды температурных смещений показаны с 50%-ной вероятностью. Операции симметрии: a – $(x, 3/2 - y, 1/2 - z)$; b – $(1 - x, 1 - y, 1 - z)$; c – $(1 - x, -1/2 + y, -1/2 + z)$; d – $(1/2 - x, 1 - y, -z)$; e – $(1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z)$; f – $(1/2 + x, y, 1 - z)$; g – $(1/2 + x, 1/2 - y, 1/2 - z)$.

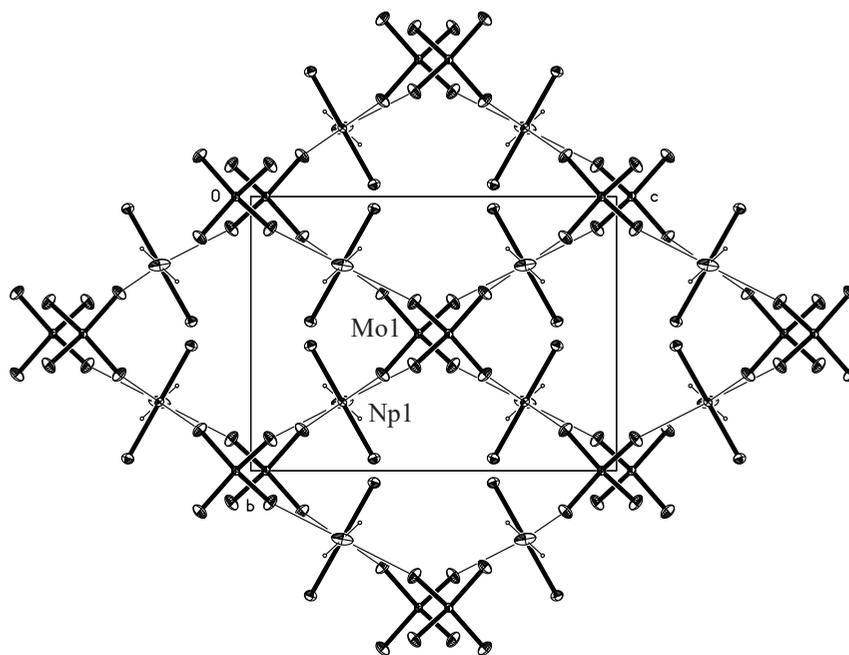


Рис. 2. Анионный каркас в структуре $\text{Rb}[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (**Ib**). Проекция в направлении $[100]$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Соединения **I**, изоструктурные цезиевому молибдату [7], имеют каркасную структуру. Атомы Np(1) во всех соединениях расположены в частных позициях $4c$ на осях 2 и имеют КП в виде пента-

гональных бипирамид. В координационное окружение линейных группировок NpO_2 в экваториальной плоскости бипирамид входят атомы кислорода четырех анионов MoO_4^{2-} и молекулы воды. Окружение атомов Np(1) и нумерация атомов с структурах **I**

Таблица 2. Длины связей (Å) и валентные углы (град) в КП атомов Np структур $M[(NpO_2)(MoO_4)(H_2O)]$ (I)

Соединение	Ia ($M^+ = NH_4^+$)	Ib ($M^+ = Rb^+$)	Ic ($M^+ = Tl^+$)
Длины связей			
Np(1)=O(1)	1.8455(17) × 2	1.8463(18) × 2	1.852(3) × 2
Np(1)–O(11)	2.4309(18) × 2	2.432(2) × 2	2.419(3) × 2
Np(1)–O(12)	2.4044(19) × 2	2.4154(19) × 2	2.409(3) × 2
Np(1)–O(1w)	2.491(3)	2.488(3)	2.485(5)
Валентные углы			
O(1)=Np(1)=O(1a) ^a	178.66(11)	179.46(13)	178.9(2)
O(11)Np(1)O(12)	72.88(7) × 2	72.72(8) × 2	72.27(13) × 2
O(11)Np(1)O(11a)	68.75(9)	69.92(10)	70.17(16)
O(12)Np(1)O(1w)	72.88(5) × 2	72.60(6) × 2	72.82(10) × 2
Mo(1)O(11)Np(1)	149.87(10)	151.61(12)	150.84(19)
Mo(1)O(12)Np(1)	153.48(12)	153.64(14)	153.3(2)

^aОперация симметрии: $a - (x, -y + 3/2, -z + 1/2)$.

Таблица 3. Длины связей (d , Å) и валентные углы (ω , град) в структуре $K_6[(NpO_2)(MoO_4)_2(H_2O)_2]_2$ (II)

Связь	d	Угол	ω
Np(1)=O(1)	1.827(6)	O(1)=Np(1)=O(2)	177.4(2)
Np(1)=O(2)	1.825(5)	O(11)Np(1)O(12a)	76.56(18)
Np(1)–O(11)	2.439(5)	O(12a)Np(1)O(1w)	64.86(18)
Np(1)–O(12a)*	2.481(5)	O(21)Np(1)O(1w)	71.1(2)
Np(1)–O(21)	2.450(7)	O(11)Np(1)O(2w)	72.65(18)
Np(1)–O(1w)	2.505(5)	O(21)Np(1)O(2w)	74.9(2)
Np(1)–O(2w)	2.534(5)		
Mo(1)–O(11)	1.639(5)	O(11)Mo(1)O(12)	107.5(3)
Mo(1)–O(12)	1.635(5)	O(11)Mo(1)O(13)	112.3(3)
Mo(1)–O(13)	1.620(5)	O(11)Mo(1)O(14)	109.2(3)
Mo(1)–O(14)	1.646(5)	O(12)Mo(1)O(13)	110.9(3)
		O(12)Mo(1)O(12)	108.0(3)
		O(13)Mo(1)O(14)	108.8(3)
Mo(2)–O(21)	1.646(7)	O(21)Mo(2)O(22)	111.8(3)
Mo(2)–O(22)	1.614(5)	O(21)Mo(2)O(23)	108.3(3)
Mo(2)–O(23)	1.654(5)	O(21)Mo(2)O(24)	106.9(3)
Mo(2)–O(24)	1.637(5)	O(22)Mo(2)O(23)	109.4(3)
		O(22)Mo(2)O(22)	112.6(3)
		O(23)Mo(2)O(24)	107.7(3)

*Операция симметрии: $a - (1 - x, 2 - y, 1 - z)$.

представлены на рис. 1 на примере соединения $(NH_4)[(NpO_2)(MoO_4)(H_2O)]$ (Ia).

Тетраэдратно-мостиковые молибдат-ионы занимают частные позиции $4c$ на осях 2 . Длины связей Mo–O в молибдатных тетраэдрах близки, их средние величины равны 1.7560(19) (Ia), 1.758 (2) (Ib), 1.755(3) Å (Ic).

Диоксокатионы NpO_2^+ и молибдат-ионы MoO_4^{2-} связываются в анионный каркас с образованием двух типов металлоциклов: 4-членных, содержащих 2 атома Np и 2 атома Mo, и 8-членных, содержащих 4 атома Np и 4 атома Mo (рис. 2). Металлоциклы первого типа связываются в цепочки вдоль направления $[011]$, 8-членные металлоциклы образуют ка-

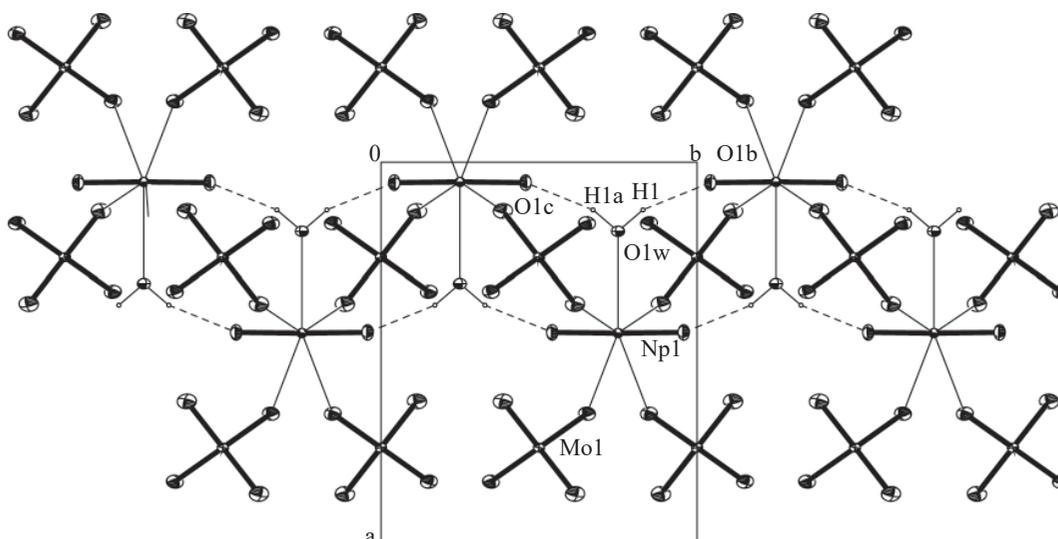


Рис. 3. Водородное связывание в структуре $Tl[(NpO_2)(MoO_4)(H_2O)]$ (**Ic**). Проекция в направлении $[001]$. Операции симметрии: $a - (x, 3/2 - y, 1/2 - z)$; $b - (1/2 - x, 2 - y, z)$; $c - (1/2 - x, -1/2 + y, 1/2 - z)$.

налы вдоль направления $[100]$, в которых располагаются однозарядные внешнесферные катионы.

Катионы NH_4^+ (**Ia**), Rb^+ (**Ib**) и Tl^+ (**Ic**) занимают частные положения на осях 2 (позиции 4 c). Координационное окружение катионов M^+ ($M^+ = Rb, Tl$) в виде 10-вершинников формируют 4 атома кислорода диоксокатионов NpO_2^+ и 6 атомов кислорода молибдат-ионов MoO_4^{2-} . Длины связей $M-O$ лежат в пределах $2.978(2)–3.422(2)$ Å (среднее 3.176 Å, $M^+ = Rb, \mathbf{Ib}$), $2.940(3)–3.443(4)$ Å (среднее 3.167 Å, $M^+ = Tl, \mathbf{Ic}$). Для сравнения отметим, что в цезиевом молибдате $Cs[(NpO_2)(MoO_4)(H_2O)]$ длины связей внутри КП атомов Cs лежат в пределах $3.05–3.42$ Å (среднее 3.22 Å).

Положение внешнесферного катиона NH_4^+ (**Ia**) на оси 2 определяют водородные связи, в которых акцепторами протонов выступают «ильные» атомы диоксокатионов и атомы $O(11)$ молибдат-ионов (табл. 4). В ближайшем окружении катионов аммония находятся 4 диоксокатиона NpO_2^+ с межатомными расстояниями $Np \cdots N$ $3.956(2)$ и $4.191(3)$ Å (среднее 4.074 Å), остальные расстояния превышают 6.8 Å.

Важное значение в формировании кристаллической упаковки соединений **I** играет водородное связывание молекул воды в КП атомов Np с «ильными» атомами кислорода катионов NpO_2^+ (табл. 4). В результате сравнительно прочные Н-связи объединяют анионные комплексы $[(NpO_2)(MoO_4)(H_2O)]^-$ в

цепочки вдоль направления $[010]$ (рис. 3). В структуре **Ia** Н-связи с участием катионов NH_4^+ дополнительно объединяют между собой цепочки вдоль направления $[001]$ (рис. 4).

Ранее исследованные молибдаты $Np(V)$ с соотношением $NpO_2^+ : MoO_4^{2-} = 1 : 1$ представлены соединениями состава $M_2[(NpO_2)_2(MoO_4)_2(H_2O)] \cdot nH_2O$, где $M^+ = Li^+$, $n = 8$ [1]; $M^+ = Na^+$, $n = 1$ [2]; $M^+ = Cs^+$, $n = 1$ [8]. В этих соединениях в отличие от молибдатов состава **I** два независимых атома нептуния – $Np(1)$ и $Np(2)$, а молекула воды входит в состав КП атома $Np(1)$. В экваториальную плоскость бипирамиды атома $Np(2)$ вместо молекулы воды включен атом кислорода катиона $Np(1)O_2^+$. В этих структурах имеет место катион-катионное (КК) взаимодействие, связывающее диоксокатионы NpO_2^+ в пары лиганд–координирующий центр» через один «ильный» атом кислорода. Литиевая структура слоистая, состав натриевого и цезиевого соединений одинаков, основу обеих структур составляет анионный нептуноил-молибдатный каркас. В литиевом и цезиевом соединении способ связывания КП атомов Np в пары в одинаков, они объединяются через общую вершину – «ильный» атом кислорода. В натриевой структуре $Na_2[(NpO_2)_2(MoO_4)_2(H_2O)] \cdot H_2O$ два КП объединяются через общее ребро – «ильный» атом кислорода и мостиковый атом кислорода молибдат-иона.

Основу структуры **II** составляет центросимметричный димерный комплекс (соотношение $NpO_2^+ :$

Таблица 4. Водородные связи с молекулами воды в структурах I, II

$D-H \cdots A$	$D-H$, Å	$H \cdots A$, Å	$D \cdots A$, Å	$D-H \cdots A$, град	Операция симметрии для A
(NH ₄)(NpO ₂)(MoO ₄)(H ₂ O)] (Ia)					
O(1w)–H(1)···O(1)	0.837(16)	1.937(12)	2.755(2)	165(2)	$-x + 1/2, 2 - y, z$
N(1)–H(2)···O(1)	0.82(2)	2.18(2)	2.954(3)	156.2(17)	$x + 1/2, y - 1, 1 - z$
N(1)–H(3)···O(11)	0.83(2)	2.20(2)	2.946(2)	149(2)	$x, y - 1, z$
Rb[(NpO ₂)(MoO ₄)(H ₂ O)] (Ib)					
O(1w)–H(1)···O(1)	0.816(17)	2.02(3)	2.744(2)	148(5)	$-x + 1/2, 2 - y, z$
Tl[(NpO ₂)(MoO ₄)(H ₂ O)] (Ic)					
O(1w)–H(1)···O(1)	0.853(18)	1.894(13)	2.719(4)	162(3)	$-x + 1/2, 2 - y, z$
K ₆ [(NpO ₂)(MoO ₄) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ (II)					
O(1w)–H(1)···O(24)	0.85(2)	1.86(2)	2.702(8)	175(10)	$-x, 1 - y, -z$
O(1w)–H(2)···O(23)	0.85(2)	2.01(5)	2.818(8)	160(11)	$x, 1 + y, z$
O(2w)–H(3)···O(23)	0.84(2)	1.91(4)	2.727(8)	164(11)	
O(2w)–H(4)···O(14)	0.870(6)	1.847(6)	2.712(8)	171.7(4)	$-x, 1 - y, 1 - z$

MoO₄²⁻ = 1 : 2, рис. 5). Атом Np расположен в общем положении и имеет КП в виде искаженной пентагональной бипирамиды с «ильными» атомами кислорода в апикальных позициях. Экваториальную плоскость бипирамиды формируют атомы кислорода трех молибдат-ионов и двух молекул воды.

Два независимых молибдат-иона выполняют разные функции: Mo(1)O₄²⁻ является бидентатно-мостиковым, Mo(1)O₄²⁻ – монодентатным лигандом, длины связей Mo–O приведены в табл. 3.

Две молекулы воды в координационном окружении атомов Np выступают как доноры протонов в водородном связывании, объединяя димеры в анионные слои, параллельные диагональной плоскости (101) (рис. 6). Акцепторами протонов выступают атомы кислорода молибдат-ионов (табл. 4). Наблюдается определенная зависимость длин связей Mo–O от участия атомов кислорода в водородном связывании (табл. 3). Так, в обоих молибдатных тетраэдрах наиболее короткая связь Mo–O с атомом кислорода, не задействованным ни в координации с центральным атомом, ни в Н-связях. Самая длинная связь с атомом кислорода O(23), участвующим в двух Н-связях (табл. 4). Водородное связывание с участием атома O(14) объединяет два соседних анионных слоя. В результате в кристалле образуется трехмерная сеть Н-связей.

В структуре II локализовано 3 кристаллографически независимых катиона K⁺. Два из них [атомы

K(1) и K(2)] имеют координационное окружение в виде 7-вершинников, у третьего атома K(3) – КП 6-вершинник. Внутри КП атомов калия длины связей изменяются следующим образом: для K(1) 2.713(6)–2.880(6) Å (среднее 2.797 Å), для K(2) 2.683(6)–3.392(6) Å (среднее 2.874 Å), для K(3) 2.694(6)–3.091(8) Å (среднее 2.836 Å). КП атомов калия связываются общими ребрами и гранями, образуя катионные прослойки между анионными слоями.

Следует отметить, что выделение молибдата Np(V) с соотношением NpO₂⁺ : MoO₄²⁻ = 1 : 2 в виде димерного комплекса наблюдается впервые. Молибдаты Np(V) с соотношением NpO₂⁺ : MoO₄²⁻ = 1 : 2 представлены соединениями с внешнесферными катионами от Li⁺ до Cs⁺. Соединения с внешнесферными катионами от Li⁺ до K⁺ имеют общий мотив строения – анионные слои одинакового состава. Это соединения Li₂Na[NpO₂(MoO₄)₂]·4H₂O [3], Na₆[(NpO₂)₂(MoO₄)₄]·2H₂O [4], K₃[(NpO₂)(MoO₄)₂] [5]. Координационное окружение атомов Np(V) в этих комплексах – пентагональные бипирамиды, экваториальную плоскость которых образуют атомы кислорода пяти анионов MoO₄²⁻. Бидентатно- и тридентатно-мостиковые молибдат-ионы связывают диоксокатионы NpO₂⁺ в анионные слои. Структура Cs₃[(NpO₂)(MoO₄)₂] [8] с соотношением NpO₂⁺ : MoO₄²⁻ = 1 : 2 имеет цепочечное строение, два независимых бидентатно-мостиковых молибдат-иона связывают диоксокатионы NpO₂⁺ в анионные цепоч-

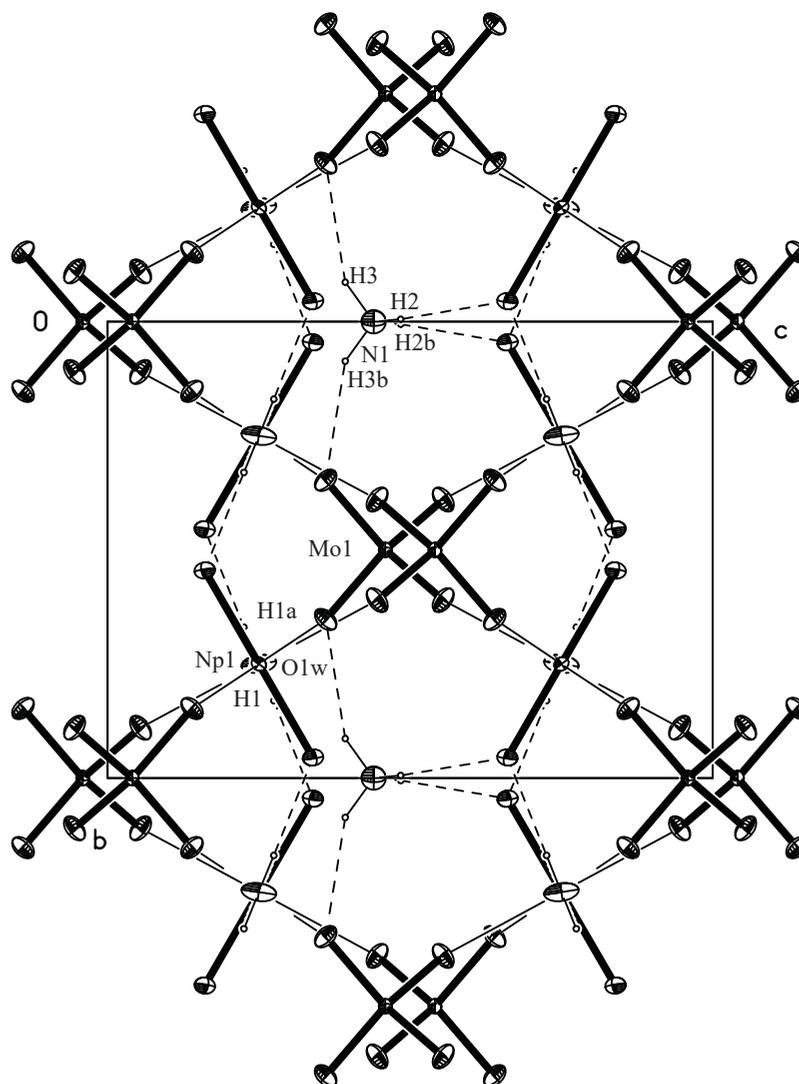


Рис. 4. Водородное связывание в структуре $(\text{NH}_4)[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ (Ia). Проекция в направлении $[100]$. Операции симметрии: а – $(x, 3/2 - y, 1/2 - z)$; б – $(3/2 - x, -y, z)$.

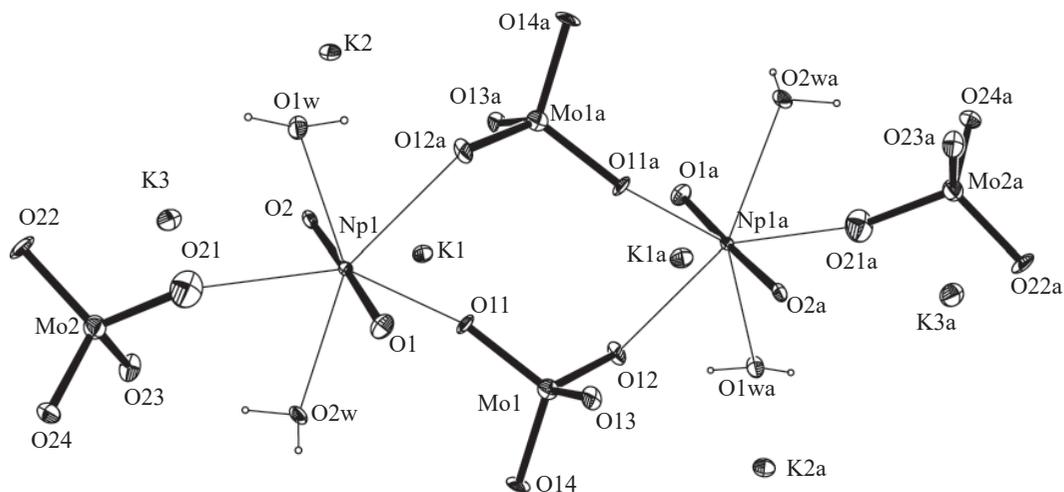


Рис. 5. Фрагмент структуры $\text{K}_6[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]_2$ (II). Эллипсоиды температурных смещений показаны с 50%-ной вероятностью. Операция симметрии: а – $(1 - x, 2 - y, 1 - z)$.

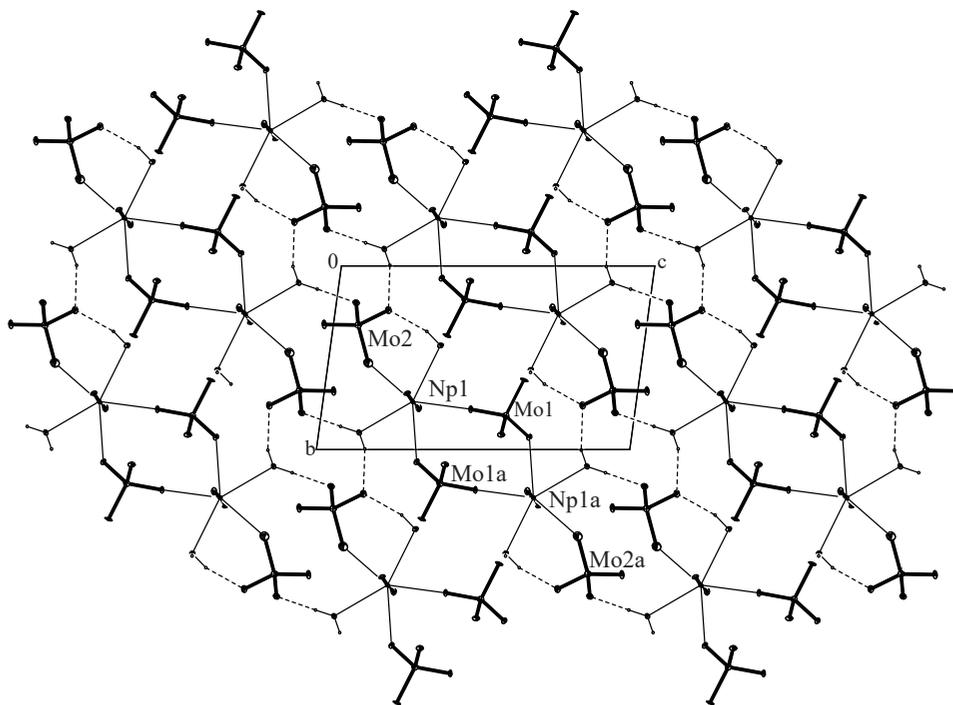


Рис. 6. Анионный слой в структуре $K_6[(NpO_2)(MoO_4)_2(H_2O)_2]_2$ (II). Проекция в направлении [100]. Пунктирными линиями показаны Н-связи.

ки, и атомы Np(V) имеют координационное окружение в виде тетрагональных бипирамид, экваториальную плоскость которых формируют атомы кислорода четырех анионов MoO_4^{2-} .

Данный ряд соединений позволяет проанализировать взаимодействие между внешнесферными катионами M^+ и диоксокационами NpO_2^+ в структурах с соотношением $NpO_2^+ : MoO_4^{2-} = 1 : 2$. В структуре $Li_2Na[NpO_2(MoO_4)_2] \cdot 4H_2O$ каждый атом кислорода диоксокациона NpO_2^+ связывается с одним атомом Li, атом Na в катионное взаимодействие $NpO_2^+ \cdots M^+$ не включен. В натриевом дигидрате каждый атом кислорода NpO_2^+ связывается с двумя атомами Na, а в безводной калиевой соли $K_3[(NpO_2)(MoO_4)_2]$ – с тремя атомами K. В структуре $Cs_3[(NpO_2)(MoO_4)_2]$ каждый атом кислорода NpO_2^+ связывается с четырьмя атомами Cs. Средняя длина связей Np=O в соединениях уменьшается по ряду Li–Na–K–Cs (рис. 7). При этом в смешанно-катионном соединении $Li_2Na[NpO_2(MoO_4)_2] \cdot 4H_2O$ анионный слой имеет отличающееся от других слоев строение при одинаковом составе, а в цезиевой соли основной структурный мотив – анионные цепочки. С увеличением радиуса внешнесферного щелочного катиона возрастает число его контактов с атомами кислорода диоксокациона NpO_2^+ . Это приводит к сокра-

щению средней длины связи Np=O в соединениях по ряду от Li к Cs. По-видимому, в данном случае суммарное число контактов, приходящееся на один катион NpO_2^+ и равное 6 (по 3 на каждый атом кислорода), является пограничным, далее происходит изменение основного структурного мотива.

Таким образом, исследование молибдатных комплексов с внешнесферными катионами щелочных элементов от Li^+ до Cs^+ , а также NH_4^+ и Tl^+ показало, что благодаря способности сравнительно крупного тетраэдрического аниона MoO_4^{2-} проявлять дентат-

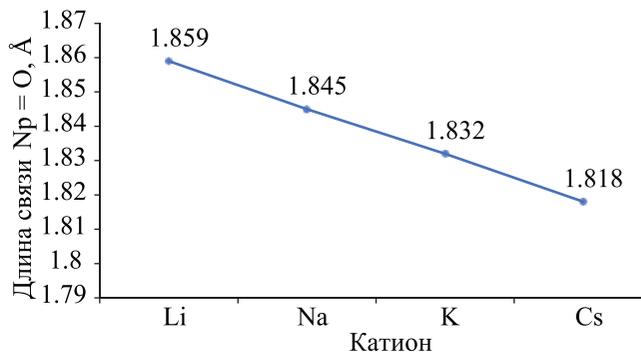


Рис. 7. Зависимость средней длины связи Np=O в диоксокациях NpO_2^+ от внешнесферного катиона щелочного металла в структурах с соотношением $NpO_2^+ : MoO_4^{2-} = 1 : 2$.

ность от 1 до 4 можно выделить соединения разного состава с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-}$ от 1 : 1 до 1 : 3 и разнообразного строения, включая димерные комплексы II, ранее неизвестные для молибдатов Np(V). В молибдатных структурах может иметь место КК взаимодействие, которое обнаружено практически в половине структурно охарактеризованных соединений Np(V). При этом в молибдатах Np(V) природа внешнесферного катиона не влияет на КК взаимодействие, оно найдено в структурах соединений $\text{Li}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ [1], $\text{Na}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [2], $\text{K}_4(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{NpO}_2)_3(\text{MoO}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [6] и $\text{Cs}_2[(\text{NpO}_2)_2(\text{MoO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8]. По ряду молибдатов с соотношением $\text{NpO}_2^+ : \text{MoO}_4^{2-} = 1 : 2$ и внешнесферными катионами от Li^+ до Cs^+ проявляется влияние природы щелочного катиона на длину «ильных» связей в диоксокатионе NpO_2^+ и на структуру соединений. Для большинства исследованных молибдатных комплексов КП атомов Np – пентагональные бипирамиды. В двух соединениях КП атомов Np – тетрагональные бипирамиды, это $\text{Cs}_3[(\text{NpO}_2)(\text{MoO}_4)_2]$ [8] и $\text{K}_4(\text{H}_5\text{O}_2)[(\text{NpO}_2)_3(\text{MoO}_4)_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [6], здесь тетрагональная бипирамида найдена у межслоевого диоксокатиона.

БЛАГОДАРНОСТИ

Рентгенодифракционные эксперименты выполнены в ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А18-118040590105-4) и Программой 35 Президиума РАН «Научные основы создания новых функциональных материалов».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 4. С. 304.
2. Григорьев М.С., Батулин Н.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А. // Координац. химия. 1994. Т. 20, № 7. С. 552.
3. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия 2021. Т. 63, № 4. С. 321.
4. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2020. Т. 62, № 5. С. 417.
5. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Яновский А.И., Стручков Ю.Т. // Радиохимия. 1992. Т. 34, № 5. С. 7.
6. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Батулин Н.А., Регель Л.Л. // Радиохимия. 1991. Т. 33, № 4. С. 19.
7. Григорьев М.С., Федосеев А.М., Буданцева Н.А., Антипин М.Ю. // Радиохимия. 2005. Т. 47, № 6. С. 500.
8. Григорьев М.С., Чарушникова И.А., Федосеев А.М. // Радиохимия 2021. Т. 63, № 2. С. 103.
9. Буданцева Н.А., Григорьев М.С., Федосеев А.М. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 3. С. 193.
10. Sheldrick G.M. SADABS. Madison, Wisconsin (USA): Bruker AXS, 2008.
11. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. A. 2008. Vol. 64, N 1. P. 112–122.
12. Sheldrick G.M. // Acta Crystallogr. Sect. C. 2015. Vol. 71, N 1. P. 3–8.

ГАЗОФАЗНАЯ КОНВЕРСИЯ УРАНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ Cs И Sr В НИТРИРУЮЩЕЙ АТМОСФЕРЕ

© 2021 г. С. А. Кулюхин ^{а, *}, Ю. М. Неволин ^{а, б}, А.А. Бессонов ^а

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

^б Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, стр. 3

*e-mail: kulyukhin@mail.ru

Поступила в редакцию 13.04.2020, после доработки 13.04.2020, принята к публикации 15.09.2020

Изучена газофазная конверсия оксидных систем, содержащих U, Cs, Sr. Показана высокая термическая стабильность систем вида $Cs_2U_2O_7$ и $(Sr-Cs-U)O_y$ при нагреве до 1523 К на воздухе. Установлена возможность эффективной конверсии указанных систем в водорастворимые нитраты металлов при их нагревании в атмосфере, образующейся в результате испарения $12 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HNO}_3$.

Ключевые слова: нитрирование, волоксидация, газофазная конверсия, переработка ОЯТ

DOI: 10.31857/S0033831121050038

В настоящее время во многих странах мира в качестве одной из головных операций процесса переработки ОЯТ рассматривается окислительное охрупчивание (волоксидация – объемное окисление) как топлива, так и цирколовых оболочек твэлов [1]. Основные результаты, полученные по волоксидации оксидного топлива в различных странах мира, представлены в отчете Европейского ядерного агентства за 2018 г [2].

Процесс газовой конверсии оксидного топлива осуществляют в различных атмосферах [O_2 , воздух, O_3 , пары H_2O , смесь (90% воздуха + 10% CO_2)] при температуре 570–870 К, в процессе которой UO_2 , UN и UC переходят в U_3O_8 [3–7]. Основной задачей данной операции является удаление летучих продуктов деления (3H , C, РБГ). Показано, что в процессе волоксидации оксидного и нитридного ОЯТ 3H удаляется более чем на 99.9%. Помимо низкотемпературных процессов (570–870 К) в настоящее время разрабатываются также высокотемпературные процессы волоксидации, проводимые при температуре 1270–2070 К [8] и позволяющие удалить слаболетучие I, Cs, Mo, Tc, Ru из объема ОЯТ.

Так, в работе [9] исследовано объемное окисление «белых включений» на примере интерметаллидов U с Pd, Ru и Rh. Установлено, что их нагрев до температуры 1473 К позволяет провести их объемное окисление с образованием фазы U_3O_8 .

В качестве перспективного продолжения головных операций переработки ОЯТ предлагается не растворение волоксидализованного ОЯТ в HNO_3 , а его обработка оксидами азота, в результате которой будут образовываться малообводненные водорастворимые соединения урана и некоторых продуктов деления (ПД).

В работах [10–14] исследована газофазная конверсия различных соединений, содержащих U и ПД [Sr, Mo, Zr, лантаниды (Ln)], в атмосфере $NO_x-H_2O(\text{пар})-воздух$ и $HNO_3(\text{пар})-воздух$. Установлено, что в процессе газофазной конверсии U_3O_8 , UN, UC, $(U, Nd)O_x$, $SrUO_4$, SrO и Ln_2O_3 полностью переходят в водорастворимые соединения, в то время как MoO_3 и ZrO_2 не претерпевают каких-либо изменений. Молибдаты уранила и $SrMoO_4$ лишь частично переходят в водорастворимые соединения, т.е. не происходит полного отделения U или Sr

от Mo. Конверсия смешанных оксидов (U,Ce)O_x в системах NO_x-H₂O(пар)-воздух и HNO₃(пар)-воздух позволяет полностью перевести U в водорастворимые соединения, при этом часть Ce остается в фазе осадка CeO₂.

Несмотря на многочисленные работы по газофазной конверсии ОЯТ в нитрирующей атмосфере, к настоящему времени не решен вопрос о поведении ураната Cs, а также смешанного ураната Cs и Sr в ходе конверсии в нитрирующей атмосфере. В связи с этим целью настоящей работы стала проверка возможности газофазной конверсии уранатов Cs и Sr в водорастворимые соединения в атмосфере, образующейся в результате испарения 12 моль·л⁻¹ HNO₃ (далее – нитрирующая атмосфера).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали CsNO₃, Cs₂CO₃, Sr(NO₃)₂ и UO₂(NO₃)₂·6H₂O марки х.ч.

Диуранат цезия Cs₂U₂O₇ синтезировали из γ-UO₃ и Cs₂CO₃ в соответствии с методикой, представленной в работе [15]. Триоксид урана модификации γ-UO₃ получали согласно работе [16].

Смешанную оксидную систему брутто-состава (SrCs_{1.1}U_{3.4})O_y синтезировали путем прокаливания смеси соответствующих нитратов CsNO₃, Sr(NO₃)₂ и UO₂(NO₃)₂·6H₂O, взятых в массовом отношении 1 : 1 : 8. Смесь нитратов растворяли в минимальном количестве воды, после чего раствор упаривали до воздушно-сухого состояния. Полученную смесь перетирали в ступке. Для выбора температуры прокаливания смеси предварительно было исследовано термическое поведение композиции нитратов CsNO₃-Sr(NO₃)₂-UO₂(NO₃)₂·6H₂O в массовом отношении 1 : 1 : 8 (рис. 1). Термический анализ в работе осуществляли с использованием дериватографа STA 409 PC/PG (Netzch) с масс-спектрометром QMS 403 Aeolos Quadro (Netzch) со скоростью нагрева 10 К/мин в платиновых тиглях на воздухе.

Как видно из рис. 1, в смеси нитратов все процессы разложения завершаются до температуры 1000 К. По данным масс-спектрометрии газовой фазы, до температуры 523 К из системы удаляется только H₂O. В диапазоне температур 523–873 К происходит одновременное удаление H₂O, NO и NO₂.

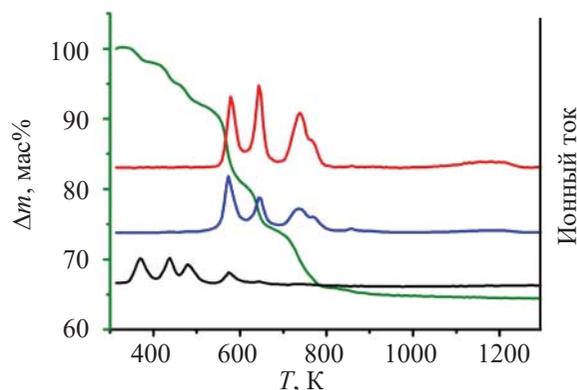


Рис. 1. Данные термогравиметрического анализа смеси CsNO₃-Sr(NO₃)₂-UO₂(NO₃)₂·6H₂O (1 : 1 : 8 по массе) с одновременной регистрацией масс-спектров газообразных продуктов разложения.

Далее в системе не наблюдается значительного изменения массы и выделения продуктов разложения. На основании полученных данных для прокаливания смесей нитратов при синтезе (SrCs_{1.1}U_{3.4})O_y была выбрана температура 1073 К. Воздушно-сухую смесь нитратов прокаливали на воздухе в течение 4 ч.

Первичную идентификацию фазового состава синтезированных соединений проводили методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновских дифрактометрах ADP-10 (Philips) и Empyrean (Panalytical) с излучением CuK_α и MoK_α. При этом значения 2θ на представленных дифрактограммах приведены к длине волны излучения CuK_α. Часть дифракционных данных была получена в условиях in situ нагрева в камере печи НТК-1200 (Anton Paar).

На рис. 2 приведена порошковая дифрактограмма синтезированного диураната цезия. Видно, что положения основных отражений на ней соответствуют заявленной фазе Cs₂U₂O₇. В случае же (SrCs_{1.1}U_{3.4})O_y анализ полученных дифракционных данных (рис. 3) становится заметно более сложной задачей. При выбранном составе шихты нитратов конечное соотношение U : Cs : Sr в оксидной системе близко к 3 : 1 : 1, что делает возможным получение различных уранатов цезия и стронция. С учетом разнообразия соединений данного типа [18, 19], надежная идентификация фазового состава (SrCs_{1.1}U_{3.4})O_y не представляется возможной.

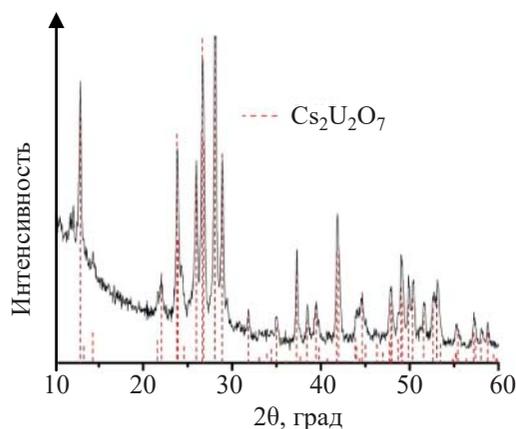


Рис. 2. Порошковая дифрактограмма синтезированного $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Штрих-дифрактограмма сравнения представлена для $\beta\text{-Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ [17].

Эксперименты по газофазной конверсии уранатов Cs и Sr проводили в нитрирующей атмосфере в реакторе, представлявшем собой сосуд с возможностью работы до давления 10 атм. В объем реактора помещали образец и 12 моль \cdot л $^{-1}$ HNO_3 , при этом образец не контактировал с HNO_3 , закручивали герметичную тефлоновую пробку реактора. Нагрев сосуда осуществляли с помощью жидкостного термостата. Конверсию осуществляли при 343–423 К и времени экспозиции 1 ч. Расчетное давление в зависимости от температуры составляло 1.5–2.5 атм. После проведения конверсии реактор охлаждали и извлекали конечный продукт конверсии. Продукты конверсии растворяли в дистиллированной воде, при этом в случае не полного растворения осадок отделяли центрифугированием, измеряли pH маточных растворов. Содержание Cs, Sr и U в маточных растворах определяли методом МС-ИСП с использованием спектрометра Agilent 7500 с (Agilent).

Степень конверсии $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ и $(\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4})\text{O}_y$ рассчитывали как отношение содержания исследуемого металла в растворе к его исходному количеству в образце. Содержание Cs, Sr, U в $(\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4})\text{O}_y$ рассчитывали исходя из брутто-состава $\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4}\text{O}_{21}$, полученного по результатам ТГА измерений смеси исходных нитратов

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Конверсия $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Одним из возможных путей газофазной конверсии $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ является его термическое разложение при высоких температу-

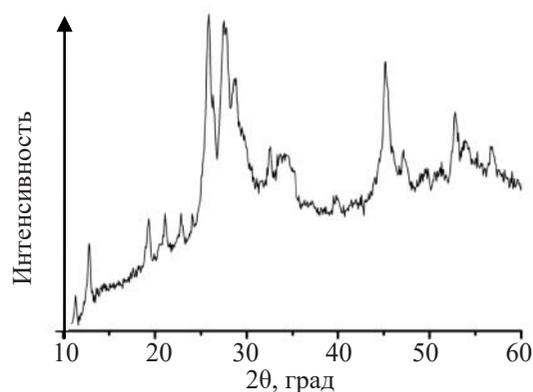


Рис. 3. Порошковая дифрактограмма синтезированной оксидной системы $(\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4})\text{O}_y$.

рах в атмосфере воздуха или вакууме (высокотемпературная волоксидация). При этом в результате отгонки соединений цезия в головной стадии процесса переработки возможно образование фазы U_3O_8 . В связи с этим предварительно была изучена термическая устойчивость $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ на воздухе при нагреве до температуры 1773 К (рис. 4).

Как видно из рис. 4, практически до 1523 К не наблюдается значимого уменьшения массы образца. Потеря 5% массы образца в области температур 473–1073 К сопровождается небольшим выделением тепла. Активный процесс разложения $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ начинается с температуры \sim 1523 К и сопровождается сильным поглощением тепла. Из данных термогравиметрического анализа можно сделать вывод о том, что для получения фазы U_3O_8 , не содержащей цезия, необходим нагрев $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ на воздухе до

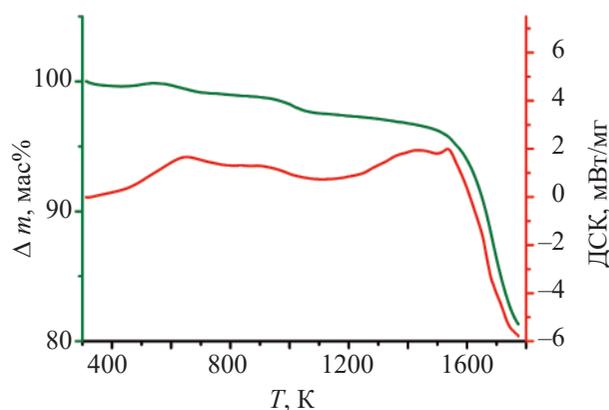
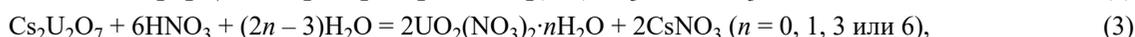
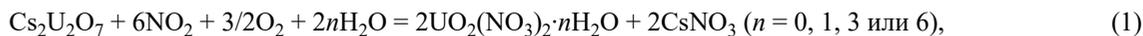


Рис. 4. Данные термогравиметрического анализа $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в воздушной атмосфере.

температуры выше 1523 К. Данные ТГА измерений также подтверждаются РФА продуктов разложения $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ на воздухе с *in situ* нагревом образца. Нагрев диаураната цезия до 1473 К на воздухе не приводит к изменению фазового состава. Полученные результаты в целом согласуются с данными авторов работ [19, 20] о высокой термической стабильности $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$. Таким образом, использование высокотемпературной волоксации ОЯТ в технически приемлемом интервале температур 1073–1473 К, скорее всего, не приведет к разложению диаураната цезия. Это, в свою очередь, является мотивацией к изучению поведения этого соединения в следующем за волоксацией процессе газофазного нитрирования.

Поскольку в процессе испарения 12 моль · л⁻¹ HNO_3 возможно образование как NO_2 , так и паров кислоты, то процесс конверсии $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в нитрирующей атмосфере с образованием водорастворимых соединений может быть представлен следующими уравнениями:



Согласно реакциям (1)–(4), процесс конверсии в нитрирующей атмосфере должен приводить к изменению массы образцов. При этом образование новых фаз U и Cs может привести к изменению окраски образцов. Действительно, в результате процесса конверсии $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в нитрирующей атмосфере цвет образца менялся с оранжевого на ярко-желтый. Продукты конверсии при этом представляли собой плавы, растворение которых в воде приводило к получению желтых растворов. На основании предшествующих исследований можно заключить, что данные продукты представляют собой сольваты, содержащие нитраты металлов и азотную кислоту. Количественные данные, полученные в ходе экспериментов по конверсии $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$, представлены в табл. 1. Проведение экспериментов при температуре 403–423 К (опыты. 3 и 4 табл. 1) позволило провести полную конверсию $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в водорастворимые нитраты U, Cs. В тоже время газофазная конверсия

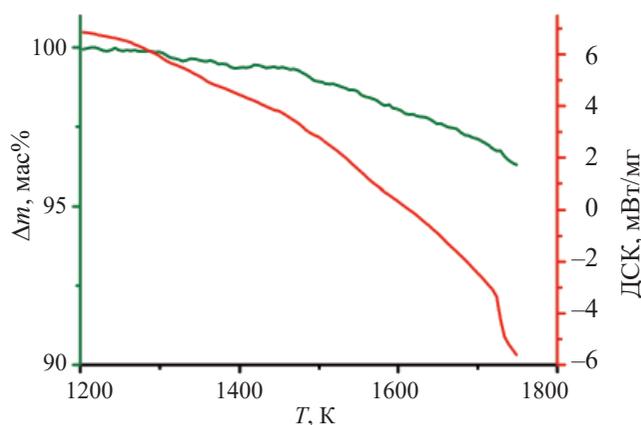


Рис. 5. Данные термогравиметрического анализа $(\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4})\text{O}_y$ в воздушной атмосфере.

$\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ при более низких температурах (опыты 1 и 2 табл. 1) приводит к снижению степени конверсии, при этом наблюдается закономерное снижение этой величины с уменьшением температуры процесса. О меньшей интенсивности протекания процесса также свидетельствует уменьшение кислотности растворов продуктов конверсии.

Таким образом, газофазная конверсия $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ в нитрирующей атмосфере, образующейся в результате испарения 12 моль · л⁻¹ HNO_3 , при температуре 403 К и выше и давлении газовой фазы 2–2.5 атм позволяет провести полную конверсию данного соединения в водорастворимые нитраты Cs и U.

Конверсия $(\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4})\text{O}_y$. Также как и для $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$ предварительно была исследована термическая устойчивость $(\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4})\text{O}_y$ при нагреве на воздухе от 1200 до 1773 К (рис. 5).

Первичными данными при этом явились данные ТГА для системы исходных нитратов в высокотемпературной области. Наблюдаемые в данном случае закономерности были аналогичны с вышеописанными для $\text{Cs}_2\text{U}_2\text{O}_7$.

Значимое разложение в рассматриваемой оксидной системе $\text{SrCs}_{1.1}\text{U}_{3.4}\text{O}_{21}$ также начиналось при температурах выше 1523 К. Таким образом, высо-

Таблица 1. Газофазная конверсия Cs₂U₂O₇ в нитрирующей атмосфере, образующейся в результате испарения 12 моль · л⁻¹ HNO₃

Номер опыта	Навеска, г				Δm		Время выдержки / T, К	Растворилось в воде		% конверсии от исходного		pH
	исходная		после выдержки		г	%		Cs, ммоль	U, ммоль	Cs	U	
	Cs ₂ U ₂ O ₇	Cs	U									
1	0.0362	0.0113	0.0202	0.042	0.0058	16	1 ч / 343	0.0411	0.0234	50	30	4.0
2	0.0436	0.0136	0.0243	0.0578	0.0142	33	1 ч / 383	0.0814	0.0611	80	60	3.24
3	0.0404	0.0126	0.0225	0.0547	0.0143	35	1 ч / 403	0.0946	0.0946	100	100	2.98
4	0.0389	0.0121	0.0217	0.0575	0.0186	48	1 ч / 423	0.0911	0.0911	100	100	2.95

Таблица 2. Газофазная конверсия (SrCs_{1,1}U_{3,4})O_y в нитрирующей атмосфере, образующейся в результате испарения 12 моль · л⁻¹ HNO₃

Номер опыта	Навеска, г				Δm		Время выдержки / T, °C	Растворилось в воде			% конверсии от исходного			pH
	Исходная		после выдержки		г	%		Cs, ммоль	Sr, ммоль	U, ммоль	Cs	Sr	U	
	CsSrUO _y ^a	Cs	Sr	U										
1	0.0395	0.0041	0.0025	0.0231	0.0074	19	1 ч / 343	0.0162	0.0113	0.0239	50	40	30	3.73
2	0.0463	0.0049	0.0029	0.0271	0.0289	62	1 ч / 383	0.0365	0.0337	0.1139	100	100	100	2.90
3	0.0343	0.0036	0.0022	0.0201	0.0229	67	1 ч / 403	0.0271	0.0249	0.0844	100	100	100	1.81
4	0.0346	0.0036	0.0022	0.0203	0.0273	79	1 ч / 423	0.0273	0.0252	0.0851	100	100	100	2.50

^a Содержание Cs, Sr, U в соединении рассчитывали исходя из brutto-состава SrCs_{1,1}U_{3,4}O_{2,1}, полученного по результатам ТГА измерений смеси исходных нитратов.

котемпературное удаление Cs и Sr из рассматриваемой системы в ходе волоксации будет затруднительно. Данная система, скорее всего, сохранит свой состав и будет участвовать в следующем за волоксацией процессе газофазной конверсии.

В ходе газофазной конверсии образцов в нитрирующей атмосфере наблюдали закономерности, аналогичные вышеописанным для $Cs_2U_2O_7$. Происходило увеличение массы образцов (табл. 2), продукты конверсии представляли собой плавы ярко-желтого цвета. При их растворении получали желтые растворы, при этом наблюдалось полное растворение продуктов конверсии, за исключением эксперимента, проведенного при температуре 343 К (опыт 1 табл. 2).

Таким образом, процесс конверсии оксидной системы $(SrCs_{1.1}U_{3.4})O_y$ в нитрирующей атмосфере, образующейся в результате испарения $12 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ HNO}_3$, при температуре проведения процесса 383 К и выше и давлении газовой фазы 1.5–2.5 атм позволяет эффективно переводить U, Cs и Sr в водорастворимые соединения.

В заключение следует отметить, что предложенный подход по газофазной конверсии кислородсодержащих соединений U, Sr и Cs в нитрирующей атмосфере позволяет не только полностью перевести исследуемые элементы в водную фазу, но и создать условия для отделения U от Cs и Sr. В зависимости от поставленной задачи путем варьирования температуры нитрирующей атмосферы можно перевести в водорастворимые соединения либо U, Cs и Sr полностью, либо только Cs и Sr, а U оставить в виде оксида, нерастворимого в воде. Данный подход основывается на различной температуре разложения нитратов U, Cs и Sr [21] и может быть реализован при температурах процесса конверсии 573 К и более. Практическое осуществление этого подхода может стать основой будущих исследований.

БЛАГОДАРНОСТИ

Часть измерений была выполнена с использованием оборудования НИЦКП при химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова и ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-01208 и Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Goode J.H.* ORNL-TM-3723. USA. 1973. 137 p.
2. *Agency N.E.* State-of-the-Art Report on the Progress of Nuclear Fuel Cycle Chemistry. 2018. 299 p.
3. *Metalidi M.M., Shapovalov S.V., Ismailov R.V., Skriplev M.I., Beznosyuk V.I., Fedorov Y.S.* // Radiochemistry. 2015. Vol. 57, N 1. P. 98.
4. *Сеелев И.Н., Аксютин П.В., Жабин А.Ю.* // IX Рос. конф. по радиохимии с международным участием «Радиохимия 2018»: Тез. докл. СПб., 2018. С. 326.
5. *Сеелев И.Н., Мацеля В.И., Васильев А.В., Курский И.А.* // IX Российская конференция по радиохимии с международным участием «Радиохимия 2018»: Тез. докл. СПб., 2018. С. 328.
6. *Двоглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Медведев М.Н., Лакеев П.В., Зверев Д.В., Макаров А.О., Шудегова О.В., Павлюкевич Е.Ю., Дмитриева О.С.* // IX Российская конференция по радиохимии с международным участием «Радиохимия 2018»: Тез. докл. СПб., 2018. С. 273.
7. *Двоглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Шудегова О.В., Павлюкевич Е.Ю., Богданов А.И., Зверев Д.В.* // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Материаловедение и новые материалы. 2016. Т. 87, № 4. С. 81.
8. *Westphal B.R., Bateman K.J., Morgan C.D., Berg J.F., Crane P.J., Cummings D.G., Giglio J.J., Huntley M.W., Lind R.P., Sell D.A.* // Nucl. Technol. 2008. Vol. 162, N 2. P. 153.
9. *Неволин Ю.М., Путков А.Е., Кулюхин С.А., Петров В.Г., Ширяев А.А., Калмыков С.Н.* // IX Российская конференция по радиохимии с международным участием «Радиохимия 2018»: Тез. докл. СПб., 2018. С. 305.

10. *Kulyukhin S.A., Nevolin Y.M., Gorbacheva M.P., Gordeev A.V.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2017. Vol. 311, N 2. P. 1023.
11. *Kulyukhin S.A., Nevolin Y.M., Gordeev A. V.* // *Radiochemistry.* 2017. Vol. 59, N 3. P. 247.
12. *Кулюхин С.А., Неволин Ю.М., Калмыков С.Н.* // IX Российская конференция по радиохимии с международным участием «Радиохимия 2018»: Тез. докл. СПб., 2018. С. 413.
13. *Kulyukhin S.A., Nevolin Y.M., Gordeev A.V.* // *Radiochemistry.* 2019. Vol. 61, N 3. P. 312.
14. *Kulyukhin S.A., Nevolin Y.M., Gordeev A.V.* // *Radiochemistry.* 2019. Vol, 61. N 1. P. 5.
15. *Cordfunke E.H.P., Van Egmond A.B., Van Voorst G.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. Vol. 37, N 6. P. 1433.
16. *Cordfunke E.H.P., Westrum E.F.* // *Thermochim. Acta.* 1988. Vol. 124. P. 285.
17. JCPDS—Int. Centre for Diffraction Data. PDF 01-081-1215, Cs₂U₂O₇.
18. *Cordfunke E.H.P., Loopstra B.O.* // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1967. Vol. 29, N 1. P. 51–57.
19. *Fee D.C., Johnson I., Davis S.A., Shinn W.A., Staahl G.E., Johnson C.E.* ANL-76-126. USA, 1977. 36 p.
20. *Huang J., Yamawaki M., Yamaguchi K., Ono F., Yasumoto M., Sakurai H., Sugimoto J.* // *J. Alloys Compd.* 1998. Vol. 271–273. P. 625.
21. *Haynes W.M.* CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC, 2016. 97th Ed. 2652 p.

РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВОВ УРАНА В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ

© 2021 г. Е. А. Колобов, М. Ю. Кишин, Ю. А. Похитонов*

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

*e-mail: yapokhitonov@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2020, после доработки 29.12.2020, принята к публикации 12.01.2021

Изучено растворение сплавов урана с Mo, Zr, Si и другими легирующими добавками в азотной кислоте. Приведены зависимости скорости растворения от концентрации азотной кислоты и температуры. Рассчитаны температурные коэффициенты реакции и значения эффективной энергии активации процесса взаимодействия сплавов с кислотой. Для большинства образцов полученные величины соизмеримы со скоростью растворения нелегированного урана. В случае введения в металлический уран легирующих добавок Zr и Nb наблюдается снижение скорости процесса, а скорость растворения силицида урана в 5–10 раз выше, чем нелегированного урана. При растворении наблюдается образование нерастворимых осадков, выход которых достигает 8–10%. Установлена связь между составом включений, присутствующих в сплаве, и составом осадка после растворения.

Ключевые слова: растворение сплавов урана, силицид урана, состав осадков, сплавы урана с молибденем, цирконием, кремнием.

DOI: 10.31857/S003383112105004X

ВВЕДЕНИЕ

Металлический уран использовался в качестве ядерного топлива на самом раннем этапе развития атомной промышленности в реакторах для производства плутония, в исследовательских реакторах и АЭС. Но очень скоро стало очевидным, что использование урана, имеющего три аллотропические модификации, ограничено из-за склонности к формоизменению (распуханию) под воздействием облучения и при колебаниях температуры. Высокая скорость газового распухания приводит к росту давления на оболочку, что существенно ограничивает допустимый уровень выгорания топлива. Улучшение свойств металлического урана может быть достигнуто путем введения элементов, которые способствуют образованию твердых растворов или интерметаллических соединений и упрочняют металл в результате дисперсионного твердения. Элементы, входящие в состав урановых сплавов, должны обладать минимальной величиной сечения захвата нейтронов, что позволяет уменьшать загрузку в реактор обогащенного урана [1–3].

В настоящее время основным материалом топлива АЭС является таблеточное топливо из UO_2 и, казалось бы, нет оснований ожидать изменений сложившейся ситуации в ближайшие десятилетия. Тем не менее, во многих странах прорабатываются варианты использования топливных композиций с металлическим топливом в виде сплавов U–Mo, U–Zr, U–Zr–Nb и U–Pu–Zr для реакторов на быстрых нейтронах, для реакторов типа ВВЭР и для исследовательских реакторов различного типа [4–7]. Большой перспективной областью использования топливных композиций с металлическим топливом являются атомные станции малой мощности (АСММ) [8], которые являются одним из стратегических направлений развития ГК «Росатом».

На данный момент потенциальная потребность рынка малой энергетики в России оценивается приблизительно в 9–12 ГВт, и к 2030 г. и эта цифра может увеличиться еще на 21 ГВт. Большой интерес к АСММ существует и на международном рынке. Повышенный интерес к использованию сплавов урана в таких установках связан с возможностью значительно повысить содержание урана в топливной

композиции и в стремлении ограничить использование высокообогащенного урана.

Ввиду небольшого (по сравнению с оксидом) объема металлического топлива его переработка не является первостепенной задачей. Вместе с тем, по мере расширения областей использования и возрастания объемов выгружаемого облученного топлива рано или поздно встанет вопрос о его переработке. И наиболее радикальным решением проблемы будет его переработка на радиохимическом заводе с использованием существующих или модернизированных технологий. И при этом будет необходимо учитывать особенности металлических композиций. Изначальное присутствие металлов в топливе приведет к образованию повышенного количества осадков при растворении и последующих операциях, например, при упаривании растворов ВАО.

С учетом вышесказанного целью настоящей работы было определение условий растворения образцов сплавов урана и определение массы и состава образующихся осадков.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы твэлов в оболочке и сердечники из металлического урана и его сплавов были изготовлены в Харьковском физико-техническом институте. Плавку сплавов проводили в тиглях из оксида бериллия, нагреваемых печью сопротивления и размещенных в вакуумной камере со степенью разрежения 10^{-5} мм рт. ст. Температура расплава составляла 1450–1550°C, время выдержки – от 0.5 до 2 ч в зависимости от состава сплава. Разливку проводили в медные водоохлаждаемые изложницы. Отливки (цилиндры диаметром 10 мм и высотой 115–120 мм) подвергали токарной обработке, и из них выдавливали стержни диаметром 6.5 мм при 900–1000°C. Операцию проводили под разрежением 0.1 мм рт. ст. Легированные сплавы с алюминием, а также с алюминнием, хромом, ниобием и оловом подвергали закалке и отжигу. Термообработка среднелегированных сплавов с титаном, цирконием, ниобием, алюминнием заключалась в гомогенизирующем отжиге при температуре 500–900°C в течение 100 ч с последующей закалкой в воде. Сплавы урана с кремнием отжигали в γ -фазе в течение 50 ч при 800–820°C.

Опыты по изучению кинетики растворения образцов проводили в стеклянном аппарате с рубашкой (для термостатирования раствора), снабженном обратным холодильником. Перед опытом поверхность образца зачищали и протравливали 6–8 М HNO_3 . В экспериментах по определению начальных скоростей растворения количество материала, перешедшего в раствор, не превышало 80–100 мг (при навеске, взятой в опыте, 4–10 г). В этих условиях величина площади поверхности образца в течение опыта считалась постоянной. Контроль за ходом процесса осуществляли путем периодического взвешивания образцов и анализа раствора на содержание урана. При анализе образовавшихся осадков их отфильтровывали, промывали кислотой и спиртом, высушивали и взвешивали. Для определения потерь урана с осадками последние растворяли в смеси азотной и плавиковой кислот, и в растворе определяли содержание урана.

Для определения количества и состава осадков, образующихся при растворении, использовали те же образцы сплавов, что и в экспериментах по кинетике растворения. Предварительно взвешенный образец помещали в стеклянную колбу с обратным холодильником, в которую затем заливали рассчитанное количество кислоты. Масса образцов в отдельных опытах составляла от 5 до 10–30 г. Растворение, как правило, проводили при температуре кипения раствора. Полученный раствор отделяли от осадка фильтрованием через бумажный фильтр. В растворе определяли содержание урана и азотной кислоты. Осадок на фильтре промывали азотной кислотой с концентрацией, близкой к концентрации кислоты в растворе после растворения, и водой. Высушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре $90 \pm 5^\circ\text{C}$ и взвешивали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Растворение сплавов урана с молибденом. К настоящему времени наиболее полно изучено растворение сплавов урана с молибденом. Сплав урана с 9 мас% молибдена (ОМ-9) хорошо исследован и долгое время успешно использовался в твэлах Обнинской и Билибинской АЭС и в реакторе АМБ на Белоярской АЭС.

В работе использовали образцы сплава, отрезанные на токарном станке от твэла-свидетеля. С об-

разцов перед растворением удаляли оболочку твэла и слой кальция.

Данные по скорости растворения сплава урана с молибденом в зависимости от концентрации кислоты представлены на рис. 1.

Если построить зависимость скорости растворения от кислотности раствора в логарифмических координатах, то угол наклона прямой равен 2.0 ± 0.1 . Начальная скорость растворения сплава сначала достаточно резко возрастает с увеличением концентрации азотной кислоты, а при концентрации 10–12 моль/л рост замедляется, и повышение кислотности оказывает меньшее влияние.

Как уже было отмечено, процесс растворения часто усложняется вследствие образования нерастворимых соединений. В нашем случае растворение исследуемых образцов в концентрированной азотной кислоте сопровождалось образованием осадка белого цвета. При обработке сплава растворами азотной кислоты на поверхности образца образуется объемная пленка оксида молибдена, которая затрудняет доступ реагентов к растворяемому материалу.

Скорость взаимодействия сплава урана с азотной кислотой, как и следовало ожидать, возрастает с температурой опыта. Экспериментальные точки, полученные при определении начальной скорости растворения образцов в температурном интервале 60–90°C, хорошо ложатся на прямую линию, построенную в координатах $\lg W - 1/T$. Угол наклона прямой характеризует кажущуюся энергию активации (E) процесса. Расчетное значение оказалось равным 5900 ± 500 кал/моль, температурный коэффициент – 1.3.

Отметим, что в процессе растворения сплава происходит накопление солей урана и молибдена в растворе, которые также влияют на протекание процесса. Вначале с увеличением содержания в растворе уранилнитрата скорость реакции возрастает, по-видимому, за счет каталитического воздействия уранил-иона на процесс. Максимальное значение скорости растворения приходится на область концентраций урана 0.6–0.8 моль/л. Дальнейшее увеличение концентрации урана в растворе приводит к снижению растворимости молибдена и, вероятно, к образованию на поверхности образца пленки пло-

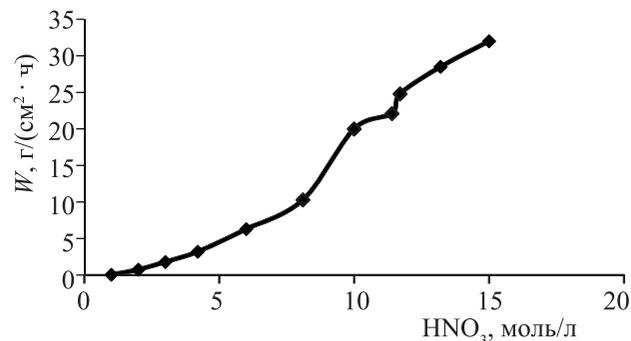


Рис. 1. Зависимость скорости растворения W уран-молибденового сплава при 90°C от концентрации азотной кислоты.

хо растворимой молибденовой кислоты, которая затрудняет доступ реагента к образцу.

Было изучено влияние концентрации нитрат-ионов на процесс растворения. Скорость растворения уран-молибденового сплава в азотной кислоте составила 2.1–2.2 г/(см²·ч) ($[\text{HNO}_3] = 4.2$ моль/л) и не зависела от концентрации NaNO_3 в интервале от 0.25 до 1 моль/л.

Снижение концентрации свободной азотной кислоты и накопление продуктов реакции в процессе растворения приводят к образованию твердой фазы в уран-молибденовом растворе. Данные химического анализа выпавших осадков показали, что содержание в них урана и молибдена составляет 41.0 и 31.7% соответственно, что соответствует формуле $(\text{UO}_2)_2\text{Mo}_6\text{O}_{21}$.

Данные о влиянии концентрации HNO_3 и температуры на растворимость $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ представлены в работах [9–11]. Максимальная растворимость $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается при концентрации HNO_3 4–6 моль/л, а с увеличением температуры от 20 до 100°C растворимость падает. Также было показано, что в ~1.5 моль/л HNO_3 при 25°C растворимость $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в диапазоне от 0 до 0.95 моль/л U практически не зависит от его концентрации. С ростом концентрации HNO_3 до 3 моль/л растворимость $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ увеличивается, и при концентрации HNO_3 3–5 моль/л растворимость выходит на плато или проходит через максимум в зависимости от концентрации урана.

Необходимо отметить, что в случае растворения облученного топлива именно присутствие молибдена и циркония является важнейшим фактором образования осадков на всех стадиях переработки

отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Процесс образования осадков молибдата циркония зависит от множества факторов (например, от состава раствора, концентрации кислоты и т.д.) [12–14].

Поведение Mo и Zr в высококонцентрированных растворах уранилнитрата в зависимости от состава раствора, температуры и времени его выдержки приведено в работе [15]. Анализ имеющихся данных указывает на то, что процесс осадкообразования является многоступенчатым полимеризационным процессом, и изменение форм Mo в растворе протекает при любой температуре, но с разными скоростями. Отсутствие образования осадка может быть вызвано именно задержкой его образования, но процесс может возобновиться, что и приводит к вторичному осадкообразованию [14, 15]. При стоянии растворов происходят процессы дальнейшего осадкообразования. Данные по образованию вторичных осадков и их состав при растворении облученного оксидного топлива приведены в работе [16].

Растворение образцов сплавов урана с цирконием и некоторыми другими легирующими добавками. Как уже было отмечено, среди перспективных топливных материалов прорабатываются варианты использования металлического топлива в виде сплавов U–Zr, U–Zr–Nb и U–Pu–Zr для реакторов типа LWR, реакторов на быстрых нейтронах и ядерно-энергетических установок малой мощности. Поэтому помимо сплавов урана с молибденом мы изучили растворение сплавов с Zr и некоторыми другими легирующими добавками в азотной кислоте. Для сравнительного анализа влияния легирующих добавок на скорость растворения сплавов были получены температурные зависимости скорости растворения в 6 моль/л HNO₃. Экспериментальные данные представлены в табл. 1.

Как видно из полученных данных, введение в уран легирующих добавок приводит к значительному снижению начальной скорости растворения. При этом четкой корреляции между содержанием легирующих добавок и скоростью растворения сплавов не выявлено.

По температурной зависимости скорости растворения были рассчитаны значения температурного коэффициента и энергии активации. Полученные величины составили $K = 1.9–4.5$ и

$E = 60–140$ кДж/моль. Здесь также не выявлено однозначной связи K и E с составом сплава.

Помимо рассмотренных выше сплавов урана с Mo (Zr) были проведены серии эксперименты по изучению зависимостей скорости растворения и осадкообразования для композиций с Si. Для образцов силицида урана с различным содержанием Si были определены начальные скорости растворения в азотной кислоте (4–12 моль/л) и в интервале температур 40–90°C. Результаты представлены в табл. 2. Отличительной особенностью сплавов с Si является увеличение скорости растворения по сравнению с металлическим ураном. В разных сериях экспериментов разница составила 4–8 раз. Между собой образцы различались не столь сильно: в 6 M HNO₃ скорости отличались примерно в 2 раза. Но, как и в случае растворения сплавов с Zr, не выявлено четкой корреляции между содержанием Si и изменением скорости растворения.

Рассчитанные величины энергии активации (E) находятся в пределах 30–80 кДж/моль, температурный коэффициент $K = 2.0–1.4$.

Для всех образцов реакция растворения в азотной кислоте, по крайней мере в начальный период, протекает в кинетической области. По мере растворения происходит образование пленки на поверхности, и при этом увеличивается роль диффузионных процессов.

В отличие от нелегированного урана растворение сопровождалось образованием рыхлых отслаиваемых осадков на поверхности. В ряде случаев образец сохранял свою первоначальную форму вплоть до окончания растворения.

В заключении данного раздела отметим, что температурная зависимость скорости растворения сплавов урана наиболее сильно выражена для образцов с оксидом бериллия и в случае небольших добавок Mo, Sn, Zr, Nb, для которых значения температурного коэффициента составляют 3.1 и 5.0 соответственно.

Большое разнообразие исследованных композиций и отсутствие образцов, содержащих только одну добавку, но в разных количествах, не позволяет сделать определенных выводов о влиянии того или иного элемента на скорость процесса.

Другая трудность при объяснении полученных результатов заключается в двояком влиянии при-

Таблица 1. Влияние температуры на начальную скорость растворения W урана и его сплавов с цирконием в 6 М HNO_3

Содержание легирующей добавки в уране, мас%	Температура, °С	W , г/(м ² ·ч)	Энергия активации, кДж/моль	Температурный коэффициент, K
Нелегированный уран	20	8.3 ± 0.7	63 ± 12	2.0
	70	610 ± 60		
	80	1220 ± 80		
	90	1790 ± 60		
Zr 1.0	20	9.6 ± 0.9	56 ± 10	1.9
	70	430 ± 70		
	80	840 ± 120		
	90	1130 ± 90		
Zr 2.6	70	120 ± 40	76 ± 20	2.0
	80	250 ± 80		
	90	520 ± 80		
Zr 2.5, Nb 1.55	70	72 ± 23	142 ± 19	4.4
	80	320 ± 160		
	90	1120 ± 310		
Zr 1.9, Nb 2.03, Al 1.0	70	42 ± 4	124 ± 60	2.7
	60	110 ± 12		
	70	460 ± 50		
Zr 2.0, Nb 2.0, Al 0.5	50	250 ± 20	120 ± 30	4.5
	70	1140 ± 210		
	80	1390 ± 30		
Zr 5.0, Al 0.5	20	1.7 ± 0.7	80 ± 20	2.8
	70	310 ± 20		
	80	770 ± 70		
Zr 5.0, Nb 1.5, Sn 0.5	20	28.4 ± 5.5	63 ± 20	2.3
	70	390 ± 20		
	80	1120 ± 40		
	90	2000 ± 240		

сутствия даже одного элемента. С одной стороны, примесные атомы влияют на энергию кристаллической решетки самого урана, что, вероятно, приводит к увеличению скорости растворения. В то же время легирующие элементы могут влиять на состав поверхностного оксидного слоя и тем самым приводить к пассивации поверхности образца.

Необходимо отметить, что в ряде случаев легирующие добавки способны образовывать с ураном и химические соединения, скорость растворения которых может сильно отличаться. Гомогенный сплав обладает одинаковыми свойствами по всем направлениям, но все это относится к макросвойствам. Химическая или электрохимическая реакция представляет собой результат взаимодействия атомов, ионов или молекул на микроуровне.

Практически всегда парциальные электрохимические свойства компонентов сплава различаются, поэтому постоянно существует термодинамическая вероятность селективного растворения составляющих сплава. И переход к реальным системам принципиально не меняет смысл этого вывода. Картина растворения во многом усложняется вследствие образования нерастворимых соединений уже в начальный момент реакции с кислотой. Вопросы неравномерного распределения примесей в самом сплаве (легирующих добавок в уране) будут рассмотрены нами ниже при обсуждении состава образующихся осадков.

В заключении данного раздела приведем результаты экспериментов по растворению сплавов в азотной кислоте с добавлением плавиковой. В ли-

Таблица 2. Влияние концентрации кислоты и температуры на начальную скорость растворения W сплавов урана с кремнием

Содержание легирующей добавки в уране, мас%	Условия растворения		W , г/(м ² ·ч)	Энергия активации, кДж/моль
	концентрация кислоты, моль/л	температура, °С		
Нелегированный уран	6.0	20	8.3 ± 0.7	63 ± 12
	6.0	70	610 ± 60	
	6.0	80	1220 ± 80	
	6.0	90	1790 ± 60	
	7.9	70	1330 ± 70	
	12.2	70	4450 ± 70	
Si 2.7	4.0	50	1340 ± 100	54 ± 8
	4.0	70	3200 ± 300	
	6.0	50	1700 ± 900	
	6.0	70	6500 ± 200	
	8.0	50	6300 ± 1400	
	10.0	70	22800 ± 8400	
Si 3.2	4.0	70	3000 ± 600	43 ± 5
	6.0	40	960 ± 240	
	6.0	50	2100 ± 400	
	6.0	80	8500 ± 800	
	6.0	90	11300 ± 200	
	8.0	50	9600 ± 2500	
	8.0	70	10100 ± 3000	
	10.0	70	12600 ± 1200	
	12.1	70	19200 ± 3000	
	Si 3.8	6.0	50	
6.0		70	5100 ± 700	
6.0		80	8200 ± 700	
8.0		70	7100 ± 700	
12.2		70	13200 ± 2400	
Si 3.7, Al 1.2	4.0	70	460 ± 70	40 ± 12
	6.0	60	2800 ± 1800	
	6.0	70	4500 ± 2100	
	6.0	80	5600 ± 3200	
	8.0	70	7800 ± 340	
	10.0	70	11040 ± 660	
Si 3.8, Al 1.2, Al 0.1, Nb 0.18	6.0	50	320 ± 70	84 ± 50
	6.0	70	3000 ± 1800	
	6.0	80	5400 ± 3000	
	8.0	70	6000 ± 2400	
	10.0	70	10800 ± 2400	

Таблица 3. Скорость растворения образцов сплавов урана в азотной кислоте с добавкой плавиковой (температура 70 °С)

Содержание легирующей добавки в уране, мас%	Начальная скорость растворения образцов, мг/(см ² · мин), при концентрации кислоты, моль/л		
	6.0 HNO ₃	6.0 HNO ₃ + 0.05 HF	6.0 HNO ₃ + 0.1 HF
Al 0.1, Cr 0.15	0.3	5.5	11.5
Al 0.1, Cr 0.015, Sn 0.5, Ge 0.35	4.8	6.0	7.5
Al 0.07, Mo 0.1, Nb 0.08, Sn 0.07, Zr 0.05	0.2	3.6	10.4
Si 3.8	9.2	8.0	6.5
Si 3.7, Al 1.1	9.8	6.7	5.1
Zr 2.6	0.7	2.8	5.1
Zr 1.9, Nb 2.3, Al 1.0	0.4	1.4	2.7
Ti 5.0	0.2	4.9	7.0

температуре известны примеры использования добавок плавиковой кислоты (или солей) для растворения цирконийсодержащих материалов. Так, например, в случае селективного удаления циркониевых оболочек перспективным считается метод растворения в смеси фторида и нитрата аммония (Zirflex-процесс). Для растворения образцов сплавов с Zr, Nb и Si нами были использованы растворы азотной кислоты с добавкой плавиковой в количествах 0.05–0.1 моль/л.

Данные по скорости растворения сплавов при 70°С приведены в табл. 3. Добавление плавиковой кислоты привело к увеличению скорости растворения цирконий-ниобиевых сплавов в 10–50 раз. Некоторые образцы растворялись без образования осадков, но добиться полного растворения всех исследованных образцов не удалось.

Действие фтористоводородной кислоты связано с разрушением поверхностного кислотостойкого оксидного слоя, растворение которого сопровождается образованием фторидных комплексов Zr, Nb и отчасти U.

Почти во всех случаях растворения сплавов урана мы сталкиваемся с образованием нерастворимых остатков. Данные по их составу этих остатков и их количеству приведены в следующем разделе.

Количество и состав нерастворимых осадков при растворении сплавов. Наряду со скоростью растворения важной характеристикой процесса вскрытия облученного топлива и его подготовки к последующей переработке является количество осадков и их состав (в том числе содержание в них делящихся материалов). Целью следующих экспериментов явилось определение количества и состава

осадков, полученных после растворения сплавов урана в азотнокислых растворах.

Как и следовало ожидать, выход осадков при растворении сплавов определяется количеством и составом легирующих добавок. Если при растворении оксидных топливных композиций (или металлического урана) образование осадков определяется выгоранием (ростом концентрации продуктов деления), то в нашем случае осадкообразующие элементы присутствуют изначально в топливе и появляется возможность для их образования в необлученных образцах. Результаты анализа осадков после растворения сплавов представлены в табл. 4.

Помимо массы нерастворимых осадков, в ряде экспериментов был проанализирован и их состав. Как и следовало ожидать, основу составляют многовалентные металлы, способные вступать в реакцию с кислородом и образовывать труднорастворимые соединения.

Выход осадков в зависимости от состава сердечника и условий растворения, меняется в пределах 0.02–8.2% от массы растворенных образцов. Во всех осадках содержится большое количество циркония. В случае добавок в состав сплава ниобия и олова эти элементы были также найдены в составе осадков. Суммарные потери урана не превышали 0.2%.

Результаты анализа растворов после растворения композиций уран–кремний свидетельствуют о том, что в раствор переходит лишь незначительная доля кремния и основная часть (более 99.9%) остается в осадке, представляющем собой оксид. Результаты анализа осадков после растворения сплавов с кремнием представлены в табл. 5.

Таблица 4. Данные по выходу и составу осадков после растворения сплавов с цирконием и другими легирующими присадками в 9 моль/л HNO₃

Характеристика образца	Условия растворения		Осадок после растворения		
	навеска, г	время полного растворения, ч	% от массы образца	потеря урана с осадком, %	состав осадка, мас%
Al 0.1, Cr 0.15	10.7	~30	0.24	0.015	
Al 0.1, Cr 0.015, Sn 0.5, Ge 0.35	9.57 65.8	2–3	0.16	0.005	Al 0.25, Si 16.6, SnO ₂ 2.8, Cr 2.6, Mo 4.7
Al 0.07, Mo 0.1, Nb 0.08, Sn 0.07, Zr 0.05	16.1 57.6	13	0.24 0.4	0.02 0.003	Nb 18, Al 1.4, Cr 8.4, Nb 36, Zr 1.0, Sn 2.2, Mo 0.05
Zr 2.6	4.2	~15	0.21		Zr 30
Zr 2.5, Nb 1.55	9.34	6–8	4.3		
Zr 1.9, Nb 2.3, Al 1.0	3.2	~26	8.2		
Ti 5.0	4.05 ^a	9–10	5.9	0.17	
Zr 2.0, Nb 2.0, Al 0.5	3.48*	59.7% за 24 ч	3.9	0.02	
Zr 1.0	32.4	88% за 4 ч	3.7		
Zr 5.0, Al 0.5	6.16	8–9	0.7		Zr 30.0, Cr 4.5, Si 3.2
	19.8	25–30	2.2		
Zr 5.0, Nb 1.5, Al 0.5, Sn 0.5	7.8		5.0		

* Растворение проводили в 6.0 моль/л HNO₃.

Таблица 5. Данные по выходу и составу осадков после растворения сплавов с кремнием в 9 М HNO₃

Характеристика образца	Масса образца, г	Осадок после растворения		
		% от массы образца	потери урана с осадком, %	состав осадка, мас%
Si 3.7	13.9	9.7	0.07	Si 29.0
	28.2	9.7	0.08	
Si 3.7, Al 1.2	22.0	9.4	0.02	Si 39.0
	41.0	11.8	0.76	
Si 3.8, Al 1.2, Nb 0.8	25.0	9.9	0.02	Si 2.5, Nb 1.3
	39.8	6.6	0.13	
Si 3.2	20.7	6.7		Si 34, Zr 1.4
Si 4.0	20.05	8.6		Si 25.0
Si 3.8	23.0	9.7	0.08	

В общем виде процесс перехода Si в раствор определяется протеканием двух сопряженных реакций. Сначала происходит окисление Si, присутствующего в сплаве, с образованием соединений вида SiO₂·nH₂O, затем следует химическая реакция растворения, включающая стадию расщепления связей Si–O–Si с образованием кремниевой кислоты. По результатам анализов растворов уранилнитрата (80–250 г/л), полученных после растворения сплавов с Si в азотной кислоте, содержание Si в них было от 10 до 120 мг/л.

Один из вопросов, появившихся в ходе данной работы, заключался следующем: не может ли образова-

ние осадков при растворении быть как-то связано с особенностями структуры исходного материала?

Неоднородность распределения включений легирующих добавок в сплавы урана было отмечено в работе [17]. Авторы изучали распределения легирующих элементов (Zr и Nb) и углерода в материале топливного уранового сердечника. В качестве исследуемых материалов для литья использовали уран корректированного состава и два его сплава: U + 2.5 мас% Zr + 1.6 мас% Nb и U + 2.7 мас% Nb, по составу довольно схожему с одним из образцом, использованным в нашей работе.

В процессе получения слитков не происходит равномерного распределения углерода и легирующих примесей. Характерной особенностью этих материалов являлось то, что углерод в них находился в различных соединениях. Авторы полагают, что в нелегированном уране углерод присутствовал в виде карбида урана, а в сплаве с легирующими добавками – в виде карбидов ниобия циркония соответственно, что обусловлено различным средством элементов к углероду [17].

Металлографические исследования структуры урана скорректированного состава в исходном состоянии показали, что большинство включений, присутствующих в матрице, представляли собой карбиды урана. На образцах, прошедших центробежное литье, наблюдалось повышенное содержание карбидов урана в области центрального отверстия. Их частицы были близки по форме и размерам к аналогичным частицам в исходном материале. Концентрация Zr в области центрального отверстия после выдержки при центробежном литье составила 0.4, 5.3, 8.8 и 10.8 мас%. Таким образом, авторы делают заключение, что в процессе центробежного литья металлического урана наряду с процессом легирования урана цирконием происходит распад карбидов урана и образование карбидов циркония. Практически весь углерод в результате центробежного литья сплавов скапливается в области центрального отверстия в сплаве U + 2.5 мас% Zr + 1.6 мас% Nb в виде карбида циркония, а в сплаве U + 2.7 мас% Nb – в виде карбида ниобия [17].

Результаты проведенного нами металлографического исследования структуры сплава урана U + 4.9 мас% Zr + 1.5 мас% Nb + 0.2 мас% C + 0.03 мас% Fe + 0.01 мас% Ni + 0.01 мас% Al + 0.06 мас% Si + 0.5 мас% Sn представлены на рис. 2.

При проведении исследования структуры сплава было выявлено наличие участков с включениями и проведен анализ их состава. Фотографии дефектов (включений) на поверхности шлифа сплава представлены на рис. 3 и 4.

Таким образом, было показано существование макронеоднородностей в образцах сплавов урана.

В составе включений был обнаружен избыток элементов, привнесенных при изготовлении сердечника, а также кислород и небольшие количества



Рис. 2. Микроструктура сплава урана с 4.9 мас% Zr и 1.5 мас% Nb (увеличение 1000, вторичные электроны).

кремния. Картина распределения химических элементов в дефектном участке представлена в табл. 6.

Проанализированный образец был подвергнут растворению, и полученный осадок, выход которого составил около 5 мас%, был проанализирован (табл. 6). Потери урана с осадком были на уровне 0.8–1% от его содержания в исходном образце. Основными элементами, входящими в состав осадка, оказались Zr, U, O и Al. Полученный результат позволяет предположить, что нерастворимый осадок является не смесью гидратированных оксидов, а сложным химическим соединением, и его состав определяется составом включений, которые изначально присутствуют в сплаве, что и было обнаружено при исследовании исходного образца.

Таким образом, полученные данные (табл. 6) указывают на корреляцию химического состава включений с составом осадков, образующихся при растворении сердечника сплава в азотной кислоте.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием зависимостей начальных скоростей растворения от температуры, были рассчитаны температурные коэффициенты реакции и значения эффективной энергии активации взаимодействия сплавов урана с азотной кислотой. Полученные результаты не позволили установить четкую корреляцию между содержанием легирующих элементов в сплавах и изменением скорости их растворения.

Для большинства образцов полученные величины соизмеримы со скоростью растворения нелегированного урана. При введении в металлический уран легирующих добавок циркония и ниобия скорость процесса снижается. Скорость растворения

Таблица 6. Результаты анализа макросостава исходного образца, состава дефектных включений в сплаве и состава осадков, полученных после растворения

Номер образца	Содержание урана и легирующих добавок в сплаве			Примечания
	уран	цирконий	ниобий	
1	95.46	2.91	1.63	Состав сплава по паспорту: Zr 4.9, Nb 1.5, C 0.20, Fe 0.03, Ni 0.01, Al 0.05; Si, 0.06, Sn 0.5 (уран – остальное). Содержание других элементов было на пределе определения (кислород, олово, кремний, железо, медь).
2	95.42	3.06	1.52	
3	96.07	2.67	1.27	
4	95.49	2.94	1.58	
5	95.60	2.81	1.49	
Среднее	95.60	2.88	1.50	
Результаты анализа обнаруженных включений				
1	2.66	49.51		Sn 36.17, O 11.66
2		83.40	0.60	O 16.0
3		88.02	0.62	O 11.36
4	5.15	40.80	3.69	Sn 27.95, O 19, Cu 1.05
5	5.27	73.28	3.02	Sn 0.42, O 11.47, Si 0.29, Fe 0.36, Cu 0.34
6	14.58	40.75	0.55	Sn 28.55, O 14.2, Si 1.05
7	2.62	48.58		Sn 36.06, O 12.74
Состав осадка после растворения сплава				
1	10.96	70.95		O 15.68, Si 0.35
2	2.47	68.85		O 15.3, Si 1.38
3	36.26	49.80		O 13.8
4	10.44	71.24		O 13.8
5	31.36	58.20		O 6.9

**Рис. 3.** Микроструктура сплава урана с цирконием с дефектным участком – (а) увеличение 200, вторичные электроны и микроструктура дефекта, (б) увеличение 1000, поглощенные электроны. Темные участки – фаза основного состава, светлые – фаза, обогащенная цирконием, оловом и другими элементами.**Рис. 4.** Микроструктура сплава урана с цирконием с дефектным участком – (а) увеличение 200, вторичные электроны и микроструктура дефекта, (б) увеличение 1000, поглощенные электроны. Темные участки – фаза основного состава, светлые – фаза, обогащенная цирконием, оловом и другими элементами.

силицида урана в 6 моль/л азотной кислоте примерно в 5–10 раз выше, чем нелегированного урана.

При растворении почти всех изученных образцов происходит образование нерастворимых осадков, выход которых достигает 8–10%, что приводит к трудностям, связанным с осветлением технологических растворов перед экстракцией и увеличением потерь урана. Потери урана могут определяться не только адсорбцией на шламе, но и возможным образованием сложных химических соединений, возникающих в топливе и выпадающих в осадок при растворении.

Было установлено, что причиной, способствующей образованию нерастворимых осадков, является недостаточная гомогенность исходного сплава и наличие включений, обогащенных элементами из состава легирующих добавок.

Отмеченные трудности не могут явиться принципиальным препятствием для осуществления технологических процессов переработки топлива на основе сплавов металлического урана. Для детального изучения влияния неоднородности распределения легирующих добавок на состав осадков необходимо проведение комплекса исследований, охватывающих вопросы взаимосвязи фазового состава топлива, скорости его растворения и осадкообразования.

Такие работы необходимо провести и на облученных образцах сплавов. Эти исследования позволят выбрать регламент переработки облученного топлива и брака производства.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ

К статье в качестве дополнительных материалов прилагаются: таблицы значений начальных скоростей растворения (W , г/(см²·ч)) уран-молибденового сплава в азотной кислоте, данные по влиянию нитрата натрия на скорость растворения уран-молибденового сплава; а также представлен рисунок, иллюстрирующий влияние температуры на начальную скорость растворения урана и его сплавов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сокурский Ю.Н., Стерлин Я.М., Федорченко В.А. Уран и его сплавы. М.: Атомиздат, 1976.
2. Решетников Ф.Г. Разработка технологии получения металлического урана и сплавов на его основе // ВНИИИМ – 50 лет. М., 1995. Т. 1. С. 113–123.
3. Солонин М.И., Ватулин А.В., Стецкий Ю.А. Разработка твэлов и ТВС нового поколения для исследовательских реакторов // Сб. докл. XII ежегодной конф. Ядерного общества России «Исследовательские реакторы: наука и высокие технологии». 25–29 июня 2001 г. Т. 2, Ч. 2. С. 176–186.
4. Жирнов А.Д., Сироткин А.П., Брюнин С.В., Пушкарёв С.В., Рунин В.И. // Атом. энергия. 1973. Т. 34, № 6. С. 479–481.
5. Сироткин А.П. // Атом. техника за рубежом. 1984. № 3. С. 3–13.
6. Kim Sang-Ji, Kim Young-Jin, Kim Young-H, Park Chang-Kue. // J. Nucl. Sci. Technol. 1999. Vol. 36, N 5. P. 459–469.
7. Красноуцкий В.С., Татаринов В.Р. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1999. Вып. 1–2 (73–74). С. 87–94.
8. Возвращение реакторов малой мощности // Атом. техника за рубежом. 2003. № 3. С. 25–28.
9. Ferris L.M. // J. Chem. Eng. Data. 1961. Vol. 6. P. 600–603.
10. Меерсон Г.А., Михайлова В.Г. // ЖНХ. 1967. Т. 12. С. 1615–1618.
11. Doucet F.J., Goddard D.T., Taylor C.M. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. Vol. 4. P. 3491–3499.
12. Ахматов А.А., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С. и др. // Радиохимия. 2003. Т. 45, № 6. С. 523–531.
13. Magnaldo A., Masson M., Champion R. // Chem. Eng. Sci. 2007. Vol. 62. P. 766–774.
14. Масленников А.Г. Автореф. дис. ... д.х.н. М., 2008.
15. Хонина И.В., Лумпов А.А., Шадрин А.Ю., Зильберман Б.Я., Кравченко Н.Г. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 2. С. 151–154.
16. Бураков Б.Е., Похитонов Ю.А., Рязанцев В.И., Савин Р.А., Сапрыкина В. Ф., Рэнс П.Д. // Радиохимия. 2010. Т. 53, № 3. С. 342–345.
17. Белаш Н.Н., Татаринов В.Р., Рагулина Н.И., Семенов Н.А., Данилова О.В. // Вопр. атом. науки и техники. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2002. № 3 (81). С. 88–93.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ ЦИРКОНИЕВЫХ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ

© 2021 г. В. А. Давыдов, Ю. А. Похитонов*

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

Поступила в редакцию 06.03.2020, после доработки 06.03.2020, принята к публикации 06.04.2020

Изучено электрохимическое растворение (деструкция) циркония и сплава циркония (оболочек твэлов) в азотнокислых растворах. Определены зависимости скорости растворения от концентрации азотной кислоты, температуры и состава электролита. Максимальная скорость растворения образцов наблюдается в разбавленной азотной кислоте при повышенных температурах. Проанализированы поверхностная оксидная пленка на образцах и осадки, образующиеся во время растворения. Предложено использовать продукты деструкции циркониевых оболочек твэлов для синтеза матричных материалов и иммобилизации продуктов деления, образующихся в отработанном топливе АЭС.

Ключевые слова: оболочки твэлов, цирконий, циркониевая керамика, электрохимическое растворение.

DOI: 10.31857/S0033831121050051

ВВЕДЕНИЕ

Одним из видов отходов, образующихся при переработке облученного топлива АЭС, являются оболочки твэлов, которые остаются в аппарате после растворения топлива. Наиболее распространенным способом изоляции оболочек твэлов отработанного топлива является их цементирование и захоронение в металлических контейнерах [1, 2]. Вместе с оболочками на захоронение поступают и нерастворимые остатки в количестве 0.1–0.5% от массы топлива.

Вследствие высокой стоимости материала оболочек (цирконий) неоднократно появлялись предложения по его возврату для повторного использования. Так, например, для рецикла циркония предлагалось использовать иодирование [3]. На первом этапе цирконий реагирует с элементарным иодом при 300–500°C с образованием летучего ZrI_4 , который затем разлагается при температуре выше 1100°C.

Однако высокая удельная активность оболочек и химическая устойчивость циркония не позволяют предложить процесс переработки, который стал бы

экономически оправданным. Использование таких реагентов, как плавиковая кислота, едва ли возможно в промышленном масштабе вследствие трудностей при выборе материалов оборудования на узле растворения и при переработке образующихся отходов. Вместе с тем, извлечение и использование «оболочечного циркония» позволит значительно сократить объем отходов высокоактивных отходов, нуждающихся в глубинном геологическом захоронении.

В настоящей работе исследовано электрохимическое растворение (разрушение) оболочек твэлов в азотнокислых растворах. Успешное решение поставленной задачи дает возможность в будущем использовать цирконий, выделенный из оболочек, на стадии отверждения высокоактивных отходов путем иммобилизации в матрицу на основе диоксида циркония или других соединений, отличающихся высокой химической устойчивостью [4, 5]. В этом случае не требуется очистка циркония от радионуклидов, поскольку все операции проводятся одновременно с утилизацией других отходов. Отметим, что при такой постановке задачи отпадает и необходимость в специальных хранилищах для оболочек и узла их цементирования.

Таблица 1. Результаты электрохимического растворения образцов металлического циркония в азотной кислоте

Условия эксперимента					Убыль массы образца ΔP , мг	Масса осадка P_o , мг	Скорость разрушения образца K , мг/(см ² ·ч)
Концентрация кислоты, моль/л	T , °С	Перемешивание	U , В, min/max	I , мА			
8.3	21 ± 2	–	180/180	200–60	181	274	11.3
8.0	54 ± 5	–	178/180	350–70	313	355	19.6
	51 ± 2	+		50–14	2.7	11.4	0.17
	88 ± 3	–	175/180	250–50	613	795	38.3
3.0	20 ± 1	+		70–20	131	64	8.2
	56 ± 4	–	177/180	600–260	892	1113	55.6
	49 ± 2	+		200–87	324	302	20.3
	70 ± 2	–	178/180	600–200	498	603	31.2
	86 ± 2	–	175/180	450–200	768	617	48
1.1	86 ± 2	+		250–125	349	666	21.8
	22 ± 3	–	180/180	70–40	118	84	7.4
	25 ± 4	+		50–20	108	68	6.8
	56 ± 4	–	177/180	500–260	680	806	42.5
	50 ± 2	+		200–100	324	317	20.3
	70 ± 3	–	173/180	155–75	792	920	49.5
	91 ± 2	–	173/179	250–75	1047	1280	65.4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В состав установки для исследования электрохимического растворения циркония и оболочек входили следующие узлы: стабилизированный источник электропитания, термостат, система барботажа, электрохимические ячейки, магнитная мешалка и контрольно-измерительные приборы. Площадь поверхности образцов металлического циркония (анодов) составляла 4 см², объем раствора в ячейке – 40 мл. Нерабочие поверхности анодов (по границе раздела водный раствор/воздух) покрывали защитным перхлорвиниловым лаком.

Уже на первом этапе исследований возникли проблемы, связанные с воспроизводимостью результатов в параллельных опытах. Поэтому все образцы перед началом работы проходили одинаковую обработку (шлифование и оксидирование в растворе K₂Cr₂O₇).

В первых сериях экспериментов использовали плоские электроды из циркония. Было установлено, что разрушения при низких напряжениях (5–25 В) не происходит. Причина отрицательного результа-

та заключается в наличии плотной оксидной пленки на поверхности образцов, которая препятствует прохождению тока при низких значениях потенциала. Результаты анализа показали, что после пассивации образцов толщина оксидной пленки плоских электродов составляет от 200 ± 10 до 800 ± 200 нм.

При увеличении напряжения до 180 В скорость разрушения (K) в растворах азотной кислоты (1–8 моль/л) становится существенной, и абсолютные значения достигли величины 70 мг/(см²·ч). Полученные результаты представлены в табл. 1.

Концентрация кислоты мало влияет на скорость процесса при 20°С. При повышенной температуре процесс замедляется с ростом концентрации кислоты, что можно объяснить образованием более плотных оксидных пленок на поверхности циркония.

В табл. 1 приведены результаты параллельных экспериментов (с перемешиванием раствора и без перемешивания). Обращает на себя внимание большой разброс полученных данных, что, по нашему мнению, обусловлено несколькими причинами. Во-первых, не удается обеспечить одинаковые начальные условия, несмотря на предварительное ок-

Таблица 2. Результаты анализа состава окисной пленки на поверхности циркониевых электродов и состав шлама, образующегося при растворении

Концентрация кислоты, моль/л	T, °C	Состав окисной пленки, %			Состав шлама, %		
		ZrO ₂ тетрагональный	ZrO ₂ моноклинный	Zr мет.	ZrO ₂ тетрагональный	ZrO ₂ моноклинный	Zr мет.
1	20	15	30	55	90	–	10
3	20				80	–	20
3	90	30	70	–	–	–	–
8	90	30	70	–	80	20	–

сидирование. Другой причиной может быть изменение сопротивления раствора в приповерхностном слое вследствие разложения кислоты и изменения объема раствора в ячейке за счет испарения.

С помощью рентгенофазового анализа был определен состав окисной пленки, образующейся на поверхности образцов, после электрохимического растворения при разной кислотности. Одновременно был проведен анализ шлама, полученного после растворения образцов в азотной кислоте. Результаты представлены в табл. 2.

В следующей серии экспериментов в качестве электролитов были использованы растворы азотной кислоты и нитрата кальция (табл. 3). Максимальные скорости разрушения были достигнуты в случае использования в качестве электролита раствора 1 моль/л нитрата кальция в 1 моль/л HNO₃. При увеличении концентрации азотной кислоты до 8 моль/л скорость разрушения значительно ниже, чем в 1 моль/л HNO₃, и мало зависит от температуры.

Причина увеличения скорости разрушения циркония, вероятно, связана с образованием цирконата кальция, который по своим свойствам отличается от оксида циркония (плотности ZrO₂ и CaZrO₃ 5.73 и 4.78 г/см³ соответственно.) Происходит своего рода «разрыхление» поверхностного оксидного слоя, что и приводит к росту скорости растворения образца. В присутствии в растворе кальция на рентгенограммах отмечено появление линий, относящихся к кубическим формам диоксида циркония, цирконату кальция, а также CaO, Ca(OH)₂ и CaCO₃. Максимальный выход кубического диоксида циркония наблюдался в растворе Ca(NO₃)₂ без HNO₃.

Образование кубической модификации оксида циркония при описанных условиях является неожиданным, и с большими оговорками можно только

высказать предположение, что это связано с электрохимическим процессом, протекающим на поверхности. При увеличении концентрации кислоты до 8 моль/л фазы цирконата не образуется, и полученные результаты не отличаются от данных, полученных для азотной кислоты без нитрата кальция.

Необходимо отметить, что во многих экспериментах не удавалось поддерживать постоянными параметры по току и напряжению и наблюдался значительный разброс полученных данных для параллельных опытов. Нарушение хода процесса обусловлено особенностями электрохимического растворения циркония. Строго говоря, рассматриваемый процесс следует называть электрохимической деструкцией (разрушением), а не растворением.

Высокая химическая устойчивость металлического циркония обусловлена образованием на поверхности оксидной пленки. Попытки удалить защитный оксидный слой не дают заметного эффекта именно вследствие высокой активности металла, приводящей к образованию новых оксидных слоев, поэтому оценить вклад собственно электрохимического процесса растворения достаточно трудно.

Определенная информация может быть получена, если рассчитать скорость растворения по убыли массы образца в единицу времени, отнесенной к величине тока, т.е. оценить выход по току (M_i) для различных условий эксперимента. Полученные значения выхода по току для плоских электродов приведены в табл. 3.

Следует подчеркнуть, что в данном случае величина выхода по току достаточно формальная, но, тем не менее, она позволяет оценить необходимые параметры и производительность при проектировании оборудования.

С учетом полученных результатов механизм электрохимического растворения (разрушения)

Таблица 3. Результаты электрохимического растворения образцов металлического циркония в азотной кислоте

Состав электролита, моль/л		$T, ^\circ\text{C}$	Переме- шивание	Напряже- ние $U, \text{В}$, min/max	Убыль массы, $\Delta P, \text{мг}$	Концентра- ция $Zr, \text{г/л}$	Выход по току $M_p, \text{г/(А}\cdot\text{ч)}$
$[\text{HNO}_3]$	$[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$						
1.1		56 ± 4	–	177/180	680	0.5	0.65
		50 ± 2	+		324	0.2	0.70
3.1		56 ± 4	–	175/180	892	0.7	0.73
		49 ± 2	+		324	0.3	0.75
8.0		54 ± 5	–	178/180	313	0.3	0.66
		51 ± 2	+		2.7	0.05	0.04
1.0	1.0	50 ± 2	–	140/142	237	0.1	0.35
		50 ± 2	+		207	0.1	0.90
1.0	1.0	83 ± 7	–	136/141	775	0.8	0.72
		81 ± 9	+		534	0.5	0.61
8.0	1.0	55 ± 9	–	140/145	468	0.2	0.93
		65 ± 16	+		1390	0.4	0.54
8.0	1.0	88 ± 3	–	140/143	566	0.1	0.88
		88 ± 3	+		407	0.2	0.70

циркония в азотной кислоте можно представить в следующем виде.

Пробой окисной пленки приводит к электрохимическому окислению поверхности с одновременным образованием нового оксидного слоя. Поверхностный оксидный слой играет роль своеобразного конденсатора, и при его пробое происходят резкие скачки напряжения и тока. Поэтому растворение не происходит при низких значениях потенциала, при которых пробой окисного слоя невозможен. Убыль массы образца в основном обусловлена разрушением поверхности и образованием достаточно крупных фрагментов шлама, в состав которого помимо гидроксида циркония входят и частицы металла.

После пробоя оксидной пленки происходит частичное растворение фрагментов поверхности образца, и в этом случае концентрация циркония составляет 0.1–0.9 г/л. В нейтральных электролитах разрушение образца связано с образованием цирконата кальция, что подтверждается результатами анализа шлама.

В данном случае не удается реализовать электрохимический процесс растворения (анодное окисление), как, например, в случае нержавеющей стали.

В следующих сериях экспериментов были проведены эксперименты по электрохимическому растворению оболочек ТВЭЛОВ. Эксперименты с образцами оболочек ТВЭЛОВ ВВЭР проводили на той же

установке по аналогичной методике. Использованные образцы никакой обработке перед началом эксперимента не подвергали. В электрическую схему было добавлено стабилизирующее устройство, которое позволило в значительной мере сгладить зависимость ток–напряжение. Ток поддерживали постоянным (100 мА), и суммарный заряд в отдельном опыте составил 0.2 А·ч. Результаты экспериментов представлены в табл. 4.

В экспериментах на переменном токе в качестве второго электрода использовали такой же образец оболочки. Соответственно, при расчете скорости учитывали убыль массы двух образцов и их площади суммировали. Результаты экспериментов представлены в табл. 5.

Полученные значения скорости разрушения, как и в опытах с плоскими электродами, сильно зависят от температуры. С ростом температуры от комнатной до 90°C скорость растворения растет примерно в 3 раза, достигая значений $\sim 30 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$.

Обращает на себя внимание тот факт, что значения напряжения в опытах с трубчатыми электродами оказались ниже по сравнению с плоскими образцами. Во всех экспериментах на переменном токе скорость разрушения оказалась ниже по сравнению с аналогичными условиями (состав раствора, температура) на постоянном токе (табл. 4).

Таблица 4. Результаты экспериментов по электрохимическому растворению оболочек твэлов ВВЭР на постоянном токе

Условия эксперимента			Изменение напряжений		K , мг/(см ² ·ч)	M_i , г/(А·ч)
Состав электролита	T , °С	перемешивание	$U_{\text{нач}}$, В	$U_{\text{кон}}$, В		
Ca(NO ₃) ₂ 1.0, HNO ₃ 1.0 моль/л	23 ± 2	–	140	146	13.3	0.31
	22 ± 2	+	136	140	12.9	0.30
	52 ± 6	–	137	82	22.7	0.52
	52 ± 4	+	130	123	12.5	0.29
	86 ± 2	–	80	82	27.8	0.64
	87 ± 1	+	110 (20)	5	33.5	0.77
Ca(NO ₃) ₂ 1.0 моль/л	25 ± 2	–	140	130	10.1	0.23
	25 ± 1	+	150 (130)	155	5.7	0.13
	50 ± 1	–	130	135	12.2	0.28
	49 ± 1	+	133	60	3.7	0.08
	84 ± 2	–	136	118	29.7	0.68
	88 ± 1	+	140	108	27.3	0.63

Данное заключение справедливо и в отношении величины выхода по току (M_i). Следует отметить, что приведенные в табл. 5 параметры тока и напряжения являются среднеквадратичными значениями, которые регистрировались приборами во время опыта.

Во время проведения экспериментов на переменном токе отмечены случаи, когда два электрода (одинаковые по размеру образцы трубок) вели себя совершенно по-разному.

Наблюдалась явная асимметрия в изменении их массы. Образцы отличались и по своему внешнему виду. При этом один из образцов сохранял первоначальный цвет, а второй покрывался плотным слоем оксидной пленки белого цвета.

Единственным объяснением обнаруженного явления может быть разница в состоянии поверхности образцов в начале эксперимента. Неодинаковые условия протекания тока через оксидную пленку, вероятно, приводят к усилению различий в структуре оксидного слоя на одном из образцов. В этом случае возможно наличие эффекта выпрямления тока и процесс растворения протекает только на одном образце, в то время как другой не разрушается.

Приведенные рассуждения еще раз подчеркивают всю сложность процесса и наличие ряда условий, которые трудно поддаются контролю и в конечном счете являются причиной значительного разброса результатов, который наблюдался на протяжении всей работы.

Увеличение величины выхода по току может быть достигнуто при добавлении в раствор фторид-ионов (табл. 5). При этом отмечено образование мелкодисперсных осадков, которые не удавалось отделить от раствора даже на центрифуге. Скорость растворения оказалась сопоставимой с величинами, полученными в растворах нитрата кальция. Вероятно, в этом случае убыль массы образца определяется именно электрохимическим процессом, а не реакцией с фторид-ионами. Контрольные эксперименты без наложения тока на образцы показали, что скорость растворения в растворе 1 моль/л HNO₃–0.1 моль/л NaF не превышает 0.03–0.05 мг/(см²·ч).

Таким образом, электрохимическое растворение (деструкция) циркониевых оболочек может быть реализовано в азотнокислых средах, предпочтительно в разбавленных растворах и в присутствии нитрата кальция. Вполне очевидно, что реализация предложенного процесса дает возможность отказаться от создания специальных хранилищ для оболочек твэлов. Вместе с тем, возникает проблема утилизации образующихся растворов (и осадков), полученных при разрушении оболочек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают, что механизм электрохимического разрушения достаточно сложный, и можно только сформулировать некоторые особенности процесса. Основным препятстви-

Таблица 5. Результаты экспериментов по электрохимическому растворению оболочек твэлов ВВЭР на переменном токе (ток 100 мА)

Условия эксперимента					K, мг/(см ² ·ч)	M _p , г/(А·ч)
Состав электролита	T, °C	Перемешивание	U _{нач} , В	U _{кон} , В		
HNO ₃ 0.1 моль/л	86 ± 3	–	30	42	8.7	0.40
	87 ± 2	+	70	46	7.9	0.36
HNO ₃ 0.5 моль/л	84 ± 4	–	140	54	27.2	0.65
	82 ± 5	+	145	86	31.2	0.75
HNO ₃ 1.0 моль/л	22 ± 1	–	105	107	12.3	0.56
	22 ± 1	+	115	125	12.1	0.55
HNO ₃ 3.0 моль/л	22 ± 1	–	113	115	11.5	0.53
	22 ± 1	+	100	100	11.5	0.53
Ca(NO ₃) ₂ 1.0, HNO ₃ 1.0 моль/л	22 ± 1	–	84	105	13.1	0.6
	22 ± 1	+	105	110	15.5	0.71
Ca(NO ₃) ₂ 0.25 моль/л	89 ± 1	–	56	145	9.8	0.45
	89 ± 3	+	60	84	10.1	0.46
Ca(NO ₃) ₂ 1.0 моль/л*	22 ± 1	–	90	103	12.1	0.55
	22 ± 1	+	90	92	14.1	0.64
HNO ₃ 0.1, NaF 0.05 моль/л	83 ± 4	–	50(9)	11	8.7	0.40
	84 ± 2	+	10	60	10.9	0.50
HNO ₃ 0.5, NaF 0.1 моль/л	83 ± 3	–	5.6(59)	7.2	32.9	0.79
	84 ± 3	+	5.4(180)	5.2	26.4	0.63
HNO ₃ 1, NaF 0.1 моль/л ^a	22 ± 2	–	55(130)	60	30.8	0.73
	22 ± 2	+	45(170)	120	23.3	0.55
	86 ± 3	–	4.9	4.8	35.4	0.85
	88 ± 2	+	4.7(7)	5.2	33.7	0.81

^a Очень мелкий осадок, не отделяется на центрифуге.

ем на пути прямого анодного растворения является образование плотных слоев оксидной пленки на поверхности циркония. Указанное обстоятельство приводит к необходимости наложения достаточно высоких потенциалов (более 100 В) и является причиной неустойчивости режима (резкие броски тока, искрение). Тем не менее, процесс электрохимического растворения (деструкции) циркониевых оболочек может быть реализован в азотнокислых средах, предпочтительно в разбавленных растворах и в присутствии нитратов кальция. Скорость растворения увеличивается с ростом температуры и достигает 40–70 мг/(см²·ч) при 900°С. Выход по току при этом составляет 0.6–0.7 г/(А·ч).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

1. Management of Cladding Hulls and Fuel Hardware: Tech. Rep. Ser. N 258. Vienna: IAEA, 1985.
2. Blanc E., Pommier A., Poncelet F.J., Hodin P. Spent nuclear fuel cladding management: The La Hague Reprocessing Plant experience // Proc. Global'2003 Int. Conf. New Orleans, LA, Nov. 2003.
3. Kinoshita H., Kuramoto K., Uno M., Yamanaka S., Mitamura H., Banba T. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2000. Vol. 608. P. 393–398.
4. Burakov B.E., Anderson E.B. Crystalline ceramics development for the immobilization of actinide waste in Russia // Proc. Int. Conf. Radioactive Waste Management and Environmental Remediation ASME'2001. Bruges, Belgium, 2001.

ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСТВОРОВ ПОСЛЕ РАСТВОРЕНИЯ СУЛЬФОКАТИОНИТОВ НА ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИД-СОДЕРЖАЩЕМ СОРБЕНТЕ

© 2021 г. В. В. Милютин*, О. В. Харитонов, Л. А. Фирсова,
Н. А. Некрасова, Е. А. Козлитин

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

Поступила в редакцию 24.04.2020, после доработки 09.09.2020, принята к публикации 14.09.2020

Изучены сорбционные характеристики сорбента на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) и сверхсшитого полистирола марки AXIONIT MND 50 производства российской компании «Аксион-РДМ» по отношению к ионам РЗЭ. Показано, что сорбционные характеристики сорбента по отношению к РЗЭ (неодиму) в азотнокислых средах увеличиваются при повышении кислотности и температуры раствора и при снижении скорости фильтрации. Полная десорбция РЗЭ происходит при пропускании 15 колоночных объемов (к.о.) раствора 0.01 моль/дм³ HNO₃, что позволяет использовать сорбент AXIONIT MND 50 в многоциклическом режиме сорбции-десорбции. При сорбции РЗЭ (¹⁵²Eu) из растворов, полученных при растворении сульфокатионита в азотнокислых растворах в присутствии пероксида водорода и ионов трехвалентного железа, практически полное извлечение ¹⁵²Eu достигается при пропускании 550 к.о. раствора. При проведении второго цикла сорбции объем очищенного раствора снижается почти в 10 раз, что исключает целесообразность его многократного использования. Предложен метод утилизации отработанных ионитов, содержащих остаточные количества радионуклидов РЗЭ и ТПЭ путем их полного химического растворения с последующим сорбционным извлечением радионуклидов из полученного раствора с использованием ТОДГА-содержащего сорбента марки AXIONIT MND 50.

Ключевые слова: тетраоктилдигликольамид-содержащий сорбент, сорбция, ионы РЗЭ, азотнокислые растворы

DOI: 10.31857/S0033831121050063

ВВЕДЕНИЕ

При выделении редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых элементов (ТПЭ) из рафинатов Пурекс-процесса используется метод вытеснительной комплексообразовательной хроматографии (ВКХ), где в качестве сорбционного материала применяют сильнокислотные сульфокатиониты [1–3]. При проведении хроматографического разделения высокоактивных растворов происходит необрати-

мое радиолитическое разрушение ионита, после чего его следует утилизировать, как твердые радиоактивные отходы (ТРО).

Однако даже при извлечении из ионита 99.99% америция, кюрия и РЗЭ в твердой фазе сорбента остается такое количество активности, при которой отработанная смола относится к категории высокоактивных отходов (ВАО). Утилизация данного вида отходов методом цементирования приведет к образованию большого количества ТРО высокого уровня активности.

Задача утилизации отработанных ионитов может быть решена за счет их полного химического растворения [4, 5] с последующим сорбционным доизвлечением радионуклидов РЗЭ и ТПЭ из раствора, полученного после растворения смолы. После глубокого извлечения РЗЭ и ТПЭ полученный раствор может быть отвержден путем цементирования с получением низкоактивных ТРО. Предложенный метод позволит сократить объем и понизить категорию захораниваемых ТРО с высокоактивных до низкоактивных.

В работе [6] было показано, что быстрое и полное растворение отработанных сульфокатионитов происходит при их обработке раствором, содержащим 2–4 мас% пероксида водорода и 1–2 моль/дм³ HNO₃, при температуре 60–90°C в присутствии катализатора – ионов Fe³⁺.

Согласно литературным данным [7, 8], для извлечения РЗЭ и ТПЭ из азотнокислых растворов могут быть использованы сорбенты, полученные импрегнированием пористого носителя органическим экстрагентом – тетраактилдигликольамидом (ТОДГА). Данные сорбенты в азотнокислых средах обладают высокими сорбционными характеристиками по отношению к РЗЭ и ТПЭ, при этом сорбция основных примесных элементов – ионов щелочных и щелочноземельных металлов, никеля, цинка, алюминия, хрома(III), железа(III) и др. – в этих условиях незначительна. В работе [9] было показано, что сорбент производства российской компании «Аксион-РДМ» марки AXIONIT MND 50, полученный путем импрегнирования сверхсшитого полистирола ТОДГА, позволяет эффективно извлекать ионы РЗЭ (европия) из сильноокислых сред с последующим элюированием поглощенного европия разбавленными кислотами или растворами комплексонов (ДТПА).

В настоящей работе исследована возможность сорбционного извлечения ионов РЗЭ из растворов, полученных после растворения сульфокатионитов в азотнокислых средах, на ТОДГА-содержащем сорбенте марки AXIONIT MND 50.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были исследованы сорбционные свойства сорбента марки AXIONIT MND 50, полученного путем импрегнирования полимерного носи-

теля – сверхсшитого полистирола марки MN-202 производства компании Purolite (Великобритания) – органическим экстрагентом – тетраактилдигликольамидом (ТОДГА). Содержание экстрагента в матрице сорбента 50 мас%. По внешнему виду сорбент представляет собой сферические гранулы темно-коричневого цвета размером 0.4–0.6 мм, насыпной вес 0.52 г/см³. Изготовитель сорбента – ЗАО «Аксион-РДМ» (Пермь).

Сорбционные характеристики сорбента AXIONIT MND 50 определяли на примере сорбции ионов Nd³⁺ и микроколичеств радионуклида ¹⁵²Eu из растворов. Эксперименты по сорбции ионов Nd³⁺ проводили в динамических условиях путем пропускания раствора через слой сорбента, загруженного в стеклянную колонку с внутренним диаметром 0.77 см. Объем сорбента в колонке 8 см³, высота слоя 17 см. Сорбцию проводили из растворов нитрата неодима с концентрацией по металлу 0.004 моль/дм³ и кислотностью в диапазоне 0.3–3.0 моль/дм³ HNO₃. Перед загрузкой в колонку сорбент AXIONIT MND 50 выдерживали в течение 16 ч в растворе HNO₃ с той же концентрацией, из которой проводилась сорбция. На выходе из колонки осуществляли фракционный отбор проб фильтрата, после чего определяли в пробах концентрацию ионов Nd³⁺ методом комплексонометрического титрования раствором 0.01 моль/дм³ Трилона Б с использованием индикатора ксиленолового оранжевого [10]. По полученным результатам анализа фильтратов строили выходные кривые сорбции в координатах $C_{\phi}/C_0 - V_p$, где C_{ϕ} и C_0 – концентрация неодима в фильтрате после колонки и в исходном растворе соответственно; V_p – объем пропущенного раствора, выраженный в колоночных объемах (к.о.).

После окончания сорбции сорбент промывали раствором HNO₃ с той же концентрацией, из которой проводилась сорбция, и десорбировали поглощенный неодим путем пропускания раствора 0.01 моль/дм³ HNO₃. Для десорбатов также осуществляли фракционный отбор проб, после чего определяли содержание неодима в каждой пробе. По результатам анализа строили выходные кривые десорбции. После окончания десорбции сорбент промывали дистиллированной водой, азотной кислотой и проводили следующий цикл сорбции.

Сорбцию ¹⁵²Eu проводили из раствора, полученного после растворения сульфокатионита КУ-2×8.

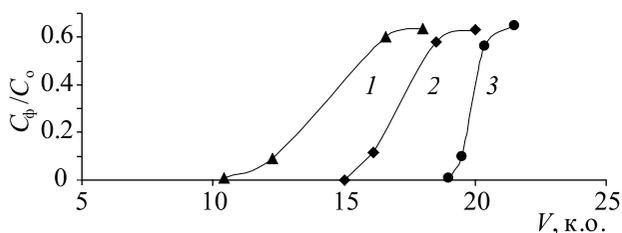


Рис. 1. Выходные кривые сорбции Nd^{3+} сорбентом AXIONIT MND 50 при концентрации HNO_3 в растворе, моль/дм³: 1 – 0.3, 2 – 0.6, 3 – 3.0; скорость фильтрации $W = 1$ к.о./ч.

Растворение сульфокатионита проводили путем его обработки раствором состава, моль/дм³: пероксид водорода 0.60, азотная кислота 0.95, Fe^{3+} 0.02. Соотношение твердой и жидкой фаз Т : Ж = 1 : 15, температура 80°C, время 2 ч. Полученный продукт представляет собой вязкий прозрачный раствор темно-вишневого цвета. Перед проведением сорбции в раствор добавляли индикаторные количества радионуклида ^{152}Eu в количестве около 10^5 Бк/дм³. Условия проведения динамических экспериментов аналогичны описанным ранее для сорбции неодима.

Удельную активность ^{152}Eu в растворах определяли прямым радиометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-50М (Грин стар технолоджи, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе исследования было изучено влияние различных параметров (концентрации HNO_3 , скорости пропускания раствора, температуры) на сорбцию ионов Nd^{3+} сорбентом AXIONIT MND 50. На рис. 1 приведены выходные кривые сорбции Nd^{3+} сорбентом AXIONIT MND 50 при комнатной температуре при различной концентрации HNO_3

Таблица 1. Значения емкости сорбента AXIONIT MND 50 до 5%-го проскока (ЕДП₅) и полной динамической емкости (ПДЕ) по Nd при различной концентрации HNO_3 в растворе (Nd 0.004 моль/дм³, $W = 1$ к.о./ч).

Показатель сорбции	Концентрация HNO_3 , моль/дм ³		
	0.3	0.6	3.0
ЕДП ₅ , мг/г	11.5	16.5	20.9
ПДЕ, мг/г	18.9	19.2	21.5

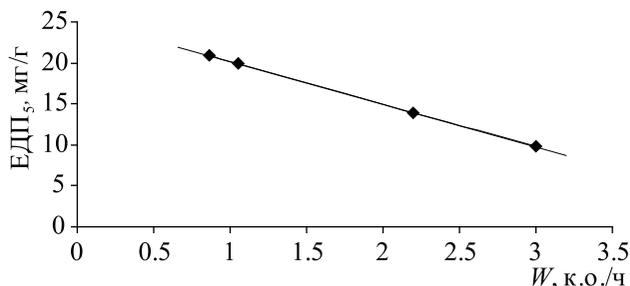


Рис. 2. Зависимость емкости сорбента до 5%-го проскока (ЕДП₅) по неодиму от скорости фильтрации W . Состав раствора: HNO_3 3.0, Nd 0.004 моль/дм³.

в растворе, исходная концентрация неодима 0.004 моль/дм³.

Рассчитанные значения емкости сорбента до 5%-го проскока (ЕДП₅) и полной динамической емкости (ПДЕ) по Nd приведены в табл. 1.

Представленные результаты показывают, что при увеличении концентрации HNO_3 значение полной емкости сорбента AXIONIT MND 50 по неодиму возрастает, что соответствует имеющимся литературным данным [7, 9].

На рис. 2 представлена зависимость ЕДП₅ по Nd от скорости фильтрации (W) при сорбции из раствора, содержащего 3.0 моль/дм³ HNO_3 и 0.004 моль/дм³ Nd. Приведенные результаты показывают, что при увеличении скорости фильтрации емкость сорбента до проскока неодима закономерно уменьшается.

Влияние температуры исходного раствора на сорбцию неодима показано на рис. 3. Полученные результаты показывают, что повышение температуры положительно влияет на сорбцию неодима: сорбционный фронт становится более резким, уве-

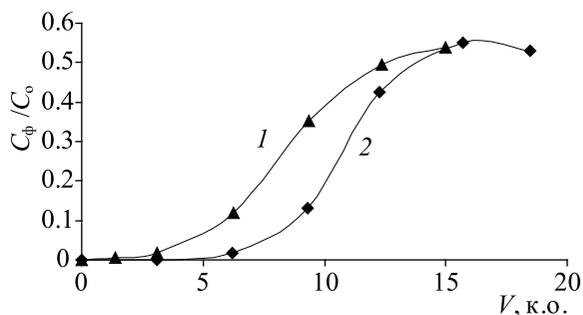


Рис. 3. Выходные кривые сорбции Nd на сорбенте AXIONIT MND 50 при температуре раствора 25 (1) и 50°C (2). Состав раствора: HNO_3 3.0, Nd 0.004 моль/дм³; $W = 3$ к.о./ч.

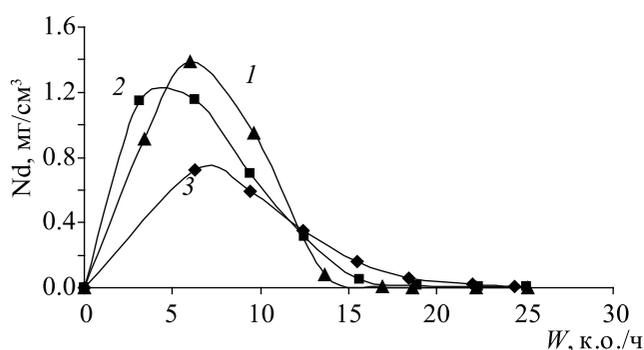


Рис. 4. Выходные кривые десорбции Nd с сорбента AXIONIT MND 50 раствором 0.01 моль/дм³ HNO₃ при различной скорости пропускания элюирующего раствора, к.о./ч: 1 – 1.0, 2 – 2.0, 3 – 3.0.

личивается объем раствора до начала проскока неодима. Увеличение температуры приводит также к повышению полной динамической емкости с 13.1 до 19.4 мг/г, т.е. в 1.5 раза.

Таким образом, полученные результаты показывают, что сорбционные характеристики сорбента AXIONIT MND 50 по отношению к РЗЭ (неодиму) возрастают при увеличении концентрации HNO₃, уменьшении скорости фильтрации раствора и повышении температуры.

Десорбцию Nd с сорбента AXIONIT MND 50 проводили раствором 0.01 моль/дм³ HNO₃. Насыщение сорбента неодимом проводили из раствора состава: HNO₃ 3.0, Nd 0.004 моль/дм³. Выходные кривые десорбции Nd при различной скорости пропускания элюирующего раствора приведены на рис. 4.

Полученные результаты показывают, что десорбцию целесообразно проводить при скорости элюирования не более 1 к.о./ч, при этом полная десорбция поглощенного неодима происходит при пропускании 15 к.о. раствора 0.01 моль/дм³ HNO₃.

Для определения стабильности показателей процесса сорбции РЗЭ сорбентом AXIONIT MND 50 при работе в многоциклическом режиме было проведено восемь последовательных циклов сорбции–десорбции. Сорбцию проводили из раствора состава: HNO₃ 3.0, Nd 0.004 моль/дм³. Десорбцию осуществляли раствором 0.01 моль/дм³ HNO₃. Полученные результаты показали, что величины ЕДП₅ и ПДЕ по Nd при работе в циклах в пределах погрешности определения этих величин (± 5 отн%) остаются на

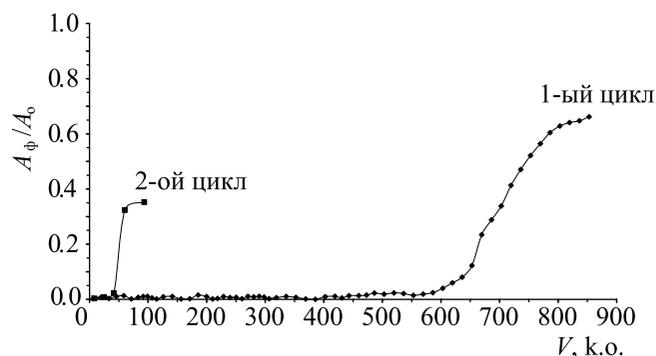


Рис. 5. Выходные кривые сорбции ¹⁵²Eu на сорбенте AXIONIT MND 50 из раствора после растворения КУ-2×8 в двух последовательных циклах сорбции–десорбции. W = 3 к.о./ч.

одном уровне, что свидетельствует об отсутствии заметного уноса экстрагента из матрицы сорбента.

Сорбент AXIONIT MND 50 был испытан для извлечения микроколичеств ¹⁵²Eu из раствора, полученного после растворения сульфокатионита КУ-2×8 в азотнокислом растворе, содержащем пероксид водорода и ионы Fe³⁺. Состав раствора и условия растворения катионита приведены в экспериментальной части.

На рис. 5 приведены выходные кривые сорбции ¹⁵²Eu из раствора после растворения КУ-2×8 в двух последовательных циклах сорбции–десорбции. Десорбцию ¹⁵²Eu проводили путем пропускания 20 к.о. раствора 0.01 моль/дм³ HNO₃.

Представленные результаты показывают, что при сорбции ¹⁵²Eu в первом цикле при пропускании 550 к.о. достигается практически полное его извлечение из раствора. После окончания процесса была проведена десорбция раствором 0.01 моль/дм³ HNO₃, степень десорбции ¹⁵²Eu составила 97%.

Затем сорбент был использован во втором цикле сорбции из раствора того же состава. Как видно из рис. 5, во втором цикле происходит резкое снижение сорбционных характеристик сорбента: объем раствора прошедшего до начала проскока ¹⁵²Eu резко снижается и составляет около 50 к.о., т.е. уменьшается примерно в 10 раз. Наблюдаемое явление связано, по-видимому, с блокировкой пор сорбента продуктами неполного окисления сульфокатионита. Несмотря на это, даже при однократном использовании сорбента AXIONIT MND 50 его применение для очистки продуктов растворения сульфокатионита достаточно эффективно. Достижимый при

этом коэффициент концентрирования составляет более 500. Многоцикличное использование сорбента, вероятно, будет возможно при проведении более глубокой деструкции органических продуктов растворения сульфокатионита, например, методом озонирования.

Ввиду того, что сорбционное поведение трехвалентных РЗЭ и ТПЭ (америция и кюрия) на ТОДГА-содержащих сорбентах достаточно близко, можно предполагать, что сорбенты данного типа могут быть использованы для извлечения суммы РЗЭ и ТПЭ из растворов после окислительного растворения отработанных сульфокатионитов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что сорбент марки AXIONIT MND 50 производства российской компании «Аксион-РДМ» на основе тетраоктилдигликольамида (ТОДГА) и сверхсшитого полистирола пригоден для извлечения РЗЭ (неодима) из азотнокислых растворов. Сорбционные характеристики сорбента по отношению к РЗЭ увеличиваются при повышении кислотности и температуры раствора и при снижении скорости фильтрации. Полная десорбция РЗЭ происходит при пропускании 15 к.о. раствора 0.01 моль/дм³ HNO₃, что позволяет использовать сорбент AXIONIT MND 50 в многоцикличном режиме сорбции–десорбции. При сорбции РЗЭ (¹⁵²Eu) из раствора, полученного при растворении сульфокатионита в азотнокислых растворах в присутствии пероксида водорода и ионов трехвалентного железа, практически полное извлечение ¹⁵²Eu достигается при пропускании 550 к.о. раствора. При проведении второго цикла сорбции объем очищенного раствора снижается почти в 10 раз. Это свидетельствует о том, что данный сорбент в указанной среде может быть использован неоднократно, что, однако, не исключает целесообразность его использования.

Таким образом, проведенные исследования позволяют предложить метод утилизации отработанных ионитов, содержащих остаточные количества радионуклидов, РЗЭ и ТПЭ путем их полного химического растворения с последующим сорбцион-

ным извлечением радионуклидов из полученного раствора.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харитонов О.В., Милютин В.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А., Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Яковлев Н.Г., Фадеев С.В. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2016. № 3. С. 52.
2. Kharitonov O.V., Firsova L.A., Milyutin V.V., Kozlitin E.A. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2019. Vol. 321, N 2. P. 511. <https://doi.org/10.1007/s10967-019-06602-w>
3. Wheelwright E.G. // *Sep. Sci. Technol.* 1980. Vol. 15, N 4. P. 783–798.
4. Marhol M. *Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Their Properties and Use in Inorganic Chemistry.* Prague: Academia, 1982. Vol. 1. 264 p.
5. Шаранова Н.П., Коршунова С.П., Назаров П.П., Чмутов К.В. // *ЖФХ*. 1974. Т. 68, № 3. С. 546–547.
6. Гелис В.М., Кудрявцева С.П., Милютин В.В., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Некрасова Н.А., Козлитин Е.А. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2015. № 4. С. 22.
7. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E. // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2005. Vol. 23. P. 219.
8. Чухланцева Е.В., Сергеева Н.Л., Усолкин А.Н., Нейдачина Л.К., Баулин В.Е., Цивадзе А.Ю. // *Аналитика и контроль*. 2012. Т. 16, № 2. С. 143.
9. Milyutin V.V., Gelis V.M., Nekrasova N.A., Firsova L.A., Kharitonov O.V., Baulin V.E. // *Radiochemistry*. 2015. Vol. 57, N 5. P. 513.
10. Пришибил Р. *Комплексоны в химическом анализе / Пер. с чеш. Ю.И. Вайнштейн; под ред. проф. д.х.н. Ю.Ю. Лурье.* М.: ИЛ, 1960. 188 с.

СОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ^{137}Cs , ^{60}Co И ^{85}Sr ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТЕРМООБРАБОТАННЫМИ ГОРЮЧИМИ СЛАНЦАМИ

© 2021 г. О. Б. Коренькова^а, *, А. В. Радкевич^а, В. В. Торопова^а, В. В. Сасковец^а,
А. Н. Щebleцова^а, Т. Ф. Кузнецова^б, А. И. Иванец^б

^а Объединенный институт энергетических и ядерных исследований–Сосны НАН Беларуси,
223063, д. Прилесье Луговослободского с/с Минского р-на Минской обл., д. 47/22

^б Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, 220072, Минск, ул. Сурганова, д. 9/1
*e-mail: ireplab06@mail.ru

Поступила в редакцию 31.03.2020, после доработки 07.09.2020, принята к публикации 14.09.2020

Продукты переработки горючих сланцев представляют интерес в качестве сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов (ЖРО). В работе изучены адсорбционные и текстурные характеристики образцов термообработанных горючих сланцев методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и сорбции радионуклидов из водных растворов. Показано, что при увеличении температуры обработки горючих сланцев возрастает их сорбционная способность при извлечении радионуклидов ^{137}Cs и ^{60}Co из водных растворов, тогда как на сорбцию ^{85}Sr температура обработки не влияет. Такое влияние температуры обработки на сорбционные характеристики горючих сланцев связано с удалением и карбонизацией органической составляющей, а также различным вкладом ионообменных и адсорбционных процессов в адсорбцию радионуклидов ^{137}Cs , ^{60}Co и ^{85}Sr . При этом значение коэффициентов распределения радионуклидов достигает 10^3 – 10^4 см³/г.

Ключевые слова: жидкие радиоактивные отходы, горючие сланцы, сорбция, селективность, радионуклиды, цезий, стронций, кобальт.

DOI: 10.31857/S0033831121050075

ВВЕДЕНИЕ

Радиоактивные отходы (РАО) образуются при эксплуатации объектов ядерного топливного цикла, атомных электростанций, исследовательских ядерных установок, судов гражданского и кораблей военно-морского флотов с ядерными энергетическими установками и иными радиационными источниками, а также при использовании радиоизотопной продукции в медицине, промышленности, научных исследованиях. Значительную экологическую опасность представляют ЖРО, образующиеся в больших объемах на объектах использования атомной энергии. Основной вклад в активность ЖРО, как правило, вносят радионуклиды ^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{60}Co , ха-

рактеризующиеся длительными периодами полураспада и высокой подвижностью в объектах окружающей среды [1].

Для удаления долгоживущих радионуклидов из ЖРО применяются различные методы. Ввиду нахождения указанных радионуклидов в ЖРО, как правило, в ионных формах наиболее эффективными методами извлечения при переработке являются ионный обмен и сорбция на селективных сорбентах. Следует отметить, что ионный обмен – хорошо освоенный способ очистки водных сред предприятий атомной энергетики [2]: очистка теплоносителей первого и второго контуров АЭС, растворов борной кислоты, воды бассейнов хранения ОЯТ. Однако данный метод с экономической точки зрения применим только при солесодержании исходного

раствора не более 1–5 г/дм³. Существенную роль играет присутствие в растворах конкурирующих стабильных катионов, в частности, присутствие катионов кальция и магния значительно снижает эффективность извлечения радионуклидов стронция, а присутствие катионов калия и натрия – радионуклидов цезия.

Наиболее перспективными на сегодняшний день являются неорганические сорбенты, характеризующиеся высокой селективностью, а также химической, термической и радиационной стойкостью [3–5]. Среди них наиболее изученными являются природные и синтетические алюмосиликаты (цеолиты) [6–8], титаносиликаты [9–12], малорастворимые фосфаты металлов [13–15]. По сравнению с органическими ионообменными смолами они имеют следующие преимущества: большую химическую и радиационную устойчивость; большую селективность, которая обеспечивает удаление радионуклидов из ЖРО, содержащих высокие концентрации неактивных солей; лучшую совместимость с матрицами на основе цемента для последующего кондиционирования и захоронения.

Помимо высокой селективности и сродства к извлекаемым радионуклидам, для практического применения сорбционных материалов при очистке жидких радиоактивных отходов немаловажным фактором является их стоимость. В связи с этим несомненный интерес представляют технологии получения универсальных сорбционных материалов с использованием дешевого, легкодоступного сырья, в том числе техногенных отходов некоторых производств. В Республике Беларусь имеются запасы природного сырья (глины, доломиты, торф, трепел и т.п.), которые могут быть использованы как сорбенты для очистки ЖРО от радионуклидов [16, 17]. Особый интерес представляют модифицированные природные сорбенты, обладающие селективными свойствами по отношению к отдельным радионуклидам [18].

Перспективными сорбентами могут стать продукты переработки горючих сланцев. Залежи горючих сланцев Беларуси сосредоточены в Припятском сланцевом бассейне, расположенном в южной части республики на площади более 10 тыс. км². Общие прогнозные запасы оценены в 8.8 млрд. т, реальные промышленные – около 3.6 млрд. т. Основное количество горючих сланцев сосредоточено

на двух месторождениях – Любанском (0.9 млрд. т) и Туровском (2.7 млрд. т).

Горючие сланцы указанных месторождений состоят из смеси неорганических и органических веществ. Неорганических веществ по массе больше (60–85% сухой массы), и они представлены в основном карбонатными и глинистыми минералами. Первые – это кальцит и доломит в различных соотношениях, вторые – гидрослюды и монтмориллонит. Исследования химического состава золы показали, что минеральная часть в основном состоит из оксидов кремния, алюминия, железа, кальция и магния. Органическая составляющая горючих сланцев – так называемый кероген – представляет собой смесь природных полимерных органических соединений с молекулярной массой более 1000 г/моль [19].

Для промышленного применения горючие сланцы представляют интерес как топливо и химическое сырье. В качестве топлива они могут использоваться при непосредственном сжигании и после переработки в сланцевое масло. Минеральная часть является балластом, снижающим теплотворную способность сланцев и значительно увеличивающим их зольность. Общепринято, что развитие потенциала сланцев как полезных ископаемых заключается в их глубокой переработке с использованием как органической, так и минеральной части. Состав минеральной матрицы близок к природным алюмосиликатам, что позволяет предположить наличие сорбционных и селективных свойств по отношению к различным радионуклидам [20].

Настоящая статья посвящена исследованию сорбции радионуклидов ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co и ⁸⁵Sr из водных растворов термообработанными природными горючими сланцами с целью их применения в качестве сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили на образцах природных горючих сланцев Туровского месторождения, полученных при различной температуре обработки в присутствии водяного пара. Обработку проводили в потоке перегретого пара при атмосферном давлении со скоростью нагрева 17°С/мин. Подача

водяного пара начиналась с температуры 250°C. Затем образцы горючих сланцев выдерживали в течение 40 мин при температуре 300 (образец 1), 320 (образец 2), 340 (образец 3), 360 (образец 4), 380 (образец 5) и 400°C (образец 6).

Термодеструкцию сланцев в присутствии водяного пара осуществляли на экспериментальной установке проточного типа. При термическом разложении сланцев с минеральной составляющей, представляющей собой в основном мергелевую глину, образуется пористый материал, поверхность которого в результате деструкции под действием водяного пара подвергается более полной очистке и активации [21]. В режимах обработки водяным паром и при 400°C степень извлечения керогена из сланца, содержащего 24% органического вещества, составляет 73%, что соответствует извлечению 17.5 г керогена на каждые 100 г сланца. При более низких температурах, например при 340°C, выделяется 61% органической части.

Адсорбционные и текстурные свойства образцов оценивали из изотерм низкотемпературной (–196°C) физической адсорбции–десорбции азота, полученных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Площадь поверхности пор в расчете на единицу массы твердого тела, или удельную поверхность, определяли одноточечным (A_{sp}) и многоточечным ($A_{\text{ВЕТ}}$) методом БЭТ. Методом одной точки по Гурвичу рассчитывали адсорбционный и десорбционный объем ($V_{\text{sp.ads}}$ и $V_{\text{sp.des}}$) пор и средний адсорбционный и десорбционный диаметр ($D_{\text{sp.ads}}$ и $D_{\text{sp.des}}$) пор. Дифференциальное распределение объема мезопор по диаметрам $dV/dD = f(D)$ рассчитывали из десорбционной ветви изотермы методом Барретта–Джойнер–Халенды (ВЖН). Согласно ВЖН, при $p/p_0 \rightarrow 1.0$, т.е. в диапазоне относительных давлений $0.9 < p/p_0 < 0.95$, все поры заполнены конденсированной жидкостью. При десорбции сначала происходит удаление только капиллярного конденсата, а затем удаление конденсата и истончение адсорбированного слоя в менее крупных порах. Относительная ошибка определения объема пор составляла $\pm 1\%$, площади поверхности и размера пор – $\pm 15\%$. Перед анализом образцы вакуумировали в течение 1 ч при температуре 523 К и остаточном давлении 133×10^{-3} Па.

Рентгенофазовый анализ сорбентов проводили на дифрактометре ДРОН-3 в монохроматизированном излучении CuK_α при углах отражения 2θ от 10° до 70°. Обработку дифракционных данных и фазовую идентификацию исследуемых образцов осуществляли с помощью базы стандартов JCPDS PDF2. Исследования проводили в Институте общей и неорганической химии НАН Беларуси.

Для исследования сорбционных свойств термообработанных сланцев по отношению к радионуклидам ^{137}Cs , ^{60}Co и ^{85}Sr использовали водные растворы, содержащие смесь радионуклидов с удельной активностью $3.7 \times (10^3\text{--}10^5)$ Бк/дм³. Растворы радионуклидов готовили на дистиллированной воде, pH корректировали добавлением растворов гидроксида натрия и соляной кислоты до нейтрального значения pH. Определение pH проводили на иономере И-160 со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Сорбцию радионуклидов проводили при отношениях объема раствора к массе сорбента 10, 100 и 1000 см³/г при перемешивании в аппарате для встряхивания в течение 1 сут для достижения равновесия. Далее растворы фильтровали через бумажные фильтры «синяя лента», после чего измеряли активность фильтратов. Измерение активности проводили методом регистрации γ -излучения сцинтилляционными блоками детектирования на γ , β -спектрометре МКС-АТ1315. Программное обеспечение γ , β -спектрометра МКС-АТ1315 позволяет рассчитывать активность радионуклидов в пробе путем обработки полученных аппаратурных спектров методом максимального правдоподобия.

Для практической оценки сорбционных свойств исследуемых образцов использовали коэффициент распределения (K_d , см³/г) (1) и степень сорбции (S , %) (2):

$$K_d = \frac{(A_0 - A)V}{A m}, \quad (1)$$

$$S = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100\%, \quad (2)$$

где A_0 и A – исходная и равновесная удельная активность раствора, Бк/дм³; V – объем раствора, см³; m – масса навески сорбента, г.

Таблица 1. Адсорбционные и текстурные характеристики образцов термообработанных сланцев

Образец	Температура термообработки, °С	Удельная поверхность (A_{sp}), м ² /г	Удельная поверхность ($A_{вЕТ}$), м ² /г	Объем пор ($V_{sp.ads}$), см ³ /г	Объем пор ($V_{sp.des}$), см ³ /г	Диаметр пор (D_{ads}), нм	Диаметр пор (D_{des}), нм
1	300	12	14	0.033	0.046	11	15
2	320	12	14	0.056	0.051	18	17
3	340	22	27	0.058	0.082	11	15
4	360	20	23	0.063	0.083	13	17
5	380	20	24	0.070	0.093	14	19
6	400	26	29	0.073	0.078	12	12

* Относительная ошибка определения объема пор 1%, площади поверхности и размера пор – 15%.

Предел основной относительной статистической погрешности измерения удельной активности на γ , β -спектрометре МКС-АТ1315 в диапазоне от 2 до 10^6 Бк/дм³ составляет $\pm 20\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из представленных на рис. 1 и в табл. 1 данных, образцы 1–6 полученных сорбентов обладают определенной адсорбционной способностью, а их адсорбционные и текстурные свойства изменяются в некотором диапазоне. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота соответствуют в основном типу IV, присущему мезопористым адсорбентам, по классификации IUPAC [22]. Петли капиллярно-конденсационного гистерезиса на изотермах всех полученных образцов относятся к типу H3, свойственному щелевидным порам, образованным пластинчатыми частицами. Текстурная трансформация горючих сланцев в результате термической деструкции хорошо видна на кривых распределения объема пор по размерам, на которых идентифицируется бимодальная структура мезопор с четким пиком около 3–3.5 нм и слабовыраженным пиком около 28–30 нм (рис. 1). Предположительно, щелевидная морфология продуктов термолитиза горючих сланцев может быть обусловлена зазорами между плоскопараллельными углеродсодержащими частицами и их вторичными образованиями. При этом увеличение температуры приводит к росту удельной поверхности и объема пор и сопровождается некоторым уменьшением их среднего диаметра (табл. 1). Скачкообразное увеличение

удельной поверхности на 60–80% наблюдается с повышением температуры от 320 до 340°С.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2), в состав изучаемых образцов термообработанных сланцев входят алюмосиликаты (34.3%), углерод (34.2%), оксид кремния (23.1%), гидроксиды и сульфаты магния (5.6%), сложный оксид железа (2.9%). Алюмосиликатная часть представлена ортоклазом, а силикатная – кристаллическим диоксидом кремния (кварцем). При этом известно, что кварц практически не проявляет адсорбционных и ионообменных свойств, в то время как ортоклаз изучается как потенциальный адсорбент для извлечения катионов Rb⁺ и Sr²⁺ [23–25]. Это свидетельствует о преимущественном вкладе углеродсодержащей фракции и ортоклаза в адсорбционную и ионообменную активность продуктов термической деструкции горючих сланцев (табл. 1).

Значения коэффициента распределения (K_d) ¹³⁷Cs, ⁶⁰Co и ⁸⁵Sr для образцов горючих сланцев при соотношениях V/m 10, 100, 1000 см³/г представлены на рис. 3. Согласно полученным данным, с ростом температуры обработки образцов горючих сланцев наблюдается увеличение коэффициента распределения ¹³⁷Cs от 1000 до 8300 см³/г, что, возможно, обусловлено появлением новых адсорбционных центров, селективных к данному радионуклиду. Для ⁸⁵Sr значение K_d не зависит от температуры термообработки и селективность не проявляется. Сорбция ⁸⁵Sr в основном обусловлена механизмом ионного обмена; следовательно, эффективность сорбции зависит в основном от количества ионогенных групп в сорбенте и мало зависит от удельной поверхности. При сорбции ⁶⁰Co, который в ней-

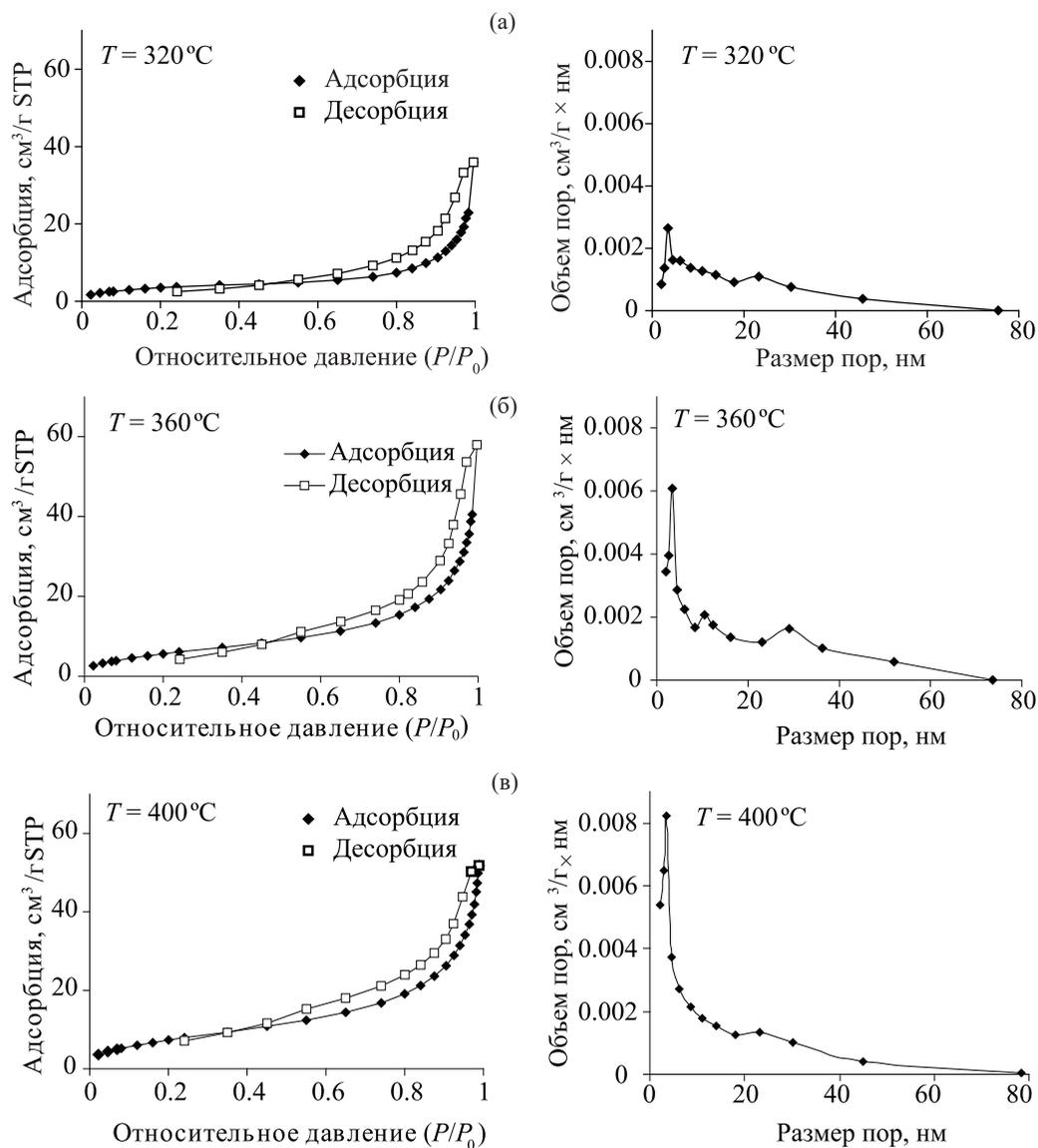


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции и распределение пор по размерам для образцов сорбентов 2 (а), 4 (б), 6 (в).

тральных растворах может находиться в псевдоколлоидной форме, большую роль также играют адсорбционные характеристики сорбента, в частности, удельная поверхность, что хорошо согласуется с увеличением значений коэффициента распределения с ростом температуры обработки образцов горючих сланцев. При увеличении температуры обработки увеличивается сорбция для различных соотношений объем раствора/масса сорбента V/m .

Для ^{137}Cs увеличение соотношения V/m приводит к незначительному уменьшению коэффициента распределения. Степень сорбции ^{137}Cs из раствора при $V/m = 10$ и $100 \text{ см}^3/\text{г}$ составляет 90–100 %. Для

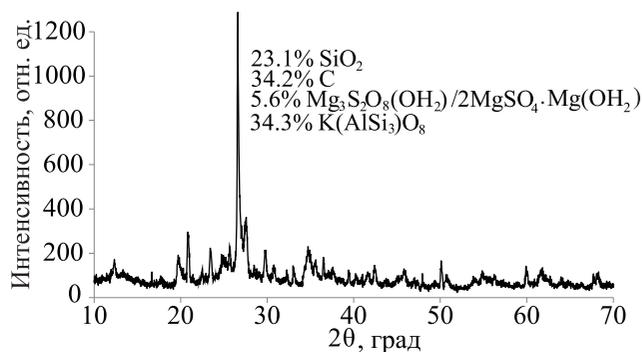


Рис. 2. Рентгенограмма образца горючих сланцев после термообработки при 400°C .

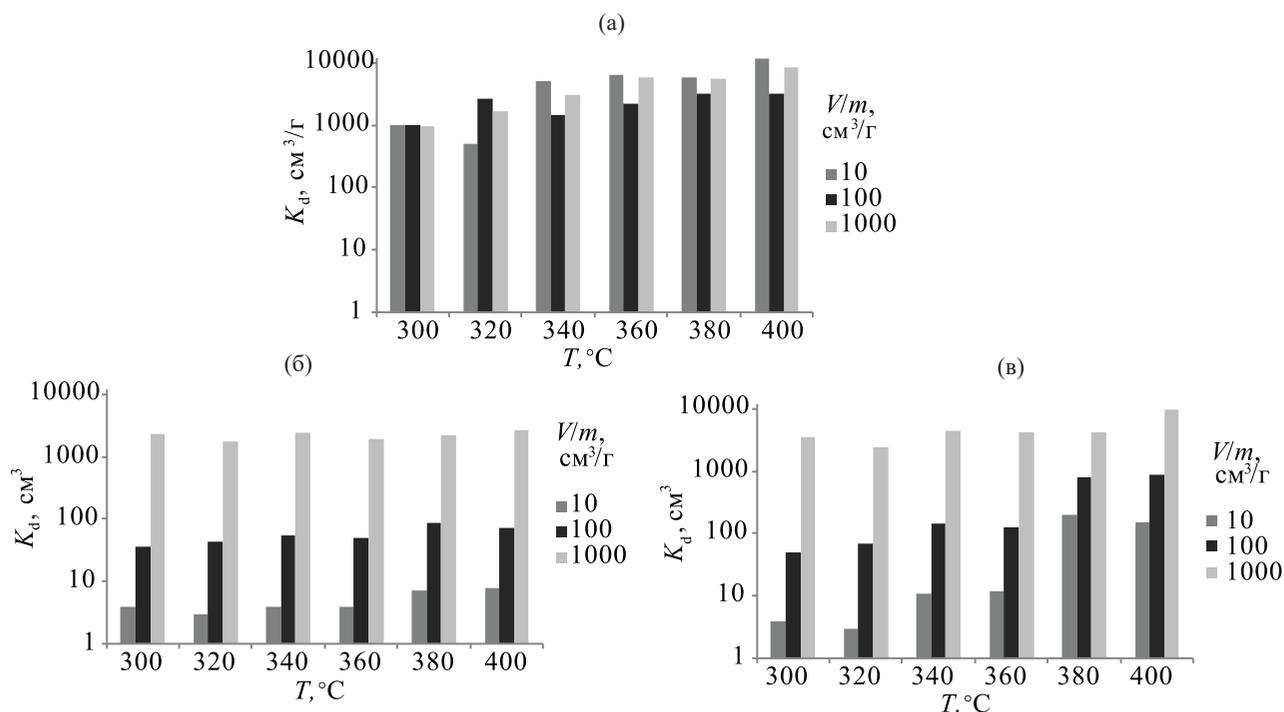


Рис. 3. Влияние соотношения V/m на коэффициент распределения радионуклидов при различных температурах обработки сланцев: (а) ^{137}Cs , (б) ^{85}Sr , (в) ^{60}Co .

^{60}Co и ^{85}Sr наблюдается обратная зависимость: наибольший коэффициент распределения проявляется при соотношении $V/m = 1000 \text{ см}^3/\text{г}$.

На рис. 4 представлены значения коэффициентов распределения (K_d) ^{137}Cs , ^{60}Co и ^{85}Sr для образцов горючих сланцев при соотношении $V/m = 1000 \text{ см}^3/\text{г}$. Как видно из полученных данных, образцы горючих сланцев обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к ^{137}Cs , ^{60}Co и ^{85}Sr , коэффициенты распределения находятся в интервале от 10^3 до $10^4 \text{ см}^3/\text{г}$, а степень сорбции составляет 50–90%.

Наибольшую эффективность обнаруживают сорбенты с наиболее высокой удельной поверхностью. Отмечается тенденция увеличения сорбционной способности по отношению к ^{137}Cs и ^{60}Co с ростом температуры термообработки горючих сланцев. Повышение температуры на 100°C приводит к увеличению коэффициента распределения в 8 раз для ^{137}Cs и в 3 раза для ^{60}Co . При этом на сорбцию ^{85}Sr температура обработки сланцев практически не влияет. В водном растворе лучшими сорбционными свойствами по отношению ко всем радионуклидам обладают образцы сланцев с температурой термообработки 400°C (табл. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что термическая обработка природных горючих сланцев обуславливает существенный рост сорбционных свойств по отношению к ^{137}Cs и ^{60}Co . Результаты позволяют предположить, что положительное влияние температуры прокаливания на коэффициенты распределения связано с разложением органической части сланцев и их карбонизацией, сопровождающейся образованием пластинчатых углеродных структур и некоторым увеличением удельной

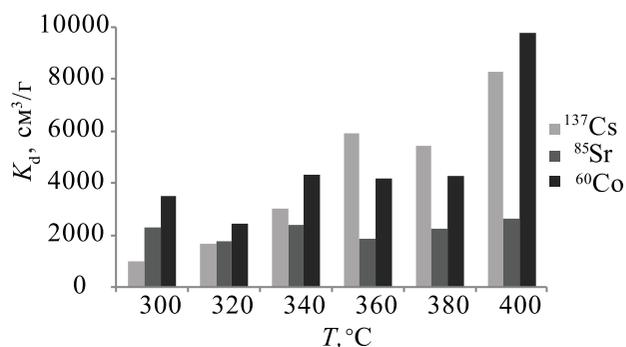


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения от температуры обработки образцов сланцев при $V/m = 1000 \text{ см}^3/\text{г}$.

Таблица 2. Сорбционные характеристики образцов сланцев, обработанных водяным паром при температуре 400°C

Радионуклид	Коэффициент распределения (K_d), $\text{см}^3/\text{г}$	Степень сорбции (S), %
^{137}Cs	8.2×10^3	89
^{85}Sr	2.6×10^3	70
^{60}Co	10.0×10^3	90

поверхности. Хотя все образцы термообработанных сланцев демонстрируют высокие значения K_d по отношению к ^{137}Cs , ^{60}Co и ^{85}Sr , тем не менее, более детальное описание механизма сорбции радионуклидов при использовании термообработанных сланцев требует проведения дополнительных исследований, включающих изучение их сорбционной способности в присутствии конкурирующих ионов и различных комплексообразователей.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Харитонов О.В., Фирсова Л.А., Козлитин Е.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2016. Т. 16, № 3. С. 313.
2. Рябчиков Б.Е. Очистка жидких радиоактивных отходов. М.: ДеЛи принт, 2008. 516 с.
3. Мясоедова, Г.В., Никашина В.А. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 1, № 5. С. 55.
4. Грушичева Е.А., Богданович Н.Г., Емельянов В.П., Петрухина Г.Н., Старков О.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6, Вып. 6. С. 922.
5. Marinin D.V., Brown G.N. // J. Waste Manag. 2000. Vol. 20, N. 7. P. 545.
6. Bochkarev G.R., Pushkareva G.I. // J. Mining Sci. 2009. Vol. 45. P. 290.
7. Милютин В.В., Везенцев А.И., Соколовский П.В., Некрасова Н.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14, № 5. С. 879.
8. Kasar S., Kumar S., Soumitra Kar A., Bajpai R.K., Kaushik C.P., Tomar B.S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. Vol. 300, N 1. P. 71.
9. Авраменко А.В., Железнов В.В., Каплун Е.В., Сокольниковская Т.А., Южкам А.А. // Радиохимия. 2001. Т. 43, № 4. С. 381.
10. Merceille A., Weinzaepfel E., Barre Y., Grandjean A. // Sep. Purif. Technol. 2012. Vol. 96. P. 81.
11. Ryu J., Kim S., Hong H.J., Hong J., Kim M., Ryu T., Park I.S., Chung K.S., Jang J.S., Kim B.G. // Chem. Eng. J. 2016. Vol. 304. P. 503.
12. Милютин В.В., Некрасова Н.А., Яничева Н.Ю. Калашникова Г.О. Ганичева Я.Ю. // Радиохимия. 2017. Т. 59, № 1. С. 59.
13. Лебедев Н.В., Мельник Н.А., Руденко А.В. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 2. С. 137.
14. Иванец А.И., Шашкова И.Л., Китикова Н.В. Дроздова Н.В. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 1. С. 30.
15. Иванец А.И., Шашкова И.Л., Китикова Н.В., Радкевич А.В., Давыдов Ю.П. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 6. С. 521.
16. Махнач А.С. Основы геологии Беларуси / Под ред. А.С. Махнача. Минск: Ин-т геол. наук, 2004. 391 с.
17. Махнач А.С., Гарецкий Р.Г., Матвеева А.В. Геология Беларуси / Под общ ред. А.С. Махнача, Р.Г. Гарецкого, А.В. Матвеевой. Минск: Ин-т геол. наук, 2001. 815 с.
18. Иванец А.И., Шашкова И.Л., Дроздова Н.В., Давыдов Д.Ю., Лобко В.С. // Радиохимия. 2014. Т. 56, № 5. С. 446.
19. Лиштван И.И., Фалишин П.Л., Крайко В.М., Ануфриева Е.В., Смолячкова Е.А. // ХТТ. 2009. № 2. С. 3.
20. Пещенко А.Д., Мычко Д.И. // Хімія: праблемы выкладання. 2011. № 8. С. 3.
21. Сасковец В.В., Макаревич Г.В., Сальникова И.А. Ермаков В.Л., Сальников Л.И. // IV Междунар. конф. «Ядерные технологии XXI века»: Республиканский научный семинар «Ядерные и радиационные технологии»: доклады. Минск, 21–23.10.2014 г. Минск: Право и экономика, 2014. С. 195.
22. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing S.W. // Pure Appl. Chem. 2015. Vol. 87. P. 1051.
23. Fenter P., Park C., Sturchio N.C. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. Vol. 72. P. 1848.
24. Lehto J., Puukko E., Lindberg A., Voutilainen M. // Heliyon. 2019. Vol. 5. e02296.
25. Flury M., Czigany S., Chen G., Harsh J.B. // J. Contam. Hydrol. 2004. Vol. 71. P. 111.

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ Sr, U, Pu И Am ИЗ РАСТВОРОВ

© 2021 г. Н. А. Атыкян ^а, В. В. Ревин ^а, А. В. Сафонов ^{б, *}, Я. Ю. Карасева ^б, И. М. Прошин ^б, В. В. Шутова ^а

^а Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарева, 430005, Саранск, ул. Большевикская, д. 68

^б Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4

*e-mail: alexeysafonof@gmail.com

Поступила в редакцию 01.09.2020, после доработки 27.01.2021, принята к публикации 01.02.2021

Изучены физико-механические, морфологические и сорбционные параметры бактериальной целлюлозы (БЦ), полученной на стандартной (Хестрин–Шрама) и меласной средах. Установлено, что путем модифицирования состава среды для культивирования бактерий можно значительно изменять пластичность БЦ за счет изменения ее степени кристалличности. БЦ, выращенная на стандартной среде (БЦст, степень кристалличности 40.4%), обладает на 10–20% большей сорбционной емкостью по отношению к ионам Pu, Am и Sr (420.6, 724.8 и 150.2 мл/г соответственно) в дистиллированной воде. БЦ, выращенная на меласной среде (БЦмел), обладает более высокой степенью кристалличности (60%) и устойчивостью в азотнокислых средах, где показывает высокую эффективность сорбции радионуклидов. Сорбционные параметры БЦ обоих типов незначительно зависят от солевого фона раствора и содержания в нем органических примесей типа ЭДТА и нефтепродуктов.

Ключевые слова: меласса, бактериальная целлюлоза, сорбция, плутоний, уран, стронций, америций, степень кристалличности

DOI: 10.31857/S0033831121050087

Радиоактивные отходы низкого уровня активности (нетехнологические стоки радиохимических предприятий, воды очистных сооружений, технических и природных водоемов) требуют эффективных и малозатратных способов их очистки, основанных на возврат основного очищенного объема в открытую гидросеть. При этом большие сложности вызывают их значительные объемы и многокомпонентный состав, включающий анионы минеральных кислот, различные ПАВ, тяжелые металлы, органические соединения, в том числе нефтепродукты. Традиционно для очистки загрязненных радионуклидами растворов используется сорбционная очистка с использованием ионообменных смол, активированных углей, алюмосиликатов и других сорбентов. Основной проблемой многих сорбентов

является их высокая стоимость, низкая селективность, сложность регенерации, а также снижение эффективности на фоне отдельных компонентов отходов, например, нефтепродуктов, ПАВ и др.

Для минеральных сорбентов важной проблемой является сложность их захоронения ввиду их большого объема и низкого сродства к современным матрицам, отвечающим требованиям к удалению радиоактивных отходов. Поэтому экономически целесообразным может быть использование одноразовых недорогих в получении полимерных органических материалов с высокой сорбционной емкостью и низкой селективностью, которые легко утилизировать термическими методами. В последнее время большой интерес во всем мире вызывают биосорбенты, получаемые методами «зеленой хи-

мии» из возобновляемых ресурсов [1–3]. Одним из наиболее популярных в этом направлении биосорбентов является хитозан [4, 5].

На ряде предприятий за рубежом при очистке стоков многокомпонентных отходов, содержащих тяжелые металлы и радионуклиды (атомные станции и предприятия по добыче и обогащению урановой руды), применяют хитозан, альгинат, целлюлозу и ее производные) [6–9]. Подобные биополимеры легко разлагаются, обладают высокими сорбционными и хелатирующими свойствами [10], при этом их можно использовать в виде биокомпозита с минеральной основой, обеспечивающей необходимые механические свойства.

Одним из новых и перспективных материалов для сорбции является бактериальная целлюлоза, которая в отличие от растительной имеет большую влагоудерживающую способность, высокую степень полимеризации и кристалличности и хорошие механические свойства [11].

Молекулы бактериальной целлюлозы располагаются строго параллельно друг другу, образуя кристаллические микрофибриллы толщиной около 1.5 нм, что в 100 раз тоньше микрофибрилл растительной целлюлозы [12]. Микрофибриллы агрегируют с образованием мезофибрилл толщиной 3–6 нм, которые также агрегируют, образуя макрофибриллу толщиной 40–60 нм.

Продуцентами БЦ являются бактерии *Gluconacetobacter* (переименован в *Komagataeibacter*), *Achromobacter*, *Zooglea*, *Agrobacterium*, *Aerobacter*, *Azotobacter*, *Acanthamoeba*, *Rhizobium*, *Escherichia*, *Sarcina*, *Salmonella*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, которые неприхотливы в культивировании [13].

Выбор источника углерода и его количество являются одними из основных факторов, влияющих на выход БЦ и ее стоимость [14]. Как правило, в качестве источников углерода используют глюкозу и сахарозу, и гораздо реже фруктозу, мальтозу, ксилозу, крахмал, глицерин и т.д. Снижения себестоимости БЦ можно достичь, используя отходы перерабатывающих отраслей промышленности – зеленую патоку, послеспиртовую барду, молочную сыворотку и т.д. [15]. Перспективным является использование побочных продуктов переработки сахарной свеклы/тростника, например мелассы. Меласса со-

держит 75–85% сухих веществ, из которых около 54–63% (по массе сухих веществ) сахарозы и 14.8% азотистых веществ, 16.7% безазотистых (кроме сахара) органических веществ и 8.5% золы. Меласса традиционно используется в качестве источника углерода при производстве различных промышленных продуктов, таких как молочная кислота [16], альгинаты [17], леван [18], декстран [19], бактериальная целлюлоза [20].

Использование подобных соединений имеет перспективы, в первую очередь в составе биокомпозитных материалов. Так, в работе [21] приведены данные по сорбции стронция на целлюлозном сорбенте на основе отбеленных хлопковых волокон и гидратированного оксида сурьмы(V). Максимальная эффективность сорбции стронция из раствора (99%) и максимальный коэффициент распределения (1400 мл/г) соответствуют сорбентам с содержанием гидратированного оксида сурьмы 2.9%. В исследованиях [22–24] определены сорбционные параметры биоцеллюлозных пленок, модифицированных ЭДТА, фосфатными группами и другими соединениями.

Целью настоящей работы было изучение физико-механических свойств бактериальной целлюлозы, полученной с использованием обычной среды и среды на основе мелассы, а также ее способности сорбировать ^{90}Sr , ^{233}U , ^{239}Pu , ^{241}Am из нейтральных и кислых сред.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследований служила бактериальная целлюлоза, синтезированная бактерией *Gluconacetobacter sucrofermentans*, селекционированная на кафедре биотехнологии, биоинженерии и биохимии Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева и депонированная в Всероссийской коллекции промышленных микроорганизмов под номером ВКПМ В-11267. Бактериальную культуру поддерживали на среде Hestrin–Shcramm [25], содержащей, г/л: глюкоза 20.0, дрожжевой экстракт 5.0, пептон 5.0, агар 15.0, лимонная кислота 1.0, Na_2HPO_4 8.7. Хранили культуры при температуре 4°C. Культивирование бактерий на жидкой среде осуществляли в течение 3–5 сут при 28°C в плоских контейнерах на среде, содержащей 75 г/л мелассы.

Полученную после культивирования бактерий целлюлозу подвергали тройной обработке раствором 0.1 М HCl при 85°C в течение 30 мин для удаления клеток и компонентов среды. От раствора кислоты бактериальную целлюлозу каждый раз отмывали дистиллированной водой. Затем трижды обрабатывали раствором 1 М NaOH при 80°C в течение 30 мин для удаления липидов и белков, после чего осадок отмывали дистиллированной водой. Далее бактериальную целлюлозу кипятили в дистиллированной воде в течение 10 мин.

ИК спектры образцов бактериальной целлюлозы измеряли в диапазоне 4000–400 см⁻¹ на ИК Фурье спектрометре модели IRPrestige-21 (Shimadzu, Япония).

Толщину высушенных пленок определяли на автоматическом толщиномере высокого разрешения CHY-C2 THICKNESS TESTER (Labthink, Китай).

Растяжение и прочность на разрыв пленок бактериальной целлюлозы определяли на испытательной машине XLW (PC)-Auto (Labthink, Китай–США).

Конформацию молекулы целлюлозы изучали с помощью Раман-дисперсионного спектрометра inVia фирмы Renishaw (UK) на базе конфокального микроскопа класса LeicaDM 2500, оборудованного встроенной видеокамерой и ручным координатным столиком с минимальным шагом движения по осям X и Y 100 нм. Использовали диодный лазер с длиной волны 532 нм (максимальная мощность 100 мВт). Накопление сигнала высушенной бактериальной целлюлозы производили в течение 5 с при мощности излучения лазера 100 мВт.

Степень кристалличности БЦ определяли методом, предложенным в работе [26], на основании анализа интенсивности пиков в КР-спектрах при 1462 и 1481 см⁻¹, которые соответствуют деформационным колебаниям CH₂. Степень кристалличности определяется как процентное содержание кристаллической фракции в целлюлозном образце по уравнению

$$\% X_c^{RAMAN} = \frac{I_{1481}}{I_{1484} + I_{1462}} \times 100\%, \quad (1)$$

где I_{1462} и I_{1481} – интенсивности полос при 1462 и 1481 см⁻¹ в КР-спектрах соответственно.

Сорбционные характеристики образцов целлюлозы определяли с использованием растворов, содержащих (Бк/л): ⁹⁰Sr 6.5 × 10⁴, ²³³U 4.0 × 10⁴, ²³⁹Pu 1.0 × 10⁴, ²⁴¹Am 3.0 × 10⁴. Добавление ⁹⁰Sr, ²³³U, ²³⁹Pu, ²⁴¹Am проводили из дистиллированной воды и из растворов азотной кислоты, C(HNO₃) = 20 г/л. Эксперименты проводили при соотношении Т : Ж = 1 : 50, Значения рН исходных растворов для экспериментов с дистиллированной водой составляли 6.5–6.8.

После выхода на равновесие фазы разделили декантированием. С целлюлозой провели постадийную десорбцию (соотношение Т : Ж = 1 : 50, время контакта каждой фазы 2 ч при постоянном перемешивании 100 об/мин) по следующей схеме: I фракция – водорастворимая (дистиллированная вода); II фракция – обменная (1 М NH₄CH₃COO); III фракция – связанная по механизму поверхностного комплексообразования (1 М HCl); IV фракция – прочнофиксированные формы (6 М HCl).

Удельную активности радионуклидов в жидкой фазе измеряли на автоматическом жидко-сцинтилляционном низкофоновом альфа-бета-спектрометре Tri-Carb 3180TR/SL (Perkin Elmer) с использованием сцинтиллятора Perkin Elmer Optiphase Hisafe3 в соотношении сцинтиллятор : аликвота = 10 : 1.

По полученным данным рассчитывали значения степени сорбции (S) и коэффициента межфазового распределения (K_d) по формулам:

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%,$$

где C_0 и C – соответственно начальная и конечная удельная активность радионуклида в растворе, Бк/мл;

$$K_d = \frac{N}{C} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times \frac{V}{m},$$

где N – количество радионуклида в образце, Бк/г; V – объем жидкой фазы, мл; m – масса образца, г.

Модельный высокосолёный раствор РАО (I) с солесодержанием 167 г/л имел следующий состав (г/л): Na⁺ 42.9, K⁺ 7.40, Ca²⁺ 2.65, NH₄⁺ 10.5, NO₃⁻ 103.0, Cl⁻ 8.3, SO₄²⁻ 3.52; рН 8.5.

Модельный раствор РАО (II) содержал помимо компонентов РАО (I) органические соединения,

Таблица 1. Физико-механические параметры пленок БЦ, полученных на различных средах

Среда	Выход бактериальной целлюлозы, г/л	Толщина пленки, мкм	Растяжение, %	Степень кристалличности, %	Прочность на разрыв, МПа
НС	1.29 ± 0.01	19.5 ± 0.8	4.5 ± 0.2	40.4 ± 2.1	7.85 ± 0.52
75 г/л мелассы	2.34 ± 0.01	29.8 ± 1.2	0.6 ± 0.1	58.5 ± 3.1	9.91 ± 0.52

среди которых (г/л): ЭДТА 1, анионное ПАВ (сульфонол) 0.5, трансформаторное масло 0.05 мас%.

Во все модельные отходы добавляли радионуклиды с приведенными выше удельными активностями.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведено РЭМ изображение образца БЦ, выращенного на мелассной среде (БЦмел). Волокна целлюлозы имеют диаметр 20–30 нм и обеспечивают развитую поверхность образца. Определение площади поверхности образца БЦмел методом БЭТ позволило получить средние значения 180 м²/г при средней пористости 80% и среднем диаметре пор 2.5 нм. Параметры образца, выращенного на среде НС: площадь поверхности 195 м²/г, средняя пористость 85%, средний диаметр пор 6 нм.

Прочностные характеристики БЦ. Основные параметры пленок целлюлозы приведены в табл. 1. Установлено повышение выхода целлюлозы с использованием мелассной среды в среднем на 20%. Подробные данные по влиянию типа культивирования на выход БЦ и ее параметры приведены в

статье [20]. Использование мелассы позволило получить продукт с большей толщиной и степенью кристалличности. Однако это привело к шестикратному уменьшению пластичности (% растяжения) и незначительному уменьшению прочности на разрыв.

Полученные результаты позволяют заключить, что образцы БЦ обладают высокими прочностными характеристиками и могут быть использованы как в качестве основного материала для сорбции, так и в виде полимерных добавок к различным материалам. При этом БЦмел имеет большую толщину и кристалличность по сравнению с БЦст, что оптимально для использования ее в качестве сорбента.

ИК спектры полученных образцов приведены на рис. 2. Обнаружено несколько типичных для целлюлозы пиков: интенсивные пики в области 3200–3600 см⁻¹, обусловленные валентными колебаниями ОН-групп, менее интенсивный пик – 2896 см⁻¹, указывающий на валентные колебания групп С–Н. Пик с максимумом при 1654 см⁻¹ принадлежит деформационным колебаниям ОН-групп прочно связанной воды. Полосы поглощения в области 1000–1200 см⁻¹ обусловлены в основном валентными колебания-

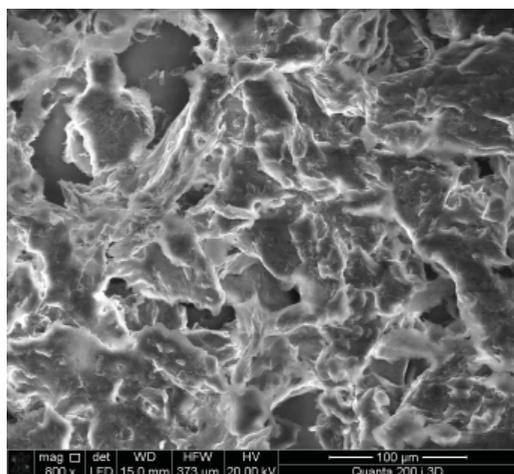
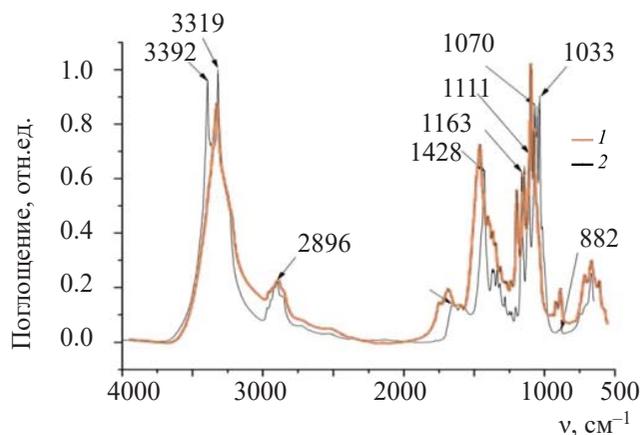
**Рис. 1.** РЭМ изображение образца БЦмел.**Рис. 2.** ИК спектр бактериальной целлюлозы: 1 – на безмелассной среде, 2 – на мелассной среде.

Таблица 2. Значения K_d (мл/г) радионуклидов для БЦ, полученной на мелассной и безмелассной средах

Радионуклид	БЦ безмелассная		БЦ мелассная	
	H ₂ O	HNO ₃	H ₂ O	HNO ₃
⁹⁰ Sr	150	0	90	4
²³³ U	90	6	75	15
²³⁸ Pu	420	15	370	30
²⁴¹ Am	725	1	740	40

ми С–О–С и С–О в спиртах. Небольшой пик при 882 см⁻¹ подтверждает наличие β-1,4-связей.

Данные ИК спектроскопии показывают, что полученные на обеих средах образцы БЦ являются идентичными, и их спектры не отличаются от классических спектров древесной целлюлозы [27]. Таким образом, в полученном материале основную роль в связывании металлов будут играть свободные гидроксильные группы.

Определение сорбционных параметров БЦ.

Анализ остаточного содержания радионуклидов в

растворе дистиллированной воды показал (рис. 3), что установление сорбционного равновесия для ⁹⁰Sr, ²³⁸Pu, ²⁴¹Am происходит в первые часы, при этом степень сорбции составляет ~75, 90 и ~95% соответственно. Равновесие в системе целлюлоза–²³³U наступает ступенчато, и максимальная степень сорбции ~65% достигается только спустя 14 сут. Данное поведение можно предположительно объяснить большим радиусом гидратированного радионуклида и стерическими трудностями его абсорбции.

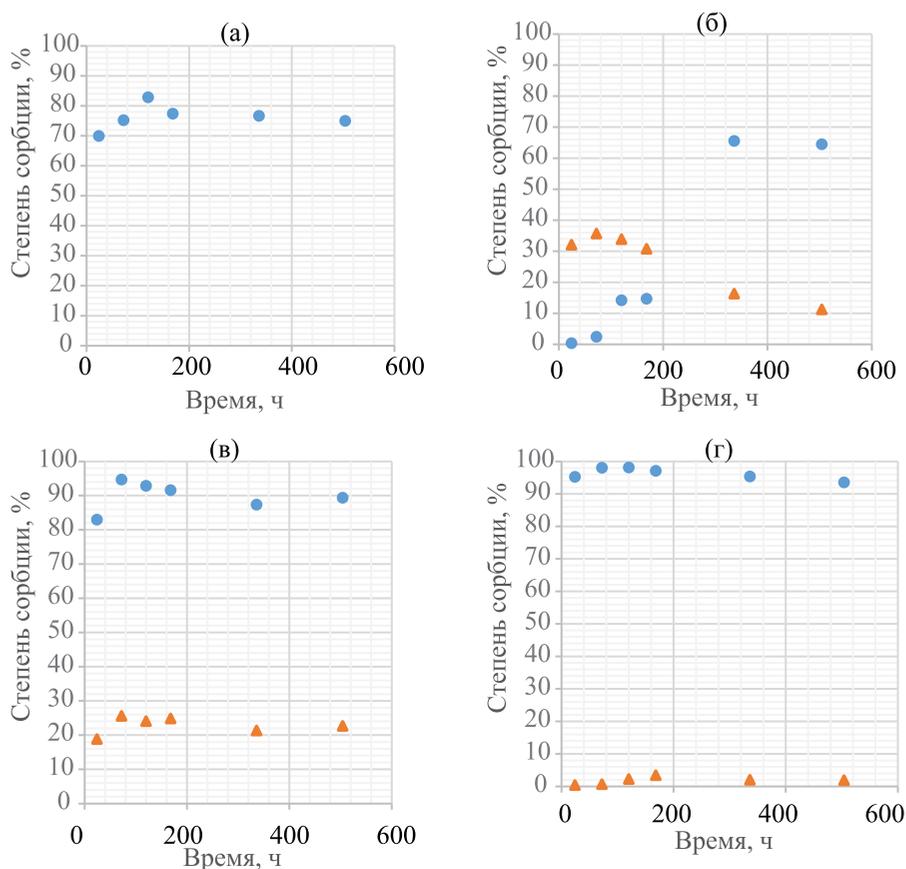


Рис. 3. Кинетика сорбции радионуклидов БЦ в растворе дистиллированной воды (синий маркер) и 1 М HNO₃ (красный маркер). (а) ⁹⁰Sr, (б) ²³³U, (в) ²³⁸Pu, (г) ²⁴¹Am.

При сорбции ^{238}Pu из кислой среды характер временной зависимости аналогичен характеру сорбции из нейтральной среды, установление равновесия также происходит на третий день, только показатели степени сорбции не превышают 25%. В случае сорбции ^{241}Am значения сорбции близки к долям процента, что типично для данного нуклида при его сорбции из кислых сред. Стоит отметить, что при сорбции ^{233}U максимальное значение поглощения наблюдается на третий день, после чего показатели сорбции падают, что можно объяснить деградацией целлюлозы в кислой среде.

Примечательно, что почти во всех сорбционных системах последнее значение кинетических зависимостей меньше предыдущего на несколько процентов, что может свидетельствовать об изменениях свойств целлюлозы спустя 14 сут контакта с рабочими растворами.

В табл. 2 приведены значения коэффициентов распределения для радионуклидов на БЦ, полученной на меласной и безмеласной средах. Установлено, что меласная БЦ обладает меньшей сорбционной емкостью в водной среде по сравнению с безмеласной. Это, скорее всего, связано с меньшей кристалличностью (большей аморфностью) безмеласной целлюлозы и большей доступностью свободных функциональных групп. При этом в кислой среде, напротив, меласная БЦ обладает большей сорбционной емкостью, поскольку за счет большей толщины и высокой кристалличности она менее подвержена разрушению; более того, при частичном растворении поверхности происходит высвобождение дополнительных сорбционных функциональных групп. Стоит добавить, что мак-

симальные значения коэффициентов распределения получены для плутония и америция.

Десорбция. Результаты селективной десорбции после сорбции радионуклидов из дистиллированной воды (рис. 4) показывают, что ^{90}Sr и ^{241}Am по обменному механизму сорбируются только на 11%, и после всех итераций десорбции на целлюлозе остается до 70% ^{90}Sr и 80% – ^{241}Am . При этом в случае селективного выщелачивания после сорбции из кислых растворов (рис. 4) ^{241}Am количественно смывается водой, что свидетельствует о механизме его иммобилизации в основном за счет образования ван-дер-Ваальсовых сил.

В целом, стоит отметить, что доля легкосмываемой фракции (I и II) для стронция составляет 20, для урана 70, для плутония 35 и для америция 12%. При работе в кислой среде для урана и плутония доля легкосмываемой фракции составляла в среднем 55%, для америция превышала 90%.

Результаты экспериментов по селективному выщелачиванию урана после сорбции как из дистиллированной воды, так и из растворов HNO_3 (рис. 5) указывают на преобладание механизма ионного обмена, на его долю приходится почти половина количества сорбированного ^{233}U , а 20–26% поглощенного радионуклида приходится на долю механизма поверхностного комплексообразования.

Характер селективного выщелачивания ^{238}Pu после сорбции из кислой среды аналогичен характеру выщелачивания ^{233}U . Основная доля (~44%) поглощенного образцом целлюлозы ^{238}Pu приходится на долю иммобилизованного металла по ионообменному механизму. При этом было обнаружено, что из дистиллированной воды ^{238}Pu сорбируется на 55%

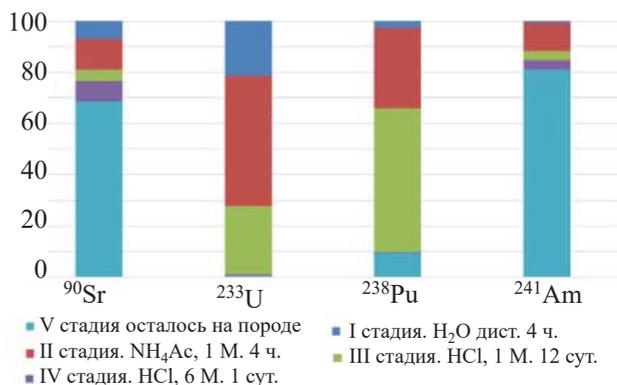


Рис. 4. Селективное каскадное выщелачивание радионуклидов из БЦ после сорбции из дистиллированной воды.

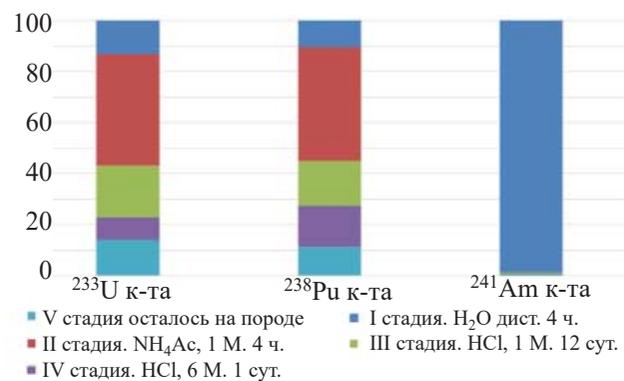


Рис. 5. Селективное каскадное выщелачивание радионуклидов из БЦ после сорбции из азотной кислоты.

Таблица 3. K_d (мл/г) радионуклидов при сорбции из модельных РАО различного состава на безмеласной и мелас-ной БЦ (БЦст и БЦмел)

Радионуклид	H ₂ O дист.		РАО (I)		РАО (II)	
	БЦст	БЦмел	БЦст	БЦмел	БЦст	БЦмел
⁹⁰ Sr	150	90	150	120	140	110
²³³ U	90	75	95	70	65	50
²³⁸ Pu	420	370	450	420	380	320
²⁴¹ Am	725	740	650	750	710	750

по механизму поверхностного комплексообразования, но имеет место и ионный обмен, на его долю приходится 33% сорбированного плутония.

В табл. 3 приведены коэффициенты распределения радионуклидов при их извлечении из высокосолевого и высокосолевого органического модельных отходов. Установлено, что БЦст практически не изменяет свои сорбционные параметры в модельном солевом и органических отходах. Во втором случае наблюдается 20–30%-ное снижение сорбционной емкости для урана и плутония по причине формирования в растворе их органических комплексов с ЭДТА.

В случае с БЦмел на РАО I наблюдается 30%-ное повышение сорбционной емкости для стронция и плутония, для урана и америция сорбция не изменилась. Для РАО II сорбционная емкость БЦмел незначительно возросла для стронция по сравнению с дистиллированной водой, при этом для урана наблюдается 30%-ное, а для плутония – 14%-ное снижение сорбции. Для америция сорбционная емкость значительно не изменилась.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучены физико-механические и сорбционные параметры бактериальной целлюлозы, полученной на стандартной (Hestrin–Schram) и меласной средах. На основании их механических свойств оба препарата можно использовать в качестве твердого сорбента. Сорбент на основе БЦст может быть использован для извлечения радионуклидов из дистиллированной воды – полученные значения коэффициентов распределения для Pu, Am и Sr составляют 420.6, 724.8 и 150.2 мл/г соответственно. Более кристаллическая БЦмел по сорбционным параметрам на 10–20% уступает более аморфной БЦст, при этом БЦмел более устойчива в азотнокислых средах. Со-

рбционные свойства обоих типов БЦ незначительно (в пределах 10%) изменяются в растворах с содержанием 167 г/л. При этом эффективность извлечения стронция и плутония высококристаллической целлюлозой возрастала. В экспериментах с высокосолевыми растворами, содержащими нефтепродукты и комплексоны, наблюдалось 20–30%-ное снижение сорбционной емкости для урана и плутония.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-05054).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Crini G. // Prog. Polym. Sci. 2005. Vol. 30. N 1. P. 38–70.
2. Ngah W.S.W., Teong L.C., Hanafiah M.A.K.M. // Carbohydr. Polym. 2011. Vol. 83. N 4. P. 1446–1456.
3. Dragan E.S., Dinu M.V. // Curr. Green Chem. 2015. Vol. 2, N 4. P. 342–353.
4. Велешко А.Н., Велешко И.Е., Румянцева Е.В., Дмитриева Н.А. // Экол. системы и приборы. 2013. № 11. С. 8–15.
5. Велешко А.Н., Кулюхин С.А., Велешко И.Е., Домантовский А.Г., Розанов К.В., Кислова И.А. // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 5. С. 439–445.
6. Alver E., Metin A.Ü., Çiftçi H. // J. Inorg. Organomet. Polym. 2014. Vol. 24, N 6. P. 1048–1054.
7. Wan Ngah W.S., Teong L.C., Wong C.S., Hanafiah M.A.K.M. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. Vol. 125, N 3. P. 2417–2425.

8. *Wan Ngah W.S., Teong L.C., Toh R.H., Hanafiah M.A.K.M.* // Chem. Eng. J. 2013. Vol. 223. P. 231–238.
9. *Hasan S., Ghosh T.K., Prelas M.A., Viswanath D.S., Boddu V.M.* // Nucl. Technol. 2007. Vol. 159. P. 59–71.
10. *Kosyakov V.N., Yakovlev N.G., Gorovoj L.F.* // Biotechnology for Waste Management and Site Restoration. Dordrecht: Springer, 1997. Col 34. P. 119–131.
11. *Aydin Y.A., Aksoy N.D.* // Proc. World Congr. on Engineering and Computer Science. 2009. Vol. 1. P. 20–22.
12. Biosynthesis and Biodegradation of Cellulose / Eds. C.H. Haigler, P.J. Weimer. New York: Dekker, 1991. 694 p.
13. *Taokaew S., Seetabhawang S., Siripong P., Phisalaphong M.* // Materials. 2013. Vol. 6, N 3. P. 782–794.
14. *Mikkelsen D., Flanagan B.M., Dykes G.A., Gidley M.J.* // J. Appl. Microbiol. 2009. Vol. 107, N 2. P. 576–583.
15. *Rani M.U., Appaiah K.A.A.* // J. Food Sci. Technol. 2013. Vol. 50, N 4. P. 755–762.
16. *Kotzamanidis C., Roukas T., Skaracis G.* // World J. Microbiol. Biotechnol. 2002. Vol. 18. P. 441–448.
17. *Revin V.V., Kostina E.G., Revina N.V., Shutova V.V.* // Braz. Arch. Biol. Technol. 2018. Vol. 61. e18160406.
18. *Revin V.V., Shutova V.V., Novokuptsev N.V.* // J. Biotechnol. 2016. Vol. 231. P. S8.
19. *Revin V.V., Shutova V.V.* // J. Biotechnol. 2015. Vol. 208. P. S116.
20. *Atykyan N., Revin V., Shutova V.* // AMB Expr. 2020. Vol. 10(84). P. 1–11.
21. *Galysh V.V., Kartel M.T., Janusz W., Skwarek E., Nikolaichuk A.A.* // Хімія, фізика та технологія поверхні. 2017. Т. 8, N 4. P. 384–392.
22. *Cheng R., Kang M., Zhuang S., Shi L., Zheng X., Wang J.* // J. Hazard. Mater. 2019. Vol. 364. P. 645–653.
23. *Zhuang S., Wang J.* // Radiochim. Acta. 2019. Vol. 107, N 6. P. 459–467.
24. *Hokkanen S., Bhatnagar A., Sillanpää M.* // Water Res. 2016. Vol. 91. P. 156–173.
25. *Hestrin S., Schramm M.* // Biochem. J. 1954. Vol. 58, N 2. P. 345–346.
26. *Schenzel K., Fischer S.* // Lenzinger Ber. 2004. Vol. 83. P. 64–70.
27. *Szymańska-Chargot M., Cybulska J., Zdunek A.* // Sensors. 2011. Vol. 11, N 6. P. 5543–5560.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ УРАНА В МАТРИЦЕ Al_2O_3

© 2021 г. В. В. Кулемин, Е. П. Красавина, М. П. Горбачева, И. А. Румер,
А. А. Бессонов, В. Б. Крапухин, С. А. Кулюхин*

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

Поступила в редакцию 22.07.2020, после доработки 07.09.2020, принята к публикации 14.09.2020

Исследована иммобилизация урана в матрице Al_2O_3 . Модифицирование прекурсоров Al_2O_3 , содержащих 10 мас% $UO_2(NO_3)_2$, проводили тремя способами: 1) нагревание прекурсора на воздухе в течение 5 ч при температурах 573, 973 и 1273 К; 2) обработка прекурсора раствором 0.5 моль/л гидразин-гидрата (ГГ) в течение 2 ч, высушивание до воздушно-сухого состояния при 383 К с последующим нагреванием на воздухе в течение 5 ч при температурах 573, 973 и 1273 К; 3) обработка прекурсора раствором 2.0 моль/л аммиака с последующим высушиванием и нагреванием, как в способе (2). Анализ рентгенограмм синтезированных композитов показал, что прокаливание материалов до $T \sim 600$ К приводит к образованию в составе композитов гидратов UO_3 различного состава, а при $T > 950$ К – U_3O_8 . Установлено, что через 24 ч контакта композитов с H_2O при 298 К величина выщелачивания урана из исследованных образцов равна $\sim(10^{-2}-10^{-3})$ г U/(г · сут) для образцов, прокаленных при 383 и 573 К, и $\sim(10^{-4}-10^{-5})$ г U/(г · сут) для образцов, прокаленных при 973 и 1273 К.

Ключевые слова: оксид алюминия, уран, выщелачивание.

DOI: 10.31857/S0033831121050099

В настоящее время одним из вариантов промежуточного хранения долгоживущих радионуклидов, выделяемых при переработке ОЯТ, до окончательного решения вопроса обращения с ними может быть хранение радионуклидов в устойчивой форме после их иммобилизации на неорганическом носителе. Радионуклиды переводят в отвержденное состояние путем упаривания их растворов досуха в присутствии неорганического сорбента (процесс сверхстехиометрической сорбции). Конечными продуктами являются насыщенный радионуклидами неорганический сорбент (твердая фаза) и очищенный конденсат (жидкая фаза).

В работах [1–5] описан метод концентрирования радиоактивных элементов путем сверхстехиометрической сорбции радионуклидов на силикагеле. Данный способ позволяет получить конечный продукт со следующим содержанием Cs, Sr, Tc и актинидов (Np, Pu) в матрице силикагеля (мг/г): Cs 500, Sr 200, Tc 400, Np 1300, Pu 800. Главным недостатком такого способа иммобилизации радиоактивных элементов является высокая вымываемость радио-

нуклидов из неорганических матриц. Поэтому всегда проводят кальцинацию солей радиоактивных элементов. В работе [5] после прокаливания насыщенного радионуклидами силикагеля при температуре 473–698 К получены формы для промежуточного хранения Np, Pu и Tc в виде гранулированной матрицы с иммобилизованными Np_2O_5 , $Pu(SO_4)_2$ и TcO_2 . При необходимости радионуклиды могут быть извлечены десорбцией и отправлены на повторное использование или переведены в более устойчивые матрицы и захоронены. Одновременно отмечено, что для данного процесса разработана общая структура технологической схемы, причем для действующей технологии завода РТ-1 проведена опытно-промышленная проверка по получению формы промежуточного хранения нептуния при переработке его десорбата.

Основным недостатком предлагаемого способа является тот факт, что при упаривании растворов радионуклидов досуха в присутствии неорганического сорбента кристаллическая фаза соединений радиоактивных элементов образуется не только

внутри силикагеля, но и на его поверхности. В результате при любом механическом воздействии на силикагель возможно удаление пылеобразной массы соединений радиоактивных элементов с поверхности гранул. Кроме того, при полном упаривании раствора возможно образование порошкообразных солей радиоактивных элементов вне матрицы силикагеля, поскольку последняя фракция раствора, насыщенная солями радионуклидов, может оказаться вне матрицы на дне емкости, в которой проводят упаривание. Образование пылящих высокоактивных порошков усложнит проведение любых последующих операций.

С учетом возможности использования гранулированных материалов в качестве матриц для промежуточного хранения долгоживущих радионуклидов, выделяемых при переработке ОЯТ, представляется актуальным исследование возможности применения гранулированного Al_2O_3 для иммобилизации долгоживущих актинидов. В этой связи цель работы состояла в изучении процесса иммобилизации урана (аналог Np, Pu) в матрице Al_2O_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ марки х.ч., дистиллированную воду, гранулированный Al_2O_3 (ТУ 2163-004-81279872-01) в виде шариков диаметром 6–8 мм. Гидразин-гидрат и аммиак были марки х.ч.

Во избежание образования порошкообразного $UO_2(NO_3)_2 \cdot H_2O$ вне матрицы Al_2O_3 импрегнирование гранулированного Al_2O_3 проводили методом пропитки матрицы водными растворами $UO_2(NO_3)_2$ с последующим высушиванием при 383 К до воздушно-сухого состояния. Объем раствора составлял ~50% свободного объема Al_2O_3 . Количество $UO_2(NO_3)_2$ в водном растворе соответствовало его содержанию в гранулированных Al_2O_3 , равному 10 мас%. Время выдержки гранул Al_2O_3 , пропитанных водным раствором $UO_2(NO_3)_2$, перед высушиванием при 383 К составляло 2 ч. Следует отметить, что метод пропитки позволяет использовать более концентрированные растворы уранилнитрата.

Модифицирование прекурсоров Al_2O_3 , содержащих 10 мас% $UO_2(NO_3)_2$ или ~4.75 мас% U, проводили тремя способами. Первый заключался

в нагревании прекурсора на воздухе в течение 5 ч при температурах 573, 973 и 1273 К. Второй способ заключался в обработке прекурсоров раствором 0.5 моль/л гидразин-гидрата (ГГ) в течение 2 ч с последующим высушиванием при 383 К до воздушно-сухого состояния и нагреванием на воздухе в течение 5 ч при температурах 573, 973 и 1273 К. Объем раствора ГГ, взятого для обработки прекурсоров, составлял ~80% свободного объема Al_2O_3 . Третий способ заключался в обработке прекурсоров раствором 2.0 моль/л аммиака в течение 2 ч с последующим высушиванием при 383 К до воздушно-сухого состояния и нагреванием на воздухе в течение 5 ч при температурах 573, 973 и 1273 К. Объем раствора NH_4OH , взятого для обработки прекурсоров, составлял ~80% свободного объема Al_2O_3 .

Синтезированные композитные материалы (далее – композиты) и их обозначения приведены в табл. 1.

Физические адсорбционные характеристики исследованных композитов определяли на анализаторе Nova 2200 фирмы Quantachrome Instruments (США). В работе в качестве адсорбата использовался азот марки 0. Определение физических адсорбционных характеристик проводили при температуре жидкого азота (77.350 К).

Механическую прочность гранул композитов измеряли на приборе МП-2С, схема которого приведена в работе [6]. Образцы исследованных композитов представляют собой смесь частиц – колотых, полусферических и сферических. Для измерения отбирали сферические гранулы со средним диаметром 0.07 ± 0.01 см в количестве 12 шт. Гранулы испытывали на сжатие в статических условиях на приборе МП-2С при скорости нагружения $0.1 \text{ см} \cdot \text{мин}^{-1}$. Механическая прочность гранул $P_{\text{ср}}$ ($\text{кг} \cdot \text{см}^{-2}$) рассчитана на основании проведенных измерений по следующей формуле:

$$P_{\text{ср}} = 4P/\pi d^2, \quad (1)$$

где P – нагрузка (кг), d – диаметр гранул исследованных сорбционных материалов (см).

Порошкообразные рентгенограммы синтезированных композитов на основе Al_2O_3 , содержащего соединения урана, получали на рентгеновском порошковом дифрактометре AERIS фирмы Malvern Panalytical (Netherlands) при следующих параметрах: излучение CuK_α (длина волны 1.542 Å),

Таблица 1. Условия синтеза и обозначения урансодержащих композитов на основе γ - Al_2O_3^a

Условия синтеза	Обозначение
Нагрев Al_2O_3 -10 мас% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в течение 24 ч при 383 К	Al_2O_3 -U
Нагрев Al_2O_3 -U в течение 5 ч при 573 К	Al_2O_3 -U-573
Нагрев Al_2O_3 -U в течение 5 ч при 973 К	Al_2O_3 -U-973
Нагрев Al_2O_3 -U в течение 5 ч при 1273 К	Al_2O_3 -U-1273
1) Пропитка Al_2O_3 -10 мас% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ раствором 0.5 моль/л ГГ в течение 2 ч; 2) нагрев в течение 24 ч при 383 К	Al_2O_3 -U-ГГ
Нагрев Al_2O_3 -U-ГГ в течение 5 ч при 573 К	Al_2O_3 -U-ГГ-573
Нагрев Al_2O_3 -U-ГГ в течение 5 ч при 973 К	Al_2O_3 -U-ГГ-973
Нагрев Al_2O_3 -U-ГГ в течение 5 ч при 1273 К	Al_2O_3 -U-ГГ-1273
1) Пропитка Al_2O_3 -10 мас% $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ раствором 2.0 моль/л NH_4OH в течение 2 ч; 2) нагрев в течение 24 ч при 383 К	Al_2O_3 -U-Амк
Нагрев Al_2O_3 -U-Амк в течение 5 ч при 573 К	Al_2O_3 -U-Амк-573
Нагрев Al_2O_3 -U-Амк в течение 5 ч при 973 К	Al_2O_3 -U-Амк-973
Нагрев Al_2O_3 -U-Амк в течение 5 ч при 1273 К	Al_2O_3 -U-Амк-1273

^aГГ – гидразин-гидрат, Амк – аммиак

Ni фильтр, 40 кВ, 15 мА. Для каждого образца порошковые рентгенограммы снимали по 3 раза при скорости сканирования 0.27 с^{-1} и шаге сканирования 2θ , равном 0.011 град.

Эксперименты по выщелачиванию урана из композитов в H_2O проводили при температуре 298 К в течение 24 ч. Содержание урана в выщелатах определяли методом масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре марки iCAP Qc (Thermo Scientific, США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены физико-химические характеристики синтезированных композитов на основе Al_2O_3 , содержащего соединения урана.

Как видно из табл. 2, условия синтеза композитов существенным образом сказываются на их физических адсорбционных характеристиках.

Повышение температуры прокаливания композитов от 383 до 973 К приводит к увеличению всех их физических адсорбционных характеристик. Так, удельная поверхность увеличивается в ~ 1.5 – 2.0 раза, объем пор – в ~ 1.8 – 2.2 раза и средний диаметр пор – в ~ 1.1 – 1.3 раза (опыты 1–3, 5–7,

9–11, табл. 2). Дальнейшее нагревание образцов при температуре 1273 К приводит к резкому снижению удельной поверхности (в ~ 5 – 10 раз) и объема пор (в ~ 3 – 6 раз), но одновременно к заметному возрастанию среднего размера пор (в ~ 2.5 – 3.5 раза) (опыты 4, 8, 12, табл. 2).

Аналогичная картина наблюдалась при исследовании механической прочности композитов на сжатие. Так, повышение температуры прокаливания композитов от 383 до 973 К практически не сказывается на их механической прочности. Независимо от условий синтеза композитов механическая прочность находится в диапазоне от 65 до 85 кг/см². При увеличении температуры прокаливания до 1273 К механическая прочность композитов уменьшается в ~ 4 – 8 раз до значения 11–18 кг/см². Уменьшение механической прочности хорошо коррелирует с увеличением среднего размера пор и уменьшением удельной поверхности, т.е. в результате прокаливания при 1273 К происходит рост кристаллитов с образованием крупных агрегатов с относительно рыхлой структурой.

Изменение вышеуказанных характеристик образцов в процессе нагревания может быть связано с различными факторами, такими как взаимодействие Al_2O_3 с продуктами терморазложения различных соединений урана, образование различных

Таблица 2. Физические адсорбционные характеристики и механическая прочность композитов на основе Al₂O₃, содержащего соединения урана

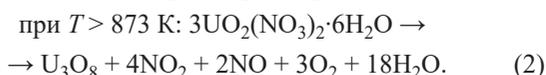
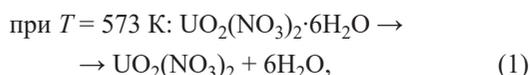
Номер опыта	Композитный материал	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм ^a	$P_{ср}$, кг/см ²
1	Al ₂ O ₃ -U	106.8	0.17	4.04	67 ± 5
2	Al ₂ O ₃ -U-573	135.2	0.20	4.10	82 ± 7
3	Al ₂ O ₃ -U-973	179.6	0.33	5.12	84 ± 10
4	Al ₂ O ₃ -U-1273	18.2	0.06	13.22	11 ± 2
5	Al ₂ O ₃ -U-ГГ	100.1	0.16	4.06	72 ± 3
6	Al ₂ O ₃ -U-ГГ-573	115.1	0.18	4.08	65 ± 5
7	Al ₂ O ₃ -U-ГГ-973	153.8	0.29	5.07	75 ± 6
8	Al ₂ O ₃ -U-ГГ-1273	16.8	0.05	13.22	15 ± 2
9	Al ₂ O ₃ -U-Амк	92.5	0.15	4.06	78 ± 6
10	Al ₂ O ₃ -U-Амк-573	118.0	0.18	4.09	80 ± 10
11	Al ₂ O ₃ -U-Амк-973	187.5	0.33	4.97	73 ± 4
12	Al ₂ O ₃ -U-Амк-1273	18.2	0.05	12.98	18 ± 2

^aПриведено среднее значение размера пор

химических форм урана в матрице Al₂O₃, фазовый переход γ -Al₂O₃ в α -Al₂O₃.

Известно, что при нагревании γ -Al₂O₃ до 1273 К происходит фазовый переход γ -Al₂O₃ в α -Al₂O₃ [7]. Одновременно в результате терморазложения соединений, входящих в состав прекурсоров исследованных композитов, происходит изменение химической формы урана в матрице Al₂O₃.

Так, при нагревании прекурсора Al₂O₃-U на воздухе при температурах 573, 973 и 1273 К возможно протекание следующих реакций:



Исходя из реакций (1) и (2) можно предположить, что в образце Al₂O₃-U-573 уран будет присутствовать в виде безводного UO₂(NO₃)₂, а в образцах Al₂O₃-U-973 и Al₂O₃-U-1273 – в виде U₃O₈. Однако не исключено, что Al₂O₃ может катализировать разложение UO₂(NO₃)₂·6H₂O с образованием различных по составу гидратов UO₃·nH₂O.

При обработке прекурсора Al₂O₃-U раствором ГГ возможно образование UO₂·nH₂O, который при нагревании на воздухе при $T = 573$ К перейдет в UO₂ и при $T > 873$ К окислится до U₃O₈. Поэтому можно предположить, что в образце

Al₂O₃-U-ГГ уран будет присутствовать в виде UO₂·nH₂O, в образце Al₂O₃-U-ГГ-573 – в виде UO₂ и в образцах Al₂O₃-U-ГГ-973 и Al₂O₃-U-ГГ-1273 – в виде U₃O₈.

При обработке прекурсора Al₂O₃-U раствором NH₄OH возможно образование гидроксидной фазы состава UO₂(OH)₂ (или UO₃·H₂O), которая при нагревании на воздухе при $T = 573$ К перейдет в UO₃, а при $T > 873$ К – в U₃O₈. Поэтому можно предположить, что в образце Al₂O₃-U-Амк уран будет присутствовать в виде UO₂(OH)₂, в образце Al₂O₃-U-Амк-573 – в виде UO₃ и в образцах Al₂O₃-U-Амк-973 и Al₂O₃-U-Амк-1273 – в виде U₃O₈. Однако не исключено, что Al₂O₃ может катализировать восстановление UO₃ аммиаком до UO₂.

Визуальное изучение расколотых сферических гранул показало, что распределение урана по грануле неоднородно. Весь уран концентрируется в верхнем слое гранулы, при этом ядро гранулы остается без изменений.

С целью установления возможных форм существования урана в составе композитов для них были получены порошковые рентгенограммы. При этом, учитывая неравномерность распределения соединений урана по объему матрицы Al₂O₃, порошковые рентгенограммы были сняты как для их ядра диаметром около 2 мм (рис. 1), так и для верхнего слоя гранул композитов (рис. 2).

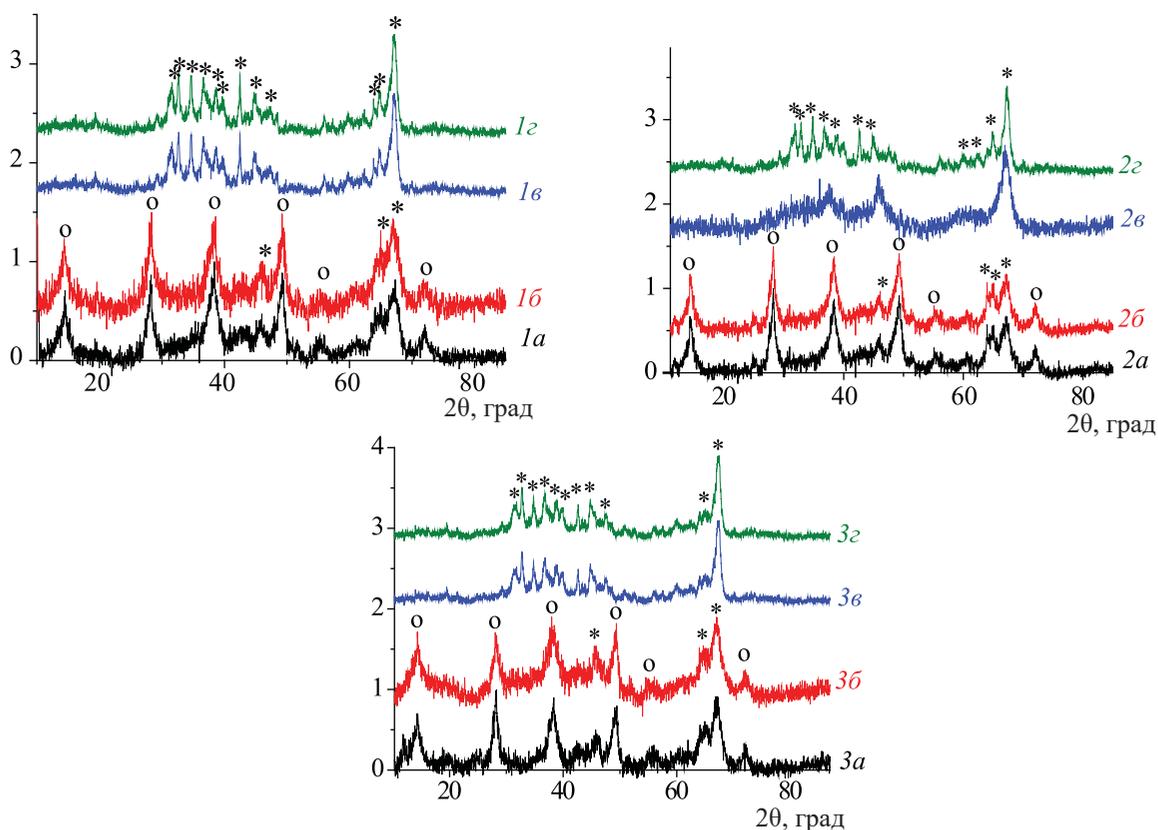


Рис. 1. Порошковые рентгенограммы ядер гранул исследованных образцов и прекурсоров композитов: *1a* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U}$, *1б* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-573}$, *1в* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-973}$, *1г* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-1273}$; *2a* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-ГГ}$, *2б* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-ГГ-573}$, *2в* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-ГГ-973}$, *2г* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-ГГ-1273}$, *3a* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк}$, *3б* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-573}$, *3в* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-973}$, *3г* – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-1273}$ (звездочками обозначены рефлексы Al_2O_3 , кружочками – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; то же на рис. 2).

На рис. 1 приведены порошковые рентгенограммы ядер гранул исследованных образцов и прекурсоров композитов. Из рис. 1 видно, что порошковые рентгенограммы ядер гранул всех прекурсоров (дифрактограммы *1a*, *2a* и *3a*) и композитов, прокаленных при 573 К (*1б*, *2б* и *3б*), содержат рефлексы, характерные для Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [8]. В то же время порошковые рентгенограммы ядер гранул образцов, прокаленных при 973 К (дифрактограммы *1в*, *2в* и *3в*) и 1273 К (дифрактограммы *1г*, *2г* и *3г*), содержат рефлексы, характерные только для Al_2O_3 [8].

Анализ порошковых дифрактограмм ядер гранул различных прекурсоров и композитов показал, что все полученные порошковые рентгенограммы не содержат интенсивных рефлексов, характерных для соединений урана. Это позволяет сделать вывод о том, что гранулы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ пропитываются водными растворами на глубину не более 4 мм.

Таким образом, можно заключить, что состав ядер гранул зависит только от температуры прокаливания материала и не зависит от состава модифицирующих растворов. При этом наблюдается аналогия как между рентгенограммами для материалов, прокаленных при 383 и 573 К, так и для материалов, прокаленных при 973 и 1273 К.

В отличие от ядра гранул состав оболочек весьма различен и содержит помимо Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ также различные соединения урана.

Как видно из рис. 2, порошковые рентгенограммы для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-573}$ (дифрактограммы *1a* и *1б*) содержат практически одни и те же рефлексы, часть из которых хорошо совпадает с рефлексами, характерными для Al_2O_3 [8]. Другие полосы характерны для различных соединений урана, включая полосы $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [8].

Порошковые рентгенограммы для $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-973}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-1273}$ (дифрактограммы *1в* и *1г*, рис. 2)

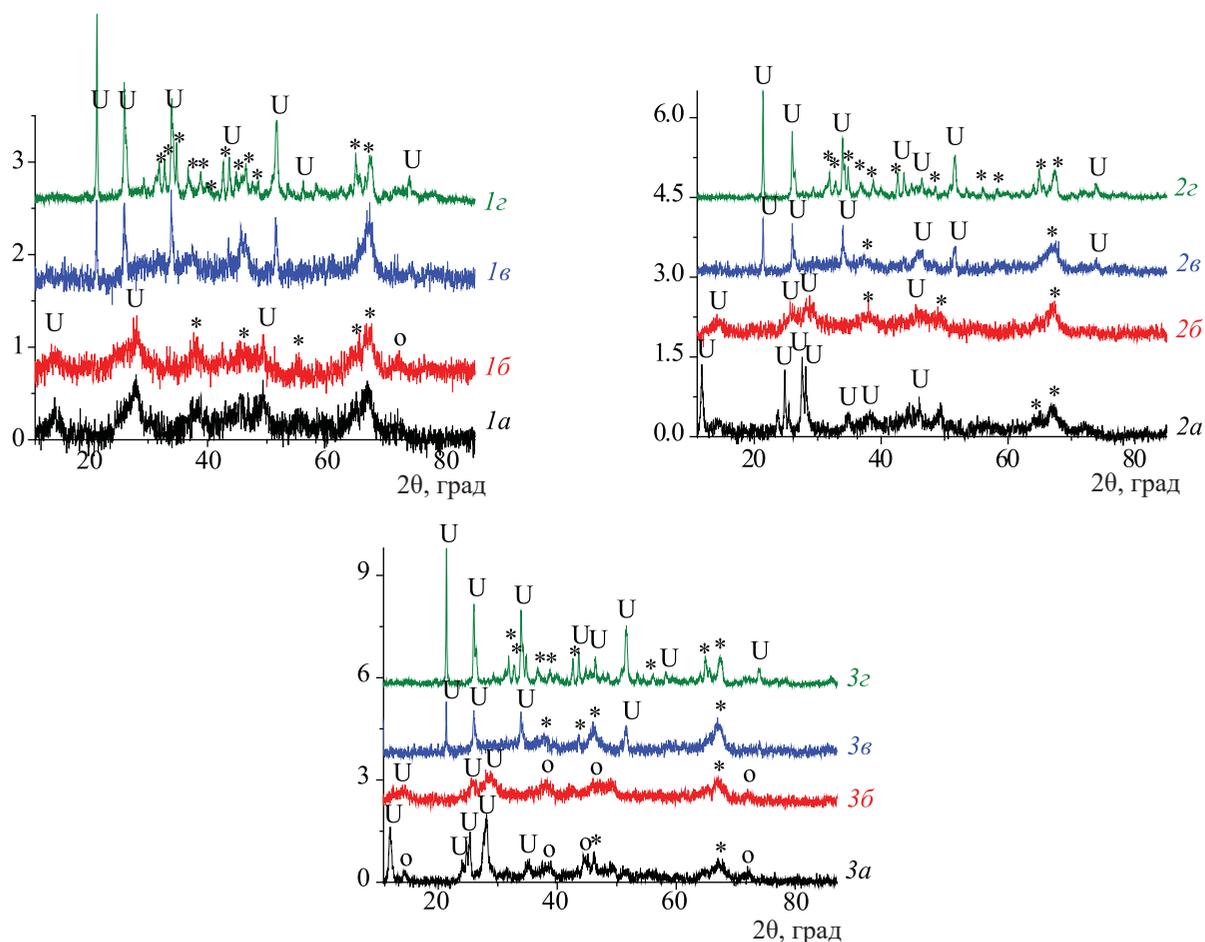


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы оболочек гранул исследованных образцов и прекурсоров композитов: *1a* – Al_2O_3 -U, *1b* – Al_2O_3 -U-573, *1v* – Al_2O_3 -U-973, *1z* – Al_2O_3 -U-1273, *2a* – Al_2O_3 -U-ГГ, *2b* – Al_2O_3 -U-ГГ-573, *2v* – Al_2O_3 -U-ГГ-973, *2z* – Al_2O_3 -U-ГГ-1273, *3a* – Al_2O_3 -U-Амк, *3b* – Al_2O_3 -U-Амк-573, *3v* – Al_2O_3 -U-Амк-973, *3z* – Al_2O_3 -U-Амк-1273. U – рефлексы соединений урана.

также совпадают между собой и содержат практически одни и те же рефлексы, часть из которых характерна для Al_2O_3 [8]. Помимо рефлексов, характерных для Al_2O_3 , в рентгенограммах также присутствуют интенсивные рефлексы, характерные для U_3O_8 [8]. Таким образом, в отличие от Al_2O_3 -U и Al_2O_3 -U-573 основной фазой урана, присутствующей в оболочке гранул композитов Al_2O_3 -U-973 и Al_2O_3 -U-1273, является U_3O_8 .

Для композитов, модифицирование прекурсоров которых проводили путем пропитки раствором ГГ, порошковые рентгенограммы Al_2O_3 -U-ГГ и Al_2O_3 -U-ГГ-573 заметно различаются. Неожиданно оказалось, что порошковая рентгенограмма Al_2O_3 -U-ГГ содержит рефлексы, характерные для $\text{UO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ и $7\text{UO}_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ [8], и не имеет интенсивных реф-

лексов, характерных для $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (дифрактограмма *2a* рис. 2). Отсутствие $\text{UO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в составе Al_2O_3 -U-ГГ связано с тем, что при синтезе композита, по-видимому, не были достигнуты условия стабилизации UO_2 . Как известно из работы [9], стабилизация фазы UO_2 , образующейся в результате взаимодействия $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ с ГГ, происходит только после длительного ее нагревания при температуре 393 К в присутствии маточного раствора, содержащего избыток ГГ.

В дальнейшем после прокаливания образца Al_2O_3 -U-ГГ при температуре 573 К интенсивные полосы гидратов UO_3 исчезают (дифрактограмма *2b* рис. 2). Порошковая рентгенограмма принимает вид, близкий к порошковой рентгенограмме образца Al_2O_3 -U-573.

Порошковые рентгенограммы образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-ГГ-973}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-ГГ-1273}$ (дифрактограммы 2в и 2г, рис. 2) близки к рентгенограммам образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-973}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-1273}$ (дифрактограммы 1в и 1г, рис. 2) и содержат рефлексы, характерные для Al_2O_3 и U_3O_8 [8].

Анализ порошковых рентгенограмм образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-573}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-973}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-1273}$ (дифрактограммы 3а, 3б, 3в и 3г, рис. 2) показал, что данные дифрактограммы практически совпадают с дифрактограммами образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-ГГ}$, прокаленных при аналогичной температуре. Таким образом, в образцах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-573}$ присутствуют гидраты UO_3 , а в $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-973}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-U-Амк-1273}$ – U_3O_8 .

В результате анализа порошковых рентгенограмм синтезированных композитов можно сделать вывод о том, что прокаливание материалов до $T \sim 600$ К приводит к образованию в составе композитов гидратов UO_3 различного состава. При прокаливании материалов выше $T \sim 950$ К в составе композитов происходит образование U_3O_8 .

Поскольку во всех образцах уран присутствует в виде оксидов или их гидратов, то представляло интерес изучить выщелачивание урана из образцов в воду. Нами установлено, что через 24 ч контакта композитов с H_2O при 298 К величина выщелачивания урана из исследованных образцов составляет $\sim(10^{-2}\text{--}10^{-3})$ г U/(г · сут) для образцов, прокаленных при 383 и 573 К, и $\sim(10^{-4}\text{--}10^{-5})$ г U/(г · сут) для образцов, прокаленных при 973 и 1273 К. Важно отметить, что степень выщелачивания урана в воду из образцов, прокаленных при 383 и 573 К, практически совпадает с растворимостью UO_3 (0.001–0.002 г/л при 373–923 К [10]) и $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.009 г/л при 298 К [11]). В то же время степень выщелачивания урана из образцов, прокаленных при 973 и 1273 К, практически на 2–3 порядка ниже растворимости чистой U_3O_8 (0.012 г/л при 623 К [10]). Резкое уменьшение степени выщелачивания U из Al_2O_3 связано, по-видимому, с тем фактом, что в матрице Al_2O_3 , прокаленной при 973 и 1273 К, доступ молекул воды к центрам кристаллизации урана существенно затруднен.

В заключение следует отметить, что Al_2O_3 , как и силикагель, может быть использован в качестве матрицы для промежуточного хранения долгоживу-

щих радионуклидов, таких как Np, Pu и Tc. Кроме того, неорганические матрицы, включая Al_2O_3 , могут быть использованы для временного контролируемого хранения Cm после его разделения с Am с возможностью дальнейшего извлечения Pu, накопленного в результате распада Cm. Одновременно кальцинированные минеральные матрицы, содержащие различные радионуклиды, могут быть использованы для их долговременного захоронения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Часть измерений была выполнена с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Президиума РАН (программа фундаментальных исследований № 34П «Актуальные проблемы физикохимии поверхности и создания новых композитных материалов» (акад. А.Ю. Цивадзе)).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение. / Под ред. Б.Н. Ласкорина. М.: Атомиздат, 1977. С. 150–151, 196–200.
2. *Nardova A.K., Filippov E.A., Korchenkin K.K., Dzekun E.G., Mashkin A.N.* // Proc. Int. Conf. on Decommissioning and Decontamination and on Nuclear and Hazardous Waste Management (Spectrum'98). Denver, USA, Sept. 13–18, 1998. Vol. 1. P. 738.
3. *Dzekun E.G., Korchenkin K.K., Mashkin A.N., Kolupaev D.N., Nardova A.K., Parfanovich B.N., Filippov E.A.* // Proc. Int. Conf. on Decommissioning and Decontamination and on Nuclear and Hazardous Waste Management (Spectrum'98). Denver, USA, Sept. 13–18, 1998. Vol. 1. P. 732.
4. *Egorov N.N., Nardova A.K., Filippov E.A., Starchenko V.A.* Plutonium and Actinides Immobilization

- in Ceramic (Silica Gel Technology and Gasostatic Hot Pressing) // Proc. Int. Conf. «Waste Management 1999» (WM'99). Tucson, USA, Feb. 28–March 4, 1999. P. 43.
5. Корченкин К.К., Машкин А.Н., Дзекун Е.Г., Парфянович Б.Н., Филиппов Е.А. Использование силикагеля для промежуточного хранения долгоживущих радионуклидов // http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/33/026/33026304.pdf (дата посещения: 15.08.2020)
 6. Селиверстов А.Ф., Лагунова Ю.О., Кулюхин С.А., Ершов Б.Г. // ЖПХ. 2017. Т. 90, № 3. С. 332.
 7. Чукин Г.Д. Структура оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. М.: Паладин, 2010. 288 с.
 8. JCPDS–Int. Centre for Diffraction Data.
 9. Ильин Е.Г., Бейрахов А.Г., Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д., Мясоедов Б.Ф. // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 4. С. 297.
 10. Hala J., Miyamoto H. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2019. Vol. 36, N 4. P. 1417.
 11. Gayer K.H., Leider H. // J. Am. Chem. Soc. 1955. Vol. 77, N 6. P. 1448.

МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ СТРУВИТОВ ДЛЯ ОТВЕРЖДЕНИЯ ВЫСОКОСОЛЕВЫХ БОРСОДЕРЖАЩИХ ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2021 г. О. А. Кононенко, В. В. Милютин*, В. И. Макаренко

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

Поступила в редакцию 25.05.2020, после доработки 05.12.2020, принята к публикации 12.12.2020

Исследованы процессы, происходящие при образовании матриц струвитов (фосфатов калия-магния и аммония-магния) в среде высокосолевых борсодержащих модельных растворов, имитирующих упаренные кубовые остатки АЭС с реакторами типа ВВЭР. Получены зависимости прочности матриц от содержания солей в матрице, определены основные фазы, ответственные за прочность. Показано, что матрицы, синтезированные при стехиометрическом соотношении реагентов – MgO и NH₄H₂PO₄, по прочности и выщелачиванию β-радионуклидов не удовлетворяют требованиям к цементированным радиоактивным отходам. Внесение при синтезе матриц 10–20%-ного избытка MgO позволяет значительно увеличить прочность матриц и снизить степень выщелачивания ¹³⁷Cs. Получены матрицы, содержащие до 17–17.5 мас% солей, что в 1.7–2.5 раза больше по сравнению с портландцементными матрицами, и полностью удовлетворяющие требованиям к цементированным радиоактивным отходам.

Ключевые слова: струвит, жидкие радиоактивные отходы, оксид магния, выщелачивание цезия.

DOI: 10.31857/S0033831121050105

В процессе эксплуатации современных АЭС образуется значительное количество радиоактивных отходов (РАО), наибольший объем среди которых составляют высокосолевые кубовые остатки (КО). Удельная активность КО составляет, как правило, 10⁶–10⁸ Бк/л и более чем на 95% обусловлена радионуклидами цезия. Солевой состав КО АЭС с реакторами РБМК представлен, главным образом, нитратом натрия, для АЭС с реакторами ВВЭР – нитратами и боратами натрия и калия. В целях сокращения объема эти растворы упаривают до концентрации солей свыше 500 г/л, получая доупаренные кубовые остатки (ДКО).

Для надежной изоляции ДКО включают в твердые матрицы. Наиболее эффективны для включения ДКО боросиликатные стекломатрицы [1, 2]. В них можно поместить до 40 мас% солей из ДКО [3]. Такие матрицы готовят путем сплавления солевой части ДКО со специально подобранной

шихтой при температурах 1150–1250°C, используя керамические или индукционные плавители [4]. Состав шихты может быть следующим, мас% [5]: SiO₂ 15, Na₂O 9, CaBSiO₄(OH) (датолит) 24, Al₂O₃·4SiO₂·H₂O (бентонит) 9, Fe₂O₃ 3, нелетучие оксиды из РАО 40. При остекловывании ДКО происходит денитрация NaNO₃ с выделением оксидов азота и образованием силикатов натрия [6]. Силикаты и бораты натрия, а также оксиды радиоактивных элементов-металлов химически взаимодействуют с шихтой, входя в состав стекла. Образующаяся по охлаждению расплава стекла матрица имеет скорости выщелачивания радионуклидов ниже 10⁻⁵ г/(см²·сут) и низкую растворимость в природных водах. Эти характеристики позволяют размещать остеклованные отходы низкого и среднего уровней активности в различных геологических средах без дополнительных инженерных барьеров [7]. К числу недо-

статков остекловывания относятся унос радионуклидов цезия при температурах варки стекла [8, 9], сложности с дозированием шихты и необходимость специальной системы для восстановления выделяющихся при денитрации оксидов азота до азота [10], высокие капиталовложения на создание и энергозатраты на функционирование установок по остекловыванию [11, 12], небольшой срок службы оборудования, образование вторичных радиоактивных отходов – отработанных сорбентов из систем воздухоочистки от радионуклидов цезия. Кроме того, в ДКО разных АЭС с ВВЭР соотношение между Na и В может варьироваться в широких пределах. Поскольку Na и В из ДКО при варке боросиликатного стекла химически входят в состав стекломатрицы, а соотношение между Na, В, Si и Al для получения качественного стекла строго регламентировано, для каждого соотношения Na/В требуется корректировать состав шихты, что требует серьезных лабораторных исследований [7].

Создание более дешевого и безопасного способа отверждения высокосолевых среднеактивных РАО, в результате которого получались бы матрицы с наполнением по солевой части РАО, приближающимся к аналогичному показателю для стекломатриц, является сложной и актуальной задачей.

Наиболее дешевым и безопасным способом отверждения ДКО является цементирование. Основными недостатками цементирования ДКО портландцементом (ПЦ) являются невысокая (7–10 мас%) степень включения солевой части отходов в матрицу [7], неполное отверждение ДКО вследствие седиментации ПЦ в высокосолевой среде при водоцементных отношениях (В/Ц) выше 0.5 [13], а также высокая скорость выщелачивания β -радионуклидов (^{134}Cs , ^{137}Cs), превышающая нормативную величину 10^{-3} г/(см²·сут).

При В/Ц 0.55–0.8 матрицы на основе композиционного цемента из алюмината кальция и CaSO_4 лишены недостатков традиционных портландцементных матриц и могут содержать до 23.9 и 16.4 мас% солей из ДКО АЭС типа РБМК и ВВЭР соответственно [14].

К-струвит, имеющий состав $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, активно исследуется в качестве альтернативы традиционным портландцементным матрицам [15]. Синтез матрицы проходит согласно реакции

$\text{MgO} + \text{KH}_2\text{PO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, однако реакция не доходит до конца [16, 17]. Возможно также получение матриц К-струвита гидратацией безводного порошка KMgPO_4 [18].

К-струвит выгодно отличается от продуктов гидратации портландцемента высокой совместимостью с различными хорошо растворимыми в воде солями. Это дает возможность отверждать смесью MgO с KH_2PO_4 хлоридные, нитратные и смешанные нитратно-нитритно-сульфатные радиоактивные растворы с получением матриц, содержащих до 20% солей и удовлетворяющих всем требованиям к цементированному ТРО [19–22].

Большинство радионуклидов, присутствующих в КО в катионной форме, образует малорастворимые фосфаты. Поэтому скорости их выщелачивания из матриц К-струвита низки и составляют 10^{-4} – 10^{-6} г/(см²·сут) [23–26]. При этом скорости выщелачивания таких радионуклидов, как ^{90}Sr и ^{60}Co , приближаются к верхней, а ^{239}Pu и ^{241}Am – к нижней границе скоростей из этого диапазона. Скорости выщелачивания большинства β -радионуклидов существенно ниже максимально допустимой величины 1×10^{-3} г/(см²·сут) [27]. Исключение составляют радионуклиды цезия и технеция в форме TcO_4^- ; первые предварительно соосаждают в виде $(\text{K,Cs})_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ или сорбируют на цеолите, вторые – сорбируют на сильноосновном анионите или восстанавливают при pH 8–9 до малорастворимого TcO_2 [19, 21].

Синтез матрицы К-струвита – быстрая и экзотермическая реакция. Использование высокопрокаленного ($>1300^\circ\text{C}$) оксида магния – периклаза [28], применение грубодисперсных порошков MgO [29], а также введение в систему небольших количеств различных реагентов (NaCl , Fe_2O_3 , H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) [23, 30–32] позволяют увеличить время схватывания суспензии реагентов. Механизм замедления реакции в случае применения H_3BO_3 состоит в образовании временной пленки борофосфата магния – лунбергита (lunbergite) – на поверхности MgO . Эта пленка замедляет растворение MgO в кислом растворе KH_2PO_4 [33]. Оптимально введение 1% H_3BO_3 от массы смеси MgO с KH_2PO_4 .

В качестве упрочняющих добавок для бессолевых матриц на основе К-струвита известны

(% добавки от массы смеси MgO с $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ /% увеличения прочности по сравнению с прочностью матрицы К-струвита без добавок): золы-уноса, богатые кремнеземом (30–60/200–300) [34–36], микроволастонит (природный CaSiO_3) с фибриллярной формой частиц (60–50/20–40) [37], рубленое стекловолокно с длиной фибрилл 0.6–1.2 см (1–3/200) [34], нитевидный графит с внутренним диаметром нанотрубок 5–8 нм (1/200) [38]. Микроволастонит и рубленое стекловолокно повышают прочность матриц на изгиб. Считается, что эффект упрочнения от кремнеземистых добавок связан с реакцией между SiO_2 и кислыми фосфатами.

Добавки высокодисперсных кремнезёмов при отверждении насыщенного водного раствора NaNO_3 смесью MgO с $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$ могут как повышать, так и понижать прочность матриц К-струвита в зависимости от формы и размера частиц кремнезёма [39]. В концентрированных растворах высокозамещённых боратов высокодисперсные кремнезёмы растворяются, что приводит к понижению прочности матриц К-струвита, сформированных в среде таких растворов.

Введение микроволастонита, бентонита или клиноптилолита в количестве 20–40% от массы матрицы К-струвита при отверждении имитаторов ВАО, солевая часть которых состоит из NaNO_3 , приводит к повышению прочности в 2–3 раза. В случае применения микроволастонита выщелачивание ^{152}Eu из матриц снижается на порядок [40].

При воздействии радиации на матрицы К-струвита нитраты играют роль радиопротектора, подавляющего образование водорода и снижающего таким образом давление газообразных продуктов радиолиза внутри матриц [41]. Поглощенная доза 100 Мрад (от γ -излучения ^{60}Co) вызывает снижение прочности матриц К-струвита, содержащих порядка 20 мас % NaNO_3 , на 30–35% [40].

Обращает на себя внимание отсутствие в литературе информации о включении в матрицы К-струвита жидких радиоактивных отходов, содержащих наряду с нитратами, бораты щелочных металлов, например, кубовых остатков АЭС ВВЭР. Для этого типа отходов характерно содержание бора в гидrolитически сильнощелочных формах ($\text{pH} > 11$) и большая буферная емкость по величине pH . Поскольку $\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4$, использующийся при

синтезе матриц, имеет pH водного раствора ~ 3.5 , между ним и боратами неизбежно химическое взаимодействие, что должно отражаться на качестве матриц. В связи с этим изучение возможности получения в этих условиях матриц К-струвита удовлетворительного качества представляет научный и практический интерес.

Наряду с К-струвитами его изоструктурная аммониевая форма – струвит ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – также может рассматриваться в качестве матрицы для иммобилизации РАО. Монолиты струвита могут быть получены по реакции MgO с $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в воде [42]. Как и в случае К-струвита, скорость этого процесса зависит от активности MgO. Добавки H_3BO_3 и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 6–7 раз замедляют реакцию [43]. Более низкая растворимость аммониевой формы по сравнению с калиевой дает основание надеяться на лучшую способность матриц на ее основе удерживать радионуклиды [44–46]. Однако матрицы для отверждения РАО на основе струвита до настоящего времени неизвестны.

Целью работы являлось изучение возможности использования струвита и К-струвита в качестве матриц для отверждения борсодержащих кубовых остатков АЭС.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При создании матриц руководствовались требованиями к цементированным радиоактивным отходам: прочность матриц не менее 4.9 МПа, средняя скорость выщелачивания β -радионуклидов за 90 сут не выше 1×10^{-3} г/(см²·сут) [47]. В качестве β -радионуклида использовали ^{137}Cs . Выщелачивание ^{137}Cs из матриц определяли по стандартной процедуре [27, 48].

Прочность матриц при осевом сжатии определяли при помощи гидравлического пресса марки ВПРГ, развивающего усилие до 4 т.

Удельную активность ^{137}Cs в растворах определяли радиометрическим методом по его γ -излучению с использованием универсального спектрометрического комплекса СКС-50М («Грин стар технологиз», Москва).

Внутреннее строение матриц и их химический состав определяли методом растровой электронной микроскопии и локального рентгеноспектрального

микроанализа на электронном микроскопе марки JSM-V3 (Япония) с приставкой для рентгеновского микроанализа JEOL (Getac, Германия).

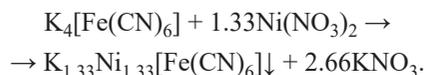
Рентгеновские дифракционные измерения проводили на дифрактометре URD-63 (режим трубки БСВ-28 (Cu) 20 мА, 30 кВ, фильтр Ni, детектор сцинтилляционный).

Для экспериментов использовали реагенты марки ч.д.а., а также промышленный «тяжелый» MgO производства Израиля с насыпной массой 1.22 г/см³, прокаленный при 1100°C в течение 2 ч.

Для отверждения использовали модельный раствор, имитирующий доупаренные кубовые остатки (ДКО) АЭС ВВЭР состава, г/дм³: NaNO₃ 236.6, Н₃ВО₃ 168.2, NaOH 189.6; общее солесодержание 509 (37.3 мас%); рН 11.8; плотность раствора 1.364 г/см³. Перед применением раствор выдерживали на воздухе в течение 1 месяца с целью образования карбонатов за счет реакции с углекислым газом воздуха. В дальнейшем такой ДКО называли нитратно-боратным. Перед отверждением в раствор вносили радиоактивную метку ¹³⁷Cs (без носителя) до активности (1–2) × 10⁷ Бк/дм³.

Для изучения влияния на матрицы нитратов и боратов натрия по отдельности использовали нитратный и боратный ДКО. Нитратный ДКО представлял собой раствор NaNO₃ с концентрацией до 620 г/дм³ (45.2 мас%). Боратный ДКО отличался от нитратно-боратного ДКО приведенного выше состава отсутствием NaNO₃. Также использовали растворы, полученные разбавлением ДКО вышеприведенных составов до необходимого солесодержания.

Для связывания цезия в матрицах применяли сухой ферроцианид никеля-калия состава K_{1.33}Ni_{1.33}[Fe(CN)₆], предварительно полученный по реакции



Для получения матриц в ДКО вносили KN₂PO₄ или NH₄H₂PO₄ и при необходимости K_{1.33}Ni_{1.33}[Fe(CN)₆], после чего систему перемешивали 30 мин. Затем вводили MgO, перемешивали не более 10 мин и разливали образовавшуюся вязкую суспензию по герметизируемым емкостям для фор-

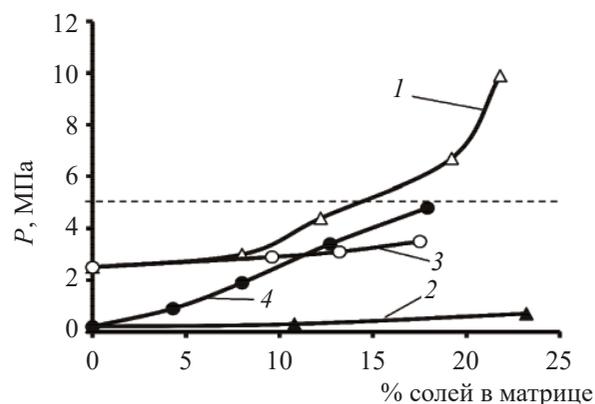


Рис. 1. Зависимости прочности матриц (P) на основе струвитов от содержания солей в матрице: 1 – нитратный ДКО, К-струвит; 2 – нитратный ДКО, струвит; 3 – нитратно-боратный ДКО, К-струвит; 4 – нитратно-боратный ДКО, струвит.

мирования матриц. Емкости представляли собой цилиндры высотой 4 см и площадью основания 16 см². Формирование матриц продолжалось 28 сут при 20–22°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости прочности матриц (P) на основе струвита и К-струвита от содержания в них растворимых солей.

Из рис. 1 видно, что прочность матриц К-струвита, полученных отверждением нитратных ДКО, повышается с ростом содержания в них солей, что согласуется с данными других авторов [49]. При отверждении нитратных ДКО матрицы на основе К-струвита более чем на порядок прочнее матриц на основе струвита и соответствуют требованиям к цементированным твердым радиоактивным отходам (ТРО) по прочности при содержании солей в них свыше 15 мас%. Матрицы на основе струвита с нитратным ДКО не соответствуют требованиям к цементированным ТРО по прочности, причем их прочность практически не меняется с ростом содержания солей. Присутствие в отверждаемом растворе боратов совместно с нитратами ослабляет упрочняющее действие нитратов на матрицы К-струвита и приводит к резкому росту прочности матриц на основе струвита. Матрицы на основе струвитов непригодны для отверждения нитратно-боратного ДКО ввиду их несоответствия требованиям к цементированным ТРО по прочности.

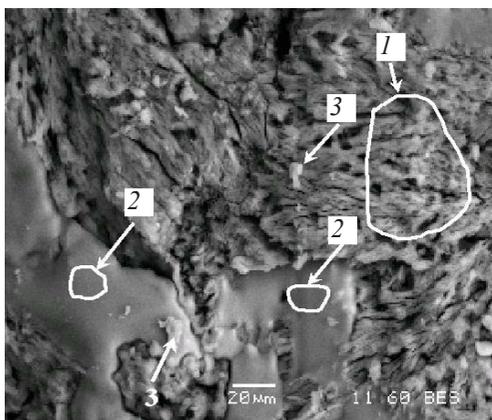


Рис. 2. Электронная микрофотография образца К-струвита, сформированного в среде нитратного ДКО. 1 – пористая область состава $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $x \ll 0.5$; 2 – монолитная область состава $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $x > 0.5$; 3 – кристалл KNO_3 .

Рост прочности матриц К-струвита с ростом содержания NaNO_3 в них может быть связан с изменением фазового состава матриц. Для проверки этого предположения была снята микрофотография

свободной поверхности матрицы К-струвита, сформированной в среде нитратного ДКО (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что матрица представляет собой совокупность монолитных и пористых областей неправильной формы, в которую вкраплены кристаллы KNO_3 . В монолитных и пористых областях основной является фаза $\text{Na}_x\text{K}_{(1-x)}\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. По-видимому, рост прочности связан с увеличением доли монолитных областей, богатых натрием ($x > 0.5$). Кристаллы KNO_3 образуются в результате реакции между NaNO_3 и $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в процессе формирования матрицы.

Влияние макроколичеств растворимых боратов на фазовый состав матриц на основе струвитов иллюстрируют дифрактограммы на рис. 3.

На дифрактограмме матрицы на основе К-струвита, синтезированной в среде боратного ДКО (I) при мольном соотношении $[\text{MgO}]/[\text{KH}_2\text{PO}_4] = 1$, видно, что помимо основной кристаллической фазы, отвечающей за прочность – $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, присутствует MgCO_3 . Борсодержащие фазы, такие как бораты

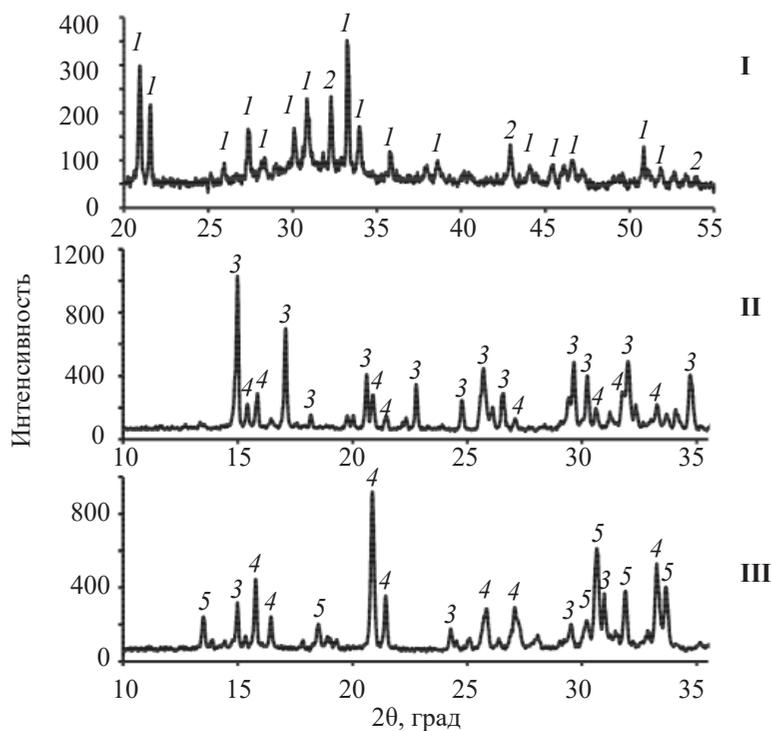


Рис. 3. Дифрактограммы матриц: I – К-струвит, боратный ДКО; II – струвит, вода; III – струвит, боратный ДКО. Обозначения фаз: 1 – $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (К-струвит), 2 – MgCO_3 (магнезит), 3 – $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Schertelite), 4 – $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (струвит), 5 – $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (стеркорит).

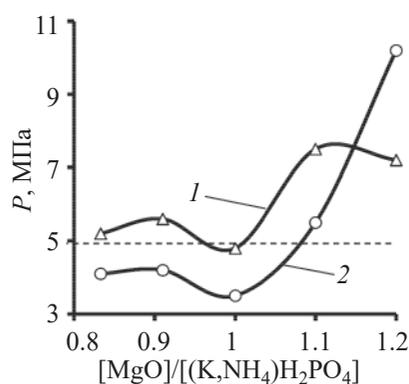


Рис. 4. Зависимости прочности матриц (P) на основе струвитов от мольного соотношения реагентов при отверждении нитратно-боратного ДКО: 1 – струвит; 2 – К-струвит.

натрия, на дифрактограммах не видны, по-видимому, из-за их мелкокристалличности. Причина появления $MgCO_3$ в матрице – взаимодействие CO_2 воздуха с боратным ДКО в процессе его выдержки перед отверждением. Образующиеся в растворе карбонаты и гидрокарбонаты натрия могут вступать в реакцию с $Mg(H_2PO_4)_2$ и $MgHPO_4$, давая $MgCO_3$. Таким образом, часть MgO расходуется на связывание карбонатов, из-за чего реакция образования К-струвита протекает не полностью.

На рис. 3 приведены дифрактограммы матриц на основе струвита при $[MgO]/[NH_4H_2PO_4] = 1$, полученных при отверждении дистиллированной воды (II) и боратного ДКО (III). Доминирующей фазой матрицы в отсутствие боратов (II) является $Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$, в меньших количествах присутствует $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$, предположительно отвечающий за прочность матрицы. Такой состав продуктов реакции между MgO и $NH_4H_2PO_4$ указывает на ее незавершенность. Отражения от MgO отсутствуют, вероятно, из-за того, что в ходе реакции размер частиц MgO уменьшается, становясь в итоге меньше предела чувствительности дифрактометра (~3 мкм). Доминирующей фазой матрицы, сформировавшейся в среде боратного ДКО, является $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ (III), минорные фазы – $NH_4NaHPO_4 \cdot 4H_2O$ и $Mg(NH_4)_2(HPO_4)_2 \cdot 4H_2O$.

Увеличение доли $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$ в составе матрицы, содержащей бораты, по сравнению с аналогичной матрицей без боратов должно приводить к

увеличению прочности, что и наблюдается на практике (рис. 1).

Таким образом, реакция между MgO и $(K,NH_4)H_2PO_4$ в среде боратных ДКО не доходит до конца из-за того, что часть MgO вступает в побочные процессы или блокируется продуктом реакции. Следовательно, внесение избытка MgO по сравнению со стехиометрией реакций синтеза струвитов может способствовать увеличению прочности матриц. Влияние избытка MgO на прочность матриц на основе струвитов показано на рис. 4.

Как видно из рис. 4, при внесении избытка MgO по сравнению со стехиометрическим количеством наблюдается увеличение прочности матриц, при этом получаемые матрицы удовлетворяют требованиям по прочности к цементированным ТРО.

На рис. 5 и 6 приведены параметры выщелачивания ^{137}Cs из матриц на основе струвитов, сформированных в воде и в среде нитратно-боратных ДКО.

Как видно на рис. 5 и 6, $\langle R \rangle$ для ^{137}Cs за 90 сут выщелачивания для матриц на основе струвитов, сформированных в среде нитратно-боратных ДКО, существенно превышает 10^{-3} г/(см² · сут), т.е. эти матрицы не удовлетворяют требованиям к цементированным ТРО по скорости выщелачивания β -радионуклидов. Аналогичные матрицы, сформированные в воде, закономерно имеют более низкие скорости выщелачивания, поскольку отсутствует конкуренция между Cs^+ и Na^+ за сорбционные центры матриц. Однако и в этом случае средняя скорость выщелачивания ^{137}Cs за 90 сут превышает 10^{-3} г/(см² · сут). При стехиометрическом соотношении реагентов и аналогичных условиях синтеза матрицы на основе К-струвита лучше удерживают цезий, чем матрицы на основе струвита, что может быть связано с тем, что аммониевая форма струвита имеет большую открытую пористость по сравнению с калиевой.

Как видно на рис. 5, избыток MgO при синтезе матрицы на основе К-струвита приводит к снижению выщелачивания ^{137}Cs примерно в 1.5 раза, однако этого недостаточно для достижения необходимой величины $\langle R \rangle$. Внесение при синтезе матрицы селективного сорбента на цезий – $K_{1.33}Ni_{1.33}[Fe(CN)_6]$ – позволяет снизить значение $\langle R \rangle$ до приемлемого уровня. Как видно на рис. 6, при синтезе струвита в условиях избытка MgO об-

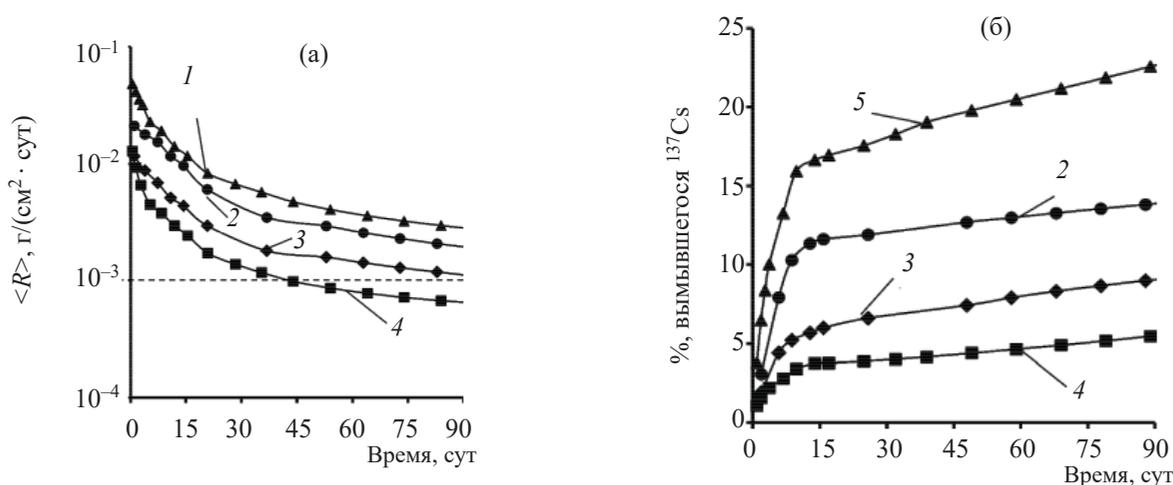


Рис. 5. Зависимости средней скорости выщелачивания ($\langle R \rangle$) (а) и процента вымытого ^{137}Cs (б) от времени для матриц на основе К-струвита: 1 – нитратно-боратный ДКО, стехиометрическое соотношение реагентов; 2 – нитратно-боратный ДКО, 20%-ный избыток MgO; 3 – вода, стехиометрическое соотношение реагентов; 4 – нитратно-боратный ДКО, 20%-ный избыток MgO, 5.3×10^{-3} мас% $\text{K}_{1.33}\text{Ni}_{1.33}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

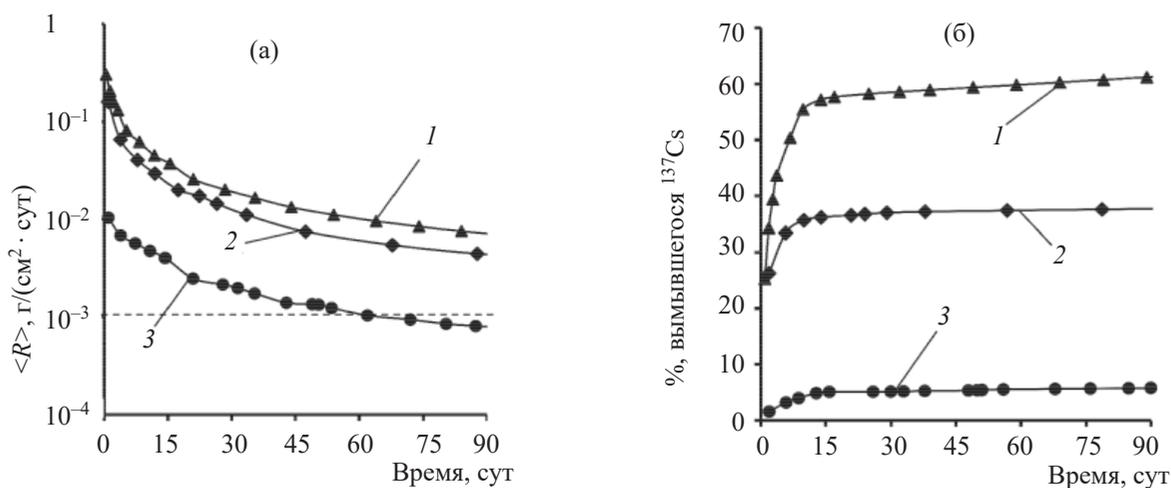


Рис. 6. Зависимости средней скорости выщелачивания ($\langle R \rangle$) (а) и процента % вымытого ^{137}Cs (б) от времени для матриц на основе струвита: 1 – нитратно-боратный ДКО, стехиометрическое соотношение реагентов; 2 – вода, стехиометрическое соотношение реагентов; 3 – нитратно-боратный ДКО, 20%-ный избыток MgO.

разуется матрица, из которой вымывается на порядок меньше ^{137}Cs , чем из аналогичной матрицы в случае стехиометрического соотношения реагентов. Эта матрица удовлетворяет требованию к $\langle R \rangle$ для цементированных ТРО.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что матрицы на основе струвита могут быть использованы для отверждения кубовых остатков АЭС с реакторами ВВЭР. Для получения матриц, удовлетворяющих

требованиям к цементированным ТРО по прочности и выщелачиванию β -радионуклидов, синтез матриц необходимо проводить при мольном соотношении $\text{MgO}/(\text{K}_2\text{H}_2\text{PO}_4 \text{ или } \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) = 1.1\text{--}1.2$ (10–20%-ный избыток MgO относительно стехиометрии реакции). Для матриц на основе К-струвита снижение выщелачивания радионуклидов цезия до приемлемого уровня достигается при внесении селективного сорбента на цезий – ферроцианида никеля-калия в количестве $5.3 \times 10^{-3}\%$ от массы матрицы. Полученные матрицы содержат до 17–17.5 мас% солей, что в 1.7–2.5 раза больше по сравнению с портландцементными матрицами и на 4–7% больше, чем в

матрицах, образующихся при гидратации композиционного цемента из алюмината кальция и гипса.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят центр коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН за помощь в проведении дифракционных и микроскопических измерений.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

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

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г.* Стекла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1999. 240 с.
2. *Radioactive Waste Management and Contaminated Site Clean-Up / Eds. W.E. Lee, M.I. Ojovan, C.M. Jantzen.* Woodhead, 2013. 912 p.
3. *Kashcheev V.A., Musatov N.D., Ojovan M.I.* // *MRS Adv.* 2020. Vol. 5. N 3–4. P. 121.
4. Международное агентство по атомной энергии. Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами: серия учебных курсов. № 27. Вена: МАГАТЭ, 2005. 221 с.
5. *Скворцов М.В., Михайленко Н.Ю., Стефановский С.В.* // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2017. Т. XXXI, № 3. С. 108.
6. *Соболев И.А., Ожован М.И., Щербатова Т.Д., Батюхнова О.Г.* Стекла для радиоактивных отходов. М.: Энергоатомиздат, 1999. 240 с.
7. *Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Никонов Б.С.* // *Геология руд. месторождений.* 2013. Т. 55, № 2. С. 87.
8. *Дмитриев С.А., Стефановский С.В., Князев И.А., Лифанов Ф.А.* // *Физика и химия обраб. матер.* 1993. № 4. С. 74.
9. *Tan S., Kirk N., Marshall M., McGann O., Hand R.J.* // *J. Nucl. Mater.* 2019. Vol. 515. P. 392.
10. *Лифанов Ф.А., Стефановский С.В., Кобелев А.П., Захаренко В.Н.* // *Атом. энергия.* 1990. Т. 69, № 5. С. 300.
11. *Соболев И.А., Лифанов Ф.А., Стефановский С.В., Кобелев А.П., Корнев В.И., Князев О.А., Дмитриев С.А., Цвешко О.Н.* // *Физика и химия обраб. матер.* 1994. № 4–5. С. 161.
12. *Лаверов Н.П., Омеляненко Б.И., Юдинцев С.В., Стефановский С.В.* // *Геология руд. месторождений.* 2012. Т. 54, № 1. С. 3.
13. *Кононенко О.А., Гелис В.М., Милютин В.В.* // *Атом. энергия.* 2010. Т. 109, № 4. С. 222.
14. *Кононенко О.А., Алиев А.Д., Павлов Ю.С., Пуряева Т.П., Милютин В.В., Козлитин Е.А.* // *Вопр. радиац. безопасности.* 2016. № 4. С. 27.
15. *Wagh. A. S.* *Chemically Bonded Phosphate Ceramics.* Elsevier, 2016. 2nd Ed. 422 p.
16. *Xing F., Ding Z., Li Z.* // *Adv. Cem. Res.* 2011. Vol. 23, N 2. P. 81.
17. *Ding Z., Dong B., Xing F., Han N., Li Z.* // *Ceram. Int.* 2012. Vol. 38. P. 6218.
18. *Tan Y., Yu H., Li Y., Wu C., Dong J., Wen J.* // *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 13543.
19. *Белова К.Ю., Куликова С.А., Винокуров С.Е., Тюпина Е.А.* // *Успехи в химии и хим. технологии.* 2019. Т. XXXIII, № 1(211). С. 36.
20. *Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф.* // *Радиоактивные отходы.* 2018. № 2(3). С. 105.
21. *Винокуров С.Е., Куляко Ю.М., Слюнчев О.М., Ровный С.И., Ваг А.С., Мэлони М.Д., Мясоедов Б.Ф.* // *Радиохимия.* 2009. Т. 51, № 1. С. 56.
22. *Shkuropatenko V.A.* // *East Eur. J. Phys.* 2016. Vol. 3, N.1. P. 49.
23. *Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Myasoedov B.F.* // *Materials.* 2018. Vol. 11. N 6. Article ID. 976 <https://doi.org/103390/ma11060976>
24. *Vinokurov S.E., Kulikova S.A., Krupskaya V.V., Danilov S.S., Gromyak I.N., Myasoedov B.F.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. Vol. 315, N 3. P. 481.
25. *Vinokurov S.E., Kulyako Y.M., Slyuntchev O.M., Rovny S.I., Myasoedov B.F.* // *J. Nucl. Mater.* 2009. Vol. 385, N 1. P. 189.
26. *Винокуров С.Е., Куликова С.А., Куляко Ю.М., Маликов Д.А., Мясоедов Б.Ф., Перевалов С.А., Травников С.С., Трофимов Т.И.* Патент RU 2645737. 2017. Опубл. 28.02.2018. Бюл. №7.

27. ГОСТ Р 52126-2003: Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России, 2003. 8 с.
28. *Wagh A.S.* // *ISRN Ceramics*. 2013. Article ID 983731. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/983731>
29. *Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Тюнина Е.А.* // *ЖПХ*. 2019. Т. 92, № 4. С. 450–457.
30. *Bouaoun I., Hammi H., M'nif A.* // *J. Tunis. Chem. Soc.* 2016. Vol. 18. P. 152.
31. *Zhao S., Yan H., Zhang H., Wang H., Li Y., Hu Z., Sun H.* // *Adv. Cem. Res.* 2018. Vol. 30, N 2. P. 83.
32. *Yang H., Fu M., Wu B., Zhang Y., Ma R., Qian J.* // *Sci. Technol. Nucl. Install.* 2019. Vol. 2019. Article ID 4936379
<https://doi.org/10.1155/2019/4936379>
33. *Jeong S.Y., Wagh A.S.* Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Cementing the Gap Between Ceramics, Cements, and Polymers. (электронный ресурс). <https://www.researchgate.net/publications/228391636>. Дата обращения 20.10.2020.
34. *Wagh A.S.* // *ISRN Ceram.* 2013. Article ID 983731. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/983731>
35. *Liu Z., Qian G., Zhou J., Li C., Xu Y., Qin Z.* // *J. Hazard. Mater.* 2008. Vol 157. P. 146.
36. *Gardner L.J., Bernal S.A., Walling S.A., Corkhill C.L., Provis J.L., Hyatt N.C.* // *Cem. Concr. Res.* 2015. Vol. 74. P. 78.
37. *Wagh A.S., Jeong S., Lohan D., Elizabeth A.* US Patent 6518212. 2000. Оpubл. 11.02.2003.
38. *Перевалов С.А., Винокуров С.Е., Молочникова Н.П., Мясоедова Г.В., Мищенко С.В., Мясоедов Б.Ф.* // Тез. докл. Шестой Рос. конф. по радиохимии. Москва, 12–16.10.2009 г. Озерск: Маяк, 2009. С. 136.
39. *Конonenко О.А., Милютин В.В., Гелис В.М.* // Тез. докл. VIII Всерос. конф. по радиохимии. Железногорск, 28.09–02.10.2015 г. Железногорск, 2015. С. 287.
40. *Винокуров С.Е., Куликова С.А., Крупская В.В., Мясоедов Б.Ф.* // *Радиохимия*. 2018. Т. 60. № 1. С. 66.
41. *Bykov G.L., Ershov V.A., Ershov B.G.* // *Constr. Build. Mater.* 2020. Vol. 252. Article ID. 119156
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119156>
42. *Soudée E., Péra J.* // *Cem. Concr. Res.* 2000. Vol. 30, N 2. P. 315.
43. *Hall D.A., Stevens R., El-Jazairi B.* // *Cem. Concr. Res.* 2001. Vol. 31. N 3. P. 455.
44. *Whitaker A., Jeffery J.W.* // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1970. Vol. 26, N 10. P. 1429.
45. *Taylor A.W., Frasier A.W., Gurney E.L., Smith J.P.* // *Trans. Faraday Soc.* 1963. Vol. 59, N 7. P. 1580.
46. *Luff B.B., Reed R.B.* // *J. Chem. Eng. Data*. 1980. Vol. 25, N 4. P. 310.
47. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии НП-019-15. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. М.: НТЦ ЯРБ, 2015. 22 с.
48. *Конonenко О.А., Алиев А.Д., Павлов Ю.С., Пуряева Т.П., Козлитин Е.А., Гелис В.М., Милютин В.В.* // *Вопр. радиац. безопасности*. 2014. № 4. С. 3.
49. *Слюнчев О.М., Козлов П.В., Бобров П.А., Зарипов А.Р., Галузин Д.Д., Ровный С.И.* // Тез. докл. V Всерос. конф. по радиохимии. Дубна, 23–27.10.2006 г. Озерск: Маяк, 2006. С. 234.