

СОДЕРЖАНИЕ

Том 62, номер 6, 2020

Борис Яковлевич Зильберман (17.08.1937–17.09.2020)	452
Координационные полиэдры AnS_n ($An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm$ или Cf) в структурах кристаллов <i>В. Н. Серезкин, М. Албакаджажки, Л. Б. Серезкина</i>	453
Опыт освоения, промышленной эксплуатации и оптимизации комплексной экстракционно-осадительной технологии фракционирования жидких высокоактивных отходов на ПО «Маяк» <i>М. В. Логунов, Ю. А. Ворошилов, В. А. Бабаин, А. С. Скобцов</i>	463
Влияние облучения экстракционной смеси 30% ТБФ в Isopag-M на нижний температурный предел распространения пламени <i>А. В. Родин, И. В. Скворцов, Е. В. Белова, К. Н. Двоеглазов, Б. Ф. Мясоедов</i>	485
Термическая устойчивость азотнокислых растворов, содержащих моноэтаноламин <i>А. С. Емельянов, Е. Р. Назин, Е. В. Белова, Б. Ф. Мясоедов</i>	492
Термохимическая устойчивость экстракционных систем для переработки ОЯТ <i>Е. В. Белова, И. В. Скворцов, И. П. Соколов, Б. Ф. Мясоедов</i>	498
Фазовый состав и гидротермальная устойчивость керамик на основе муратаита <i>С. В. Юдинцев, С. С. Данилов, С. Е. Винокуров, О. И. Стефановская, Б. С. Никонов, М. С. Никольский, М. В. Скворцов, Б. Ф. Мясоедов</i>	505
Иммобилизация рения как имитатора технеция в алюможелезофосфатное стекло <i>С. С. Данилов, А. В. Фролова, С. А. Куликова, С. Е. Винокуров, К. И. Маслаков, А. Ю. Тетерин, Ю. А. Тетерин, Б. Ф. Мясоедов</i>	512
Исследование сорбционного поведения технеция на наноалмазах с использованием изотопов $^{99,99m}Tc$ <i>А. Г. Казаков, Б. Л. Гаращенко, Р. Ю. Яковлев, С. Е. Винокуров, Б. Ф. Мясоедов</i>	519
Определение параметров пористой структуры облученного графита, влияющих на механизмы выхода долгоживущих радионуклидов при контакте с жидкими средами <i>А. О. Павлюк, С. Г. Котляревский, Р. И. Кан, А. Г. Волкова, Д. А. Золотов, А. В. Пахневич, Е. В. Захарова, А. А. Ширяев</i>	526
Реконструкция загрязнения и очищения вод белого моря от глобального ^{90}Sr <i>Н. А. Бакунов, Д. Ю. Большаянов, С. А. Правкин, А. С. Макаров</i>	536

Борис Яковлевич Зильберман



(17.08.1937–17.09.2020)

17 сентября 2020 г. на 84-м году жизни после продолжительной и тяжелой болезни скончался доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, главный научный сотрудник Отделения прикладной радиохимии Радиевого института им. В. Г. Хлопина Борис Яковлевич Зильберман, проработавший в Радиевом институте более 60 лет.

Главное направление научной деятельности Б. Я. Зильбермана было связано с разработкой и совершенствованием комплексных технологий переработки отработанного ядерного топлива с различным содержанием делящихся элементов и продуктов деления на базе экстракционных, сорбционных и выпарных процессов на основании системного подхода. Борис Яковлевич активно участвовал в подготовке научных кадров, фактически являясь продолжателем и главой признанной научной школы Радиевого института в области химии и технологии экстракционных и выпарных процессов переработки отработанного ядерного топлива.

В исследовательской и общественно-научной деятельности проявлялись его трудолюбие, организаторские способности, научная прозорливость, добросовестность и забота о научной молодежи. Им подготовлено 10 кандидатов и докторов наук.

Борис Яковлевич был награжден орденом Дружбы народов (1982 г.) и медалью «Ветеран труда» (1986 г.), в 2006 г. ему присвоено почетное звание «Заслуженный деятель науки РФ», в 2016 г. он в соавторстве с Ю. С. Федоровым и С. Н. Калмыковым стал лауреатом премии им. В. Г. Хлопина РАН. Б. Я. Зильберман отмечен знаками «Изобретатель СССР» (1981 г.) и «Ветеран атомной энергетики и промышленности» (1998 г.), награжден отраслевым орденом Курчатова 2-й степени, имеет грамоты с благодарностью руководителя отрасли в 1997, 2005 и 2012 гг., в 2020 г. за заслуги в развитии атомной отрасли и многолетнюю добросовестную работу отмечен Почетной грамотой президента Российской Федерации.

Б. Я. Зильберман – автор более 150 статей в ведущих российских и зарубежных журналах, около 200 докладов на российских (всесоюзных) и международных конференциях, 55 патентов и изобретений, из которых 4 были внедрены на ПО «Маяк», а также четырех учебных пособий и двух курсов лекций.

До своих последних дней Борис Яковлевич был полон энергии, научных инициатив, был окружен благодарными учениками и соратниками. Светлая память о Борисе Яковлевиче Зильбермане навсегда останется в памяти всех, кому посчастливилось работать с ним.

Коллеги, друзья

КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИЭДРЫ AnS_n ($An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm$ ИЛИ Cf) В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

© 2020 г. В. Н. Серезкин*, М. Албакаджажи, Л. Б. Серезкина

Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева,
443011, Самара, ул. Акад. Павлова, д. 1

*e-mail: serezhkin@samsu.ru

Получена 28.11.2019, после доработки 28.11.2019, принята к публикации 24.12.2019

С помощью полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) проведен кристаллохимический анализ 216 сульфидов, содержащих в структурах кристаллов 296 координационных полиэдров AnS_n ($An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm$ или Cf). Выяснено, что в сульфидах встречаются атомы $An(II)$, $An(III)$, $An(IV)$, $U(V)$ и $U(VI)$, связывающие от 6 до 10 атомов серы, которые существуют в виде ионов S^{2-} или S^- . Охарактеризованы важнейшие параметры полиэдров ВД атомов An и S , установлена зависимость кратности связи S^-S^- от ее длины. Показано, что в отличие от методики, опирающейся на анализ длин связей $An-S$, использование параметров полиэдров ВД позволяет уверенно определять валентное состояние атомов An в структурах сульфидов.

Ключевые слова: сульфиды, актиниды, степень окисления, полиэдры Вороного–Дирихле, стереохимия, кратность связей $S-S$

DOI: 10.31857/S0033831120060015

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы было обнаружено, что экстрагенты, содержащие мягкие донорные атомы X ($X = S, Se$ или Te), обладают повышенной селективностью к актинидам (An) по сравнению с лантанидами (Ln) [1–3]. Этот факт имеет важное значение как для теоретической координационной химии f -элементов, так и для совершенствования промышленных методов разделения $Ln(III)$ и минорных $An(III)$ в высокоактивных отходах, образующихся при переработке отработанного ядерного топлива. Предполагается, что разная селективность вызвана более высокой ковалентностью связей $An-X$ по сравнению со связями $Ln-X$. Для количественной оценки различия ковалентности связей в работе [1] предложено использовать разность длин связей $An-X$ (d_{AnX}) и $Ln-X$ (d_{LnX}) в изоструктурных соединениях f -металлов с почти идентичными ионными радиусами атомов $An(III)$ и $Ln(III)$. На примере двух пар таких атомов (U/La и Pu/Ce) авторы работы [1] охарактеризовали влияние природы халькогена X (S, Se или Te) на d_{AnX} и d_{LnX} в изоструктурных комплексах и выявили две важные тенденции: при фиксированной природе X во всех случаях $d_{AnX} < d_{LnX}$ и разность ($d_{LnX} - d_{AnX}$)

закономерно растет по мере увеличения «мягкости» атома халькогена X в ряду $S \rightarrow Se \rightarrow Te$.

На наш взгляд, для оценки различия ковалентности связей $An-X$ и $Ln-X$ удобнее использовать радиусы сферических доменов (R_{sd}), объем которых совпадает с объемом полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) атомов $An(III)$ или $Ln(III)$, окруженных в структурах кристаллов атомами X . Важно, что в отличие от ионных радиусов R_{sd} практически не зависит от координационного числа (КЧ) атомов $An(III)$ или $Ln(III)$. Поэтому исчезает необходимость наличия изоструктурных соединений, поскольку достаточно знать только средние значения R_{sd} атомов f -металла в комплексах AX_n [$A = An(III)$ или $Ln(III)$] в структурах кристаллов при фиксированной природе неметалла X .

К сожалению, в настоящее время известны значения R_{sd} для атомов An только в комплексах AnO_n ($An = Th$ [4], U [5], Np [6], Pu [7], Am и Cm [8], Bk , Cf и Es [9]) и $AnSe_n$ [10], а для атомов Ln – в комплексах LnO_n [11], $LnSe_n$ [12] и $LnTe_n$ [13]. Основная цель данной работы заключается в определении R_{sd} атомов An в кристаллах, содержащих комплексы AnS_n . Остальные данные (R_{sd} для LnS_n и $AnTe_n$), необходимые для оценки ковалентности

Таблица 1. Некоторые характеристики КП атомов An в комплексах AnS_n

КЧ An	Форма КП	Число атомов	КТТ полиэдра ВД	ТТВ полиэдра ВД	Пример соединения
6	Октаэдр	70	4 ⁶	{3/8}	K ₃ Cu ₃ Th ₂ S ₇ {170866}
	Тригональная призма	6	3 ⁶	{3/2 4/3}	U1 в U ₃ S ₅ {651313}
7	Одношапочная тригональная призма	28	3 ¹ 4 ³ 5 ³	{3/10}	Np2 в Np ₃ S ₅ {261300}
	Пентагональная бипирамида	3	4 ⁵ 5 ²	{3/10}	U1 в NiU ₈ S ₁₇ {646402}
8	Тригональный додекаэдр	138	4 ⁴ 5 ⁴	{3/12}	CsPu(P ₂ S ₇) {94910}
	Двухшапочная тригональная призма	22	4 ⁶ 5 ²	{3/10 4/1}	FeUS ₃ {98}
	Гексагональная бипирамида	1	4 ⁶ 6 ²	{3/12}	UMo ₆ S ₈ {81514}
9	Квадратная антипризма	1	4 ⁸	{3/8 4/2}	U2 в U ₃ S ₅ {651313}
	Трехшапочная тригональная призма	16	4 ³ 5 ⁶	{3/14}	US ₂ {87353}
	Одношапочная квадратная антипризма	6	4 ⁵ 5 ⁴	{3/12 4/1}	AmS ₂ {609807}
10	Двухшапочная квадратная антипризма	1	4 ² 5 ⁸	{3/16}	Th1 в Cs ₄ Th ₂ (P ₂ S ₆) ₃ {152375}
	Сфенокорона	4	4 ⁶ 5 ⁴	{3/12 4/2}	Th ₂ S ₅ {651159}

связей An–X и Ln–X с помощью полиэдров ВД, планируется установить в ближайшее время.

При кристаллохимическом анализе соединений с комплексами AnS_n планировалось также использовать полиэдры ВД для решения дискуссионных вопросов о валентном состоянии атомов U в структурах некоторых сульфидов, в частности, в изоструктурных R₆Cu₁₂U₂S₁₅, где R = K, Rb, Cs. Так, по данным одних авторов [14, 15], изучивших кристаллы только при R = K, этому сульфиду отвечает формула (K⁺)₆(Cu⁺)₁₂(U⁵⁺)₂(S²⁻)₁₃(S⁻)₂. В то же время, согласно работе [16], семейство R₆Cu₁₂U₂S₁₅ (R = K, Rb, Cs) является промежуточной сульфидной системой из (R⁺)₆(Cu⁺)₁₂(U⁵⁺)₂(S²⁻)₁₃(S⁻)₂ и (R⁺)₆(Cu⁺)₁₂(U⁶⁺)₂(S²⁻)₁₅. Результаты, полученные при кристаллохимическом анализе соединений, содержащих более 9000 кристаллографически неэквивалентных координационных полиэдров (КП) LnX_n (X = O [11], Se[12] или Te[13]) и AnO_n [5–9], позволяют предположить, что параметры полиэдров Вороного–Дирихле (ВД) могут быть использованы для оценки валентного состояния атомов An и в сульфидах. Экспериментальная проверка указанного предположения являлась одной из целей данной работы.

Объекты исследования и методы анализа.

Объектами анализа явились все соединения An, сведения о которых содержатся в базах данных [17, 18]. К соединениям предъявляли следующие требования: в структурах кристаллов, сведения о которых опубликованы не ранее 1960 года, содер-

жатся КП AnS_n, при этом отсутствует какое-либо разупорядочение в размещении атомов An или S, имеющих целочисленную степень окисления. Указанным условиям соответствовали данные для 216 соединений, в структурах которых содержалось 298 кристаллографически разных атомов An и 933 атома S. В двух соединениях (Cm₁₀OS₁₄ {62240} [19] и C₂₈₈H₃₀₀B₆O₉P₁₈S₂₀U₇ {PUDCEX} [20]) кроме КП AnS_n присутствовало по одному КП AnYS_n (Y = O или V), сведения для которых не принимали во внимание. Здесь и далее в фигурных скобках указан цифровой или буквенный код, которым соединение идентифицируется соответственно в базах данных [17, 18].

Как и ранее [4–13], кристаллохимический анализ проводили с позиций стереоатомной модели структуры кристаллов (СМСК), в рамках которой геометрическим образом любого атома является соответствующий ему полиэдр Вороного–Дирихле (ВД) [21, 22]. На основании данных о симметрии кристаллов, параметрах их элементарных ячеек и координатах базисных атомов были рассчитаны характеристики полиэдров ВД всех атомов, а по методу пересекающихся сфер [22] – их координационные числа (КЧ). Все расчеты проводили с помощью комплекса программ TOPOS–InterMol [21].

В общем случае полиэдр ВД атома An в сульфидах имеет состав AnS_nZ_p, где n – КЧ атома An, Z – атомы второй координационной сферы, а сумма n + p равна общему числу граней полиэдра ВД. В соответствии с критериями [22], контакты An/Z

Таблица 2. Важнейшие характеристики полиэдров ВД атомов An в сульфидах^a

An	КЧ	Число атомов	N_f	$R_{sd}, \text{Å}$	$D_A, \text{Å}$	G_3	$d(\text{An}-\text{S}), \text{Å}$		
							диапазон	среднее	μ
Th(II)	6	4	6(0)	1.761(2)	0	0.08333(3)	2.836–2.843	2.840(3)	24
Th(IV)	6	4	13(1)	1.705(4)	0.010(20)	0.08250(42)	2.74–2.82	2.79(2)	24
	7	6	10(0)	1.688(15)	0.045(2)	0.08220(7)	2.69–2.94	2.81(7)	42
	8	17	12(2)	1.695(12)	0.020(26)	0.08085(24)	2.75–3.11	2.90(6)	136
	9	7	12(1)	1.707(15)	0.036(8)	0.08049(10)	2.79–3.43	2.98(15)	63
	10	4	11(2)	1.682(22)	0.048(15)	0.07949(2)	2.86–3.16	2.98(10)	40
	Все	38	12(1)	1.696(15)	0.029(23)	0.08103(91)	2.69–3.43	2.91(11)	305
U(II)	6	21	6(0)	1.702(2)	0	0.08333(3)	2.74–2.75	2.744(3)	126
U(III)	6	4	14(1)	1.727(16)	0.021(37)	0.0852(41)	2.71–2.88	2.77(6)	24
	7	5	12(2)	1.679(24)	0.131(84)	0.0844 (10)	2.24–3.23	2.78(18)	35
	8	20	14(1)	1.697(20)	0.076(24)	0.0810(5)	2.63–3.17	2.90(9)	160
	Все	29	14(1)	1.698(24)	0.078(50)	0.0822(23)	2.24–3.23	2.87(12)	219
U(IV)	6	18	12(1)	1.673(23)	0.008(11)	0.08288(84)	2.60–2.77	2.72(4)	108
	7	18	11(1)	1.655(10)	0.042(8)	0.08214(11)	2.64–2.91	2.76(7)	126
	8	103	10(2)	1.656(18)	0.051(26)	0.08149(65)	2.53–3.26	2.83(9)	824
	9	8	11(1)	1.645(29)	0.020(22)	0.08019(13)	2.71–3.14	2.88(12)	72
	10	1	10	1.636	0.041	0.07948	2.80–3.09	2.90(10)	10
	Все	148	11(2)	1.657(19)	0.043(27)	0.08166(87)	2.53–3.26	2.81(10)	1140
U(V)	6	5	12(2)	1.618(12)	0.013(18)	0.08286(30)	2.54–2.75	2.62(5)	30
U(VI)	6	7	12(0)	1.562(5)	0.0002(6)	0.08080(26)	2.60–2.62	2.611(6)	42
Np(II)	6	1	6	1.714	0	0.08333	2.76	2.76	6
Np(III)	8	4	12(1)	1.718(23)	0.038(44)	0.08137(44)	2.81–3.04	2.93(6)	32
Np(IV)	6	5	11(1)	1.664(12)	0	0.08258(6)	2.68–2.75	2.71(2)	30
	7	1	10	1.642	0.045	0.08225	2.65–2.85	2.73(7)	7
	8	11	13(2)	1.649(7)	0.036(27)	0.08131(46)	2.71–2.92	2.81(5)	88
	9	2	12(1)	1.651(4)	0.043(3)	0.08005(5)	2.80–3.11	2.89(10)	18
	Все	19	12(2)	1.653(11)	0.028(26)	0.08156(85)	2.65–3.11	2.80(8)	143
	Pu(II)	6	3	6(0)	1.717(2)	0	0.08333(3)	2.765–2.771	2.768(2)
Pu(III)	6	1	14	1.719	0.004	0.08159	2.79–2.84	2.82(2)	6
	8	4	12(2)	1.722(15)	0.048(32)	0.08153(27)	2.82–3.06	2.93(7)	32
	9	3	13(0)	1.687(37)	0.050(10)	0.08013(39)	2.85–3.52	2.95(14)	27
	Все	8	13(1)	1.708(28)	0.043(27)	0.08101(78)	2.79–3.52	2.93(10)	65
	Am(II)	6	1	6	1.735	0	0.08333	2.80	2.80
Am(III)	9	1	13	1.670	0.027	0.07993	2.85–3.00	2.92(8)	9
Cm(II)	6	1	6	1.729	0	0.08333	2.79	2.79	6
Cm(III)	7	1	13	1.719	0.044	0.08340	2.78–2.97	2.85(8)	7
	8	3	15(2)	1.703(8)	0.082(37)	0.08213(99)	2.76–3.37	2.91(13)	24
	9	1	13	1.666	0.039	0.07984	2.88–2.92	2.90(2)	9
	Все	5	14(1)	1.699(21)	0.066(35)	0.0819(15)	2.76–3.37	2.90(11)	40
	Cf(II)	6	1	6	1.781	0	0.08333	2.87	2.87

^a Для всех атомов An указаны: КЧ – координационное число по отношению к атомам S; N_f – среднее число граней полиэдра ВД; D_A – смещение ядра атома An из геометрического центра тяжести его полиэдра ВД; G_3 – безразмерный второй момент инерции полиэдра ВД; $d(\text{An}-\text{S})$ – длина связей в координационных полиэдрах AnS_n ; μ – общее число связей An–S. В скобках даны стандартные отклонения.

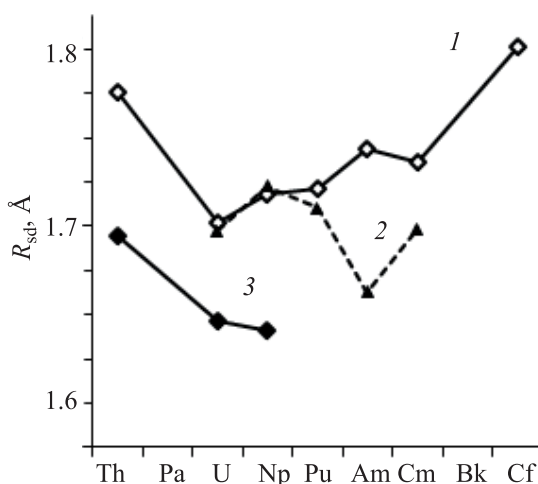


Рис. 1. Зависимость среднего значения R_{sd} атомов An [(1) An(II), (2) An(III), (3) An(IV)] от их формальной степени окисления в кристаллах, содержащих комплексы AnS_n . Для упрощения рисунка две независимые точки [для U(V) с $R_{sd} = 1.618$ Å и для U(VI) с $R_{sd} = 1.562$ Å] не показаны.

не учитываются при определении КЧ атомов. Каждому геометрическому сорту комплексов AnS_n отвечает полиэдр ВД с определенным комбинаторно-топологическим типом (КТТ). Строчные числа в символе КТТ указывают число вершин у грани, а надстрочные — общее число таких граней. Для выявленных типов КП AnS_n (табл. 1) в фигурных скобках указан также топологический тип вершин (ТТВ) соответствующих полиэдров ВД. В обозначениях ТТВ первое число указывает ранг вершины v (число ребер полиэдра ВД, пересекающихся в вершине), а второе (после косой черты) — общее количество таких вершин. Поскольку «упрощенные» полиэдры ВД дуальны КП (число вершин одного полиэдра равно числу граней другого и наоборот), то ТТВ одновременно характеризует тип и число граней КП.

Полиэдры ВД атомов актинидов. В структурах обсуждаемых сульфидов атомы An (An = Th, U, Np, Pu, Am, Cm или Cf) образуют от 6 до 10 связей An–S (табл. 1, 2), длина которых лежит в области от 2.24 (U_2S_3 {651316} [[23]]) до 3.37 Å ($Cm_{10}OS_{14}$ {622406} [19]). Как и ранее [4–13], форму КП AnS_n определяли с помощью «упрощенных» полиэдров ВД, при построении которых не учитываются грани An/Z. В сульфиды атомы An реализуют десять разных типов КП, из которых наиболее часто встречаются тригональные додекаэдр AnS_8 (табл. 1). Степень окисления An лежит в диапазоне от 2 до 6, при этом двухвалентное

состояние An(II) проявляют все семь актинидов. Состояние An(III) встречается в соединениях U, Np, Pu, Am и Cm, An(IV) — в случае Th, U и Np, а An(V) или An(VI) — только для U (табл. 2). Как неоднократно отмечалось (в частности, в работах [5–9]), дескриптором валентного состояния актинида может служить объем полиэдра ВД (V_{vdp}) атома An или его одномерный аналог — радиус сферического домена (R_{sd}), поскольку $V_{vdp} = 4\pi(R_{sd})^3/3$. Как известно, R_{sd} (или V_{vdp}) закономерно уменьшается с ростом степени окисления актинида, но при этом практически не зависит от КЧ атома An. Имеющиеся данные показывают, что в обсуждаемых сульфиды R_{sd} атомов An действительно можно считать параметром, инвариантным по отношению к КЧ. Например, в обсуждаемой выборке около половины соединений содержат атомы U(IV) с КЧ 6, 7, 8, 9 или 10, в КП которых длина связей U–S лежит в диапазоне 2.53–3.26 Å при среднем расстоянии $d(U-S) = 2.81(10)$ Å. В то же время среднее R_{sd} для тех же атомов U(IV) равно 1.657(19) Å (табл. 2) и $\sigma(R_{sd})$ примерно в 5 раз меньше, чем $\sigma[d(U-S)]$. Поэтому на фоне значительной вариации длины связей U–S (различие достигает 0.73 Å) параметр R_{sd} , для которого $\sigma \sim 0.02$ Å, может рассматриваться как величина, не зависящая от КЧ. Другим примером могут служить атомы Th(IV), тоже реализующие все КЧ от 6 до 10 (табл. 2). В этом случае $d(Th-S)$ изменяется на 0.74 Å при среднем значении 2.91(11) Å. В то же время R_{sd} для атомов Th(IV) равно 1.696(15) Å и поэтому $\sigma(R_{sd})$ примерно в 7 раз меньше, чем $\sigma[d(Th-S)]$.

На примере кислородсодержащих соединений An было показано [5–9], что рост степени окисления актинидов во всех случаях сопровождается закономерным уменьшением R_{sd} . Например, в оксидах среднее значение R_{sd} атомов в ряду Np(III)–Np(IV)–Np(V)–Np(VI)–Np(VII) равно соответственно 1.439, 1.380, 1.345, 1.297 и 1.262 Å [6]. Однако в сульфиды An наблюдаются особенности. Как видно из рис. 1 и табл. 2, среднее R_{sd} атомов Np(II) и Np(III) в сульфиды практически совпадает (соответственно 1.714 и 1.718 Å). Аналогичная ситуация наблюдается и в сульфиды урана и плутония, в которых среднее R_{sd} атомов An(II) и An(III) различается соответственно на 0.004 и 0.009 Å.

Все точки кривой An(II) на рис. 1 соответствуют моносульфидам AnS , которые формально содержат в своем составе атомы An(II). Отметим, что все AnS относятся к структурному типу NaCl. К этому же структурному типу принадлежат и монохалькогениды лантанидов, которые, несмотря на

однотипный состав и строение, резко различаются электрофизическими свойствами. С учетом имеющихся данных для LnX ($X = S, Se$ или Te) [12, 13, 24, 25], совпадение средних значений R_{sd} атомов $An(II)$ и $An(III)$ в сульфидах U, Np и Pu дает основание считать, что эти моносulfиды реально представляют собой $An^{III}X^{2-}(\bar{e})$ и поэтому должны обладать металлической проводимостью. В то же время моносulfиды Am и Cm , для которых $R_{sd}(An^{II}) > R_{sd}(An^{III})$, вероятнее всего являются полупроводниками $An^{II}X^{2-}$.

В кислородсодержащих соединениях при фиксированной степени окисления увеличение атомного номера An обычно сопровождается последовательным уменьшением $R_{sd}(An)$ из-за эффекта актинидного сжатия. Отсутствие такой закономерности в случае зависимости $R_{sd}(An) = f(Z)$ для сульфидов An^{II} или An^{III} (рис. 1), на наш взгляд, вызвано несколькими причинами. Важнейшими из них являются, по-видимому, особенности электронной структуры «легких» (от Ra до Pu) актинидов, которые при стандартных условиях наглядно проявляются в металлах и вызывают нелинейность актинидного сжатия [26, 27]. Можно допустить, что эти же особенности играют заметную роль и в случае соединений $An(II)$, которые характерны для сульфидов, хотя в некоторых случаях, как показывает рассмотренный выше пример с US, NpS и PuS , их следует считать соединениями $An(III)$. Одной из причин является также ограниченность кристаллоструктурных данных для трансплутониевых An , опирающихся на единичные кристаллоструктурные определения, которые выполнены еще в семидесятые годы прошлого столетия и вызывают некоторые сомнения. Например, указанные в работе [17] кристаллографические данные для CfS {52920} были реально установлены авторами работы [28], которые описали это вещество как одну из модификаций металлического калифорния. Однако позднее Захариасен [29] дал альтернативную интерпретацию результатов работы [28] и пришел к выводу, что фаза {52920} представляет собой не Cf , а CfS . Однако, как известно (рис. 1 в [26]), при стандартных условиях в ряду металлов $Th-Am-Cm-Bk-Cf$ величина $R_{sd}(An)$ линейно уменьшается с ростом Z . Поэтому, на наш взгляд, в ряду изоструктурных AnS также следует ожидать линейное уменьшение $R_{sd}(An^{II})$ для тех же An . В связи с этим отметим, что через три точки, которые на рис. 1 отвечают атомам Th^{II}, Am^{II} и Cm^{II} , можно провести линию регрессии с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.9996$. Согласно этой зависимости, для Bk^{II} и Cf^{II} в моносulfидах

R_{sd} должно быть равно 1.724 и 1.719 Å, а параметры кубических ячеек для BkS и CfS соответственно 5.557 и 5.540 Å. Поэтому указанный для CfS {52920} параметр $a = 5.743$ Å [29], на наш взгляд, является существенно завышенным.

Заметим, что в процессе анализа в ряде случаев пришлось исправить численные значения степени окисления атомов An , которые были указаны авторами структурных определений. Одним из примеров является NiU_8S_{17} {646402} [30], содержащий три кристаллографически разных атома урана ($U1, U2$ и $U3$), значения R_{sd} которых равны соответственно 1.717, 1.642 и 1.655 Å. По мнению авторов работы [30], у всех атомов U степень окисления одинакова и равна +4. Однако R_{sd} атома $U1$ существенно больше, чем у остальных атомов урана, и в пределах $\sigma(R_{sd})$ совпадает со средним для атомов U^{III} [1.698(24) Å, табл. 2]. В то же время R_{sd} атомов $U2$ и $U3$ в пределах $\sigma(R_{sd})$ действительно совпадает со средней величиной R_{sd} для атомов U^{IV} [1.656(20) Å, табл. 2]. С учетом сказанного и наличия взаимодействия между атомами $S3$ и $S6$, образующими димеры S_2^{2-} , формулу для NiU_8S_{17} {646402} следует представить в виде $Ni^{2+}(U^{3+})_4(U^{4+})_4(S^{2-})_{13}(S_2^{2-})_2$.

Другим примером могут служить недавно изученные изоструктурные Ba_3FeUS_6 {238057} [31] (далее **c1**) и Ba_3MnUS_6 {251726} [32] (далее **c2**). Согласно авторам [31, 32], длина связей $U-S$ в структурах **c1** и **c2** (соответственно 2.712(6) и 2.724(6) Å) характерна для соединений, содержащих атомы U^{IV} с КЧ 6. Однако наши данные показывают, что R_{sd} атомов урана в **c1** и **c2** равны соответственно 1.729 и 1.737 Å и в пределах $2\sigma(R_{sd})$ совпадают со средней величиной R_{sd} для атомов U^{III} (1.698(24) Å, табл. 2), а не U^{IV} (1.656(20) Å), как считают авторы работ [31, 32]. Поэтому изоструктурным Ba_3RUS_6 ($R = Fe$ или Mn), по нашим данным, отвечает формула $(Ba^{2+})_3(R^{3+})(U^{3+})(S^{2-})_6$, а не $(Ba^{2+})_3(R^{2+})(U^{4+})(S^{2-})_6$.

В качестве последнего примера рассмотрим упомянутые выше кубические $R_6Cu_{12}U_2S_{15}$, где $R = K, Rb, Cs$. Согласно авторам [14, 15], которые первыми получили и изучили $K_6Cu_{12}U_2S_{15}$ {411001}, этот сульфид является соединением U^{5+} и ему соответствует формула $(K^+)_6(Cu^+)_{12}(U^{5+})_2(S^{2-})_{13}(S^-)_2$. В то же время, по данным другой группы исследователей [16], которые охарактеризовали $R_6Cu_{12}U_2S_{15}$ ($R = K, Rb, Cs$) {262933–262936} при разной температуре, семейство $R_6Cu_{12}U_2S_{15}$ с $Z = 8$ следует рассматривать как промежуточную сульфидную систему U^{5+}/U^{6+} из $(R^+)_6(Cu^+)_{12}(U^{5+})_2(S^{2-})_{13}(S^-)_2$

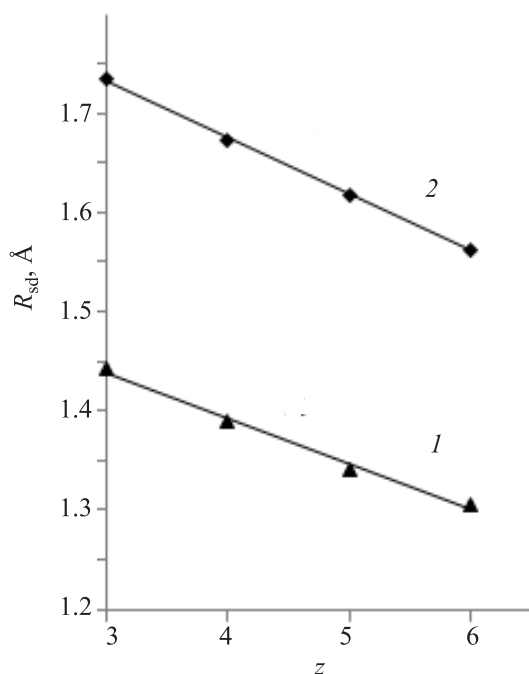


Рис. 2. Влияние степени окисления (z) атома урана на среднее значение их R_{sd} в октаэдрах UO_6 (1) и US_6 (2). Для октаэдров UO_6 [5] линии регрессии отвечает уравнение $R_{sd}(U^{z+}) = 1.5783 - 0.0464z$ с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.9919$. Для октаэдров US_6 линии регрессии соответствует уравнение $R_{sd}(U^{z+}) = 1.9053 - 0.0574z$ с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.9993$. Данные для октаэдров US_6 при $z = 4, 5$ и 6 указаны в табл. 2. Для трех октаэдров $U^{3+}S_6$ среднее $R_{sd} = 1.735 \text{ \AA}$, так как четвертый атом U^{3+} с КЧ 6 в сульфидах (табл. 2) имеет тригонально-призматическую координацию (структура $U_3S_5 \{651313\}$).

и $(R^+)_6(Cu^+)_{12}(U^{6+})_2(S^{2-})_{15}$. В отношении первой формулы, которая совпадает с указанной выше для $K_6Cu_{12}U_2S_{15}$, отметим, что она противоречит кристаллоструктурным данным. Так, в элементарных ячейках обсуждаемых кристаллов содержится по два кристаллографически неэквивалентных атома серы в соотношении $4 : 1 = 12 : 3$, а не $13 : 2$, как указывает формула. Более того, во всех этих сульфидах отсутствуют ионы S^- , так как самое короткое расстояние между атомами серы равно 3.59 \AA , что почти совпадает с удвоенным ван-дер-ваальсовым радиусом серы (3.60 \AA [33]).

Для семи разных атомов урана в кристаллах $R_6Cu_{12}U_2S_{15}$ ($R = K, Rb, Cs$) в среднем R_{sd} равно $1.562(5) \text{ \AA}$. При этом в трех надежно охарактеризованных сульфидах ($K_2Cu_3US_5 \{249533\}$ [34], $Va_3AgUS_6 \{238056\}$ [31] и $Ag_{10}Va_9U_4S_{24} \{428190\}$ [35]), содержащих только атомы $U(V)$, среднее R_{sd} равно $1.618(12) \text{ \AA}$ (табл. 2). В связи с этим отме-

тим, что в соединениях, содержащих комплексы AnO_n ($An = U$ [5], Np [6], Pu [7] или Am [8]), при увеличении степени окисления An на единицу при 14 разных переходах $An^{z+} \rightarrow An^{(z+1)+}$ ($3 \leq Z \leq 6$) R_{sd} атома An уменьшается в среднем на 0.051 \AA . В кристаллах, содержащих комплексы $AnSe_n$ ($An = Th, U$ или Np [10]), при четырех аналогичных переходах $An^{z+} \rightarrow An^{(z+1)+}$ ($3 \leq Z \leq 4$) R_{sd} атома An уменьшается в среднем на 0.059 \AA . Поскольку в кристаллах $R_6Cu_{12}U_2S_{15}$ ($R = K, Rb, Cs$) R_{sd} атомов урана на 0.056 \AA меньше, чем $R_{sd}(U^{5+})$. По нашему мнению, этот факт дает основание утверждать, что в кристаллах $R_6Cu_{12}U_2S_{15}$ присутствуют исключительно атомы U^{6+} (табл. 2). Заметим также, что при четырех охарактеризованных переходах $An^{z+} \rightarrow An^{(z+1)+}$ ($An = U$ или Np , $3 \leq Z \leq 5$, табл. 2) в сульфидах R_{sd} атома An уменьшается в среднем на 0.050 \AA . Кроме того, независимым и важным кристаллохимическим аргументом в поддержку мнения о наличии в структурах $R_6Cu_{12}U_2S_{15} = (R^+)_6(Cu^+)_{12}(U^{6+})_2(S^{2-})_{15}$ только атомов $U(VI)$ служит одноподобный линейный характер уменьшения R_{sd} атомов урана с ростом их степени окисления в ряду $U^{3+} \rightarrow U^{4+} \rightarrow U^{5+} \rightarrow U^{6+}$ в октаэдрах UO_6 и US_6 (рис. 2).

Полиэдры ВД 296 атомов An , образующих комплексы AnS_n , в сумме имеют 3188 граней, 2217 из которых соответствует химическим связям $An-S$ (табл. 2). На зависимости телесных углов (Ω), под которыми грани “видны” из ядра атома An или S , от межатомных расстояний $An-S$ (рис. 3), связям $An-S$ соответствуют грани с Ω в области от 19 до 6% полного телесного угла, равного 4π ср. Грани с $\Omega < 6\%$ отвечают невалентным взаимодействиям An/Z . В роли атомов Z чаще всего выступают атомы An или S (соответственно 243 и 128 граней), а также некоторые неметаллы (P, C, H – соответственно 159, 42 и 36 граней). Остальные 363 грани с $\Omega < 6\%$ отвечают невалентным контактам An/R , где R – внешнесферные катионы, компенсирующие заряд ацидокомплексов $[An_pS_q]^{z-}$. Смещение ядер атомов An из центра тяжести их полиэдров ВД (D_A) составляет $0.038(34) \text{ \AA}$ и в пределах 2σ равно нулю. Безразмерный второй момент инерции (G_3), характеризующий степень сферичности полиэдров ВД, для 296 атомов An в среднем равен $0.0818(12)$.

Полиэдры ВД атомов серы. В структурах рассмотренных соединений содержится 933 кристаллографически разных атома серы. Большинство из них (914 атомов) можно рассматривать как ионы S^{2-} , а остальные 19 – как ионы S^- . Полиэдры ВД ионов S^{2-} и S^- в среднем имеют соответственно $16(3)$

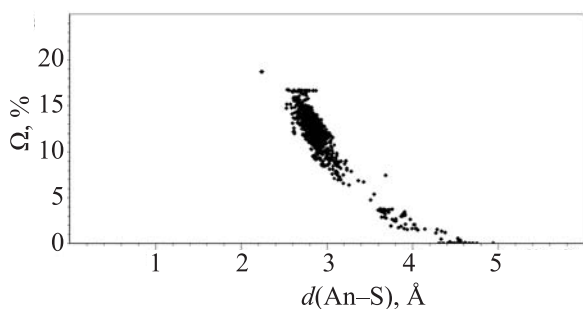


Рис. 3. Зависимость телесных углов Ω (выражены в % от 4π ср.) 2345 граней полиэдров ВД 296 атомов An от межатомных расстояний $d(An-S)$, соответствующих этим граням.

и 14(2) граней. Радиусы сферических доменов R_{sd} ионов S^{2-} и S^- равны соответственно 1.81(10) и 1.78(8) Å и совпадают в пределах $\sigma(R_{sd})$. С позиций СМСК примерное постоянство R_{sd} ионов S^{2-} и S^- объясняется тем, что они образуют однотипную устойчивую 8-электронную валентную оболочку. Принципиальное различие ионов S^{2-} и S^- заключается в том, что ионы S^{2-} образуют такую оболочку за счет гетероатомных химических связей S–An и/или S–R. В то же время ионы S^- кроме связей S–An обязательно образуют от 1 до 4 гомоатомных ковалентных связей S–S. Поэтому более низкое по сравнению с S^{2-} значение R_{sd} ионов S^- объясняется тем, что связи S–S, как правило, короче, чем S–An или S–R.

В структурах кристаллов КЧ ионов S^{2-} и S^- совпадает и равно 4(1). Одновременно на один ион S^{2-} приходится в среднем 12, а на S^- – 10 невалент-

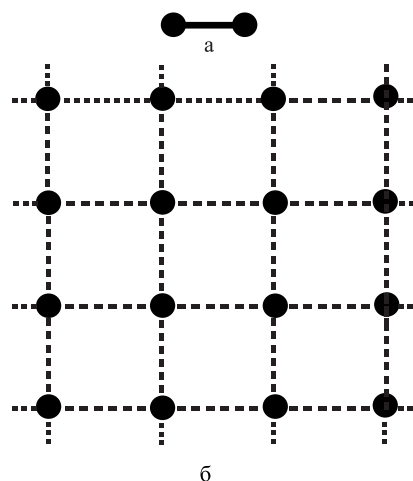


Рис. 4. Схематическое строение группировок, содержащих ионы S^- , в структурах соединений An. а – димер, б – квадратная сетка 4^4 [36]. Короткие (в области 2.0–2.6 Å) контакты S–S указаны сплошной линией, а более длинные (в интервале 2.6–2.8 Å) – пунктиром.

ных взаимодействий S/Z. Степень сферичности полиэдров ВД ионов S^{2-} и S^- принципиально не различается [$G_3 = 0.0862(44)$ и $0.0849(29)$ соответственно]. Смещение ядер атомов серы из центра тяжести их полиэдров ВД (D_A) для S^{2-} и S^- равно соответственно 0.24(16) и 0.21(14) Å. Ионы S^- присутствуют в структурах 14 соединений, во всех случаях они сосуществуют с ионами S^{2-} (табл. 3). В отличие от ионов S^{2-} , связанных только с атомами An и/или R, ионы S^- обязательно имеют связи S–S, за счет которых реализуют в сульфидах An двухатомные (0D) или слоистые (2D) группировки, содержащие только атомы серы (рис. 4).

Принципиальное различие кристаллохимической роли S^{2-} и S^- наглядно проявляется на распределениях (Ω , d) для граней полиэдров ВД, которые соответствуют взаимодействиям между атомами серы (рис. 5). Так, полиэдры ВД ионов S^{2-} в сум-

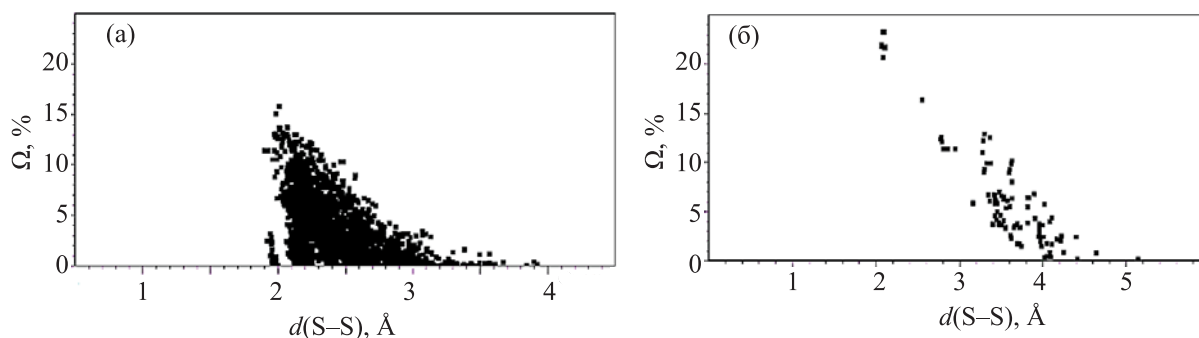


Рис. 5. Зависимость телесных углов Ω (в % от 4π ср) граней полиэдров ВД атомов S от межатомных расстояний $d(S-S)$, соответствующих этим граням. а – 8280 граней S–S в 882 полиэдрах ВД ионов S^{2-} , б – 191 грань S–S в 19 полиэдрах ВД ионов S^- .

Таблица 3. Некоторые характеристики соединений, в структурах кристаллов которых имеются связи S–S^a

Соединение	An CO/ КЧ	R _{sd} (An), Å	Атомы, образующие связи S–S	d(S–S), Å	k _{S–S}	Рефкод	Литература
Димеры (S–S) ^{2–}							
Th ₂ S ₅ = Th ₂ (S ^{2–}) ₃ (S ₂) ^{2–}	4/10	1.671	S2–S2	2.110	0.96	651159	[42]
Th ₂ S ₅ = Th ₂ (S ^{2–}) ₃ (S ₂) ^{2–}	4/10	1.671	S2–S2	2.116	0.95	35088	[43]
Th ₂ S ₅ = Th ₂ (S ^{2–}) ₃ (S ₂) ^{2–}	4/10	1.671	S3–S3	2.116	0.95	654032	[43]
Ba ₂ Th(S ₂) ₂ S ₂	4/8	1.669	S1–S1	2.098	0.97	248873	[44]
Ba ₂ U(S ₂) ₂ S ₂	4/8	1.637	S1–S1	2.082	0.99	248874	[44]
RbU ₂ SbS ₄ (S ₂) ₂	4/8	1.654	S3–S4	2.096	0.98	87804	[45]
US ₃ = US(S ₂)	4/8	1.662	S2–S3	2.070	1.01	651310	[46]
US ₃ = US(S ₂)	4/8	1.680	S2–S3	2.111	0.96	651344	[47]
US ₃ = US(S ₂)	4/8	1.644	S2–S3	2.086	0.99	171417	[48]
U ₂ S ₅ = U ₂ (S ^{2–}) ₃ (S ₂) ^{2–}	4/10	1.636	S2–S2	2.066	1.01	651315	[42]
NiU ₈ S ₁₇ =	3/7	1.717	S3–S6	2.554	0.38	646402	[30]
Ni ²⁺ (U ³⁺) ₄ (U ⁴⁺) ₄ (S ^{2–}) ₁₃ (S ₂) ₂	4/8	1.642					
	4/8	1.655					
Сетки 4 ⁴ из атомов S [–]							
PuS ₂ = Pu ^{III} S ^{2–} S [–]	3/9	1.666	·S3·S3· (×4)	2.788	0.30 ^b	27094	[49]
AmS ₂ = Am ^{III} S ^{2–} S [–]	3/9	1.670	·S1·S1· (×4)	2.785	0.32 ^b	609807	[50]
CmS ₂ = Cm ^{III} S ^{2–} S [–]	3/9	1.666	·S1·S1· (×4)	2.776	0.36 ^b	622417	[51]

^a CO – степень окисления, КЧ – координационное число. Номера атомов S в четвертой колонке соответствуют указанным в базе данных [17].

^b Суммарная кратность четырех идентичных связей S··S, образованных каждым ионом S[–] в идеальной сетке 4⁴.

ме имеют 8280 граней S/S (рис. 5, а), которые отвечают невалентным взаимодействиям. Для этих граней максимальное $\Omega(S/S) < 16\%$, расстояния $d(S-S)$ лежат в диапазоне 2.80–6.84 Å, а среднее межатомное расстояние 3.8(5) Å превышает удвоенный ван-дер-ваальсов радиус серы (3.6 Å [33]). В рамках СМСК важной характеристикой любого межатомного контакта является ранг грани (РГ), соответствующей такому контакту. В общем случае целочисленные значения РГ (0, 1, 2, ..., N) указывают минимальное число химических связей, соединяющих в структуре кристалла атомы, полиэдры ВД которых имеют общую грань. Согласно работе [37], все грани с РГ = 0 отвечают только межмолекулярным контактам, грани с РГ = 1 соответствуют химическим связям, а любые грани с РГ > 1 являются внутримолекулярными контактами. В структурах обсуждаемых сульфидов 8280 контактам S^{2–}/S^{2–} отвечают грани с РГ = 0, 2 или 4, количество которых равно соответственно 7629, 644 и 7.

У полиэдров ВД 19 анионов S[–] имеется 191 грань S/S (рис. 5, б), ранг которых изменяется от 0 до 4, а число граней с РГ = 0, 1, 2, 3 и 4 равно соответственно 40, 16, 123, 4 и 8. Грани с РГ = 1 отвечают химическим связям S–S. Для 16

таких граней максимальное и среднее $\Omega(S/S)$ равно соответственно 23.3 и 21(2)%, а среднее $d(S-S) = 2.15(16)$ Å. Для межмолекулярных (грани с РГ = 0) и внутримолекулярных (грани с РГ = 2, 3 и 4) взаимодействий максимальное $\Omega(S/S) < 13\%$, а среднее $d(S-S) = 3.7(4)$ Å, т.е. больше удвоенного ван-дер-ваальсова радиуса S.

Кратность связей S–S в сульфидах An. Отметим, что для 99 граней с $d(S-S) < 3.6$ Å, 16 из которых соответствуют химическим связям S–S, а остальные – специфическим или ван-дер-ваальсовым взаимодействиям [22], с достоверностью аппроксимации $R^2 = 0.894$ выполняется линейная зависимость

$$\Omega(S-S) = 45(1) - 11.4(4)d(S-S), \quad (1)$$

где Ω – телесный угол (выражен в % от 4π ср), под которым общая грань полиэдров ВД двух атомов серы «видна» из ядра любого из них. С позиций СМСК существование зависимости (1) свидетельствует о возможности количественной оценки кратности (k_i) связи S–S на основании данных о межатомном расстоянии между атомами серы.

Как известно, в рамках метода пересекающихся сфер [22] для связи S–S максимальная возможная длина равна сумме $r_s(S) + R_{sd}(S)$, где $r_s(S)$ – слейтеровский радиус атома серы, а $R_{sd}(S)$ – радиус сфе-

рического домена атома серы. В качестве $R_{sd}(S)$ примем среднюю величину R_{sd} (1.8 Å) 933 ионов S^{2-} и S^- в обсуждаемых сульфидах. Поскольку $r_s(S) = 1$ Å [38], то связи с $k_i = 0$ соответствует $d(S-S) = 2.8$ Å. В качестве характеристики связи с $k_i = 1$ примем среднее $d(S-S) = 2.046(5)$ Å ~ 2.05 Å для молекул S_8 в пяти разных кристаллах ромбической серы ({200453–200455} [39] и {63082–63083} [40]). Постулируя, что $k_i(S-S)$ линейно уменьшается от 1 до 0 при увеличении $d_i(S-S)$ от 2.05 до 2.80 Å, получим, что в общем случае

$$k_i(S-S) \sim 3.7 - 1.3d_i(S-S). \quad (2)$$

Согласно выражению (2), для десяти кристаллографически неэквивалентных гантелеподобных дианионов S_2^{2-} в рассмотренных сульфидах (табл. 3) $k(S-S)$ изменяется от 0.95 до 1.01 и в среднем равно 0.98(2). В структуре NiU_8S_{17} {646402} для связи $S3-S6$ с $d = 2.554$ Å величина $k(S-S)$ равна 0.38.

Квадратные сетки 4^4 [36] из атомов серы (рис. 4) присутствуют в тетрагональных кристаллах AnS_2 , где $An = Pu, Am$ или Cm , охарактеризованных примерно полвека назад. Как видно из табл. 3, суммарное значение $k(S-S)$ для четырех связей, сходящихся на каждом атоме S^- такой сетки, в соответствии с выражением (2) изменяется от 0.30 (PuS_2 {27094}) до 0.36 (CmS_2 {622417}). В связи с этим заметим, что существование идеальных квадратных сеток 4^4 в дихалькогенидах Ln или An не согласуется как с имеющимися теоретическими результатами [41], так и с экспериментальными данными ряда электроно- и рентгенодифракционных исследований. В частности, на примере полителлуридов и полиселенидов Ln было установлено существование в сетках 4^4 из атомов X^- модулированных сверхструктур, обусловленных волнами зарядовой плотности [13], или появлением в таких сетках вакансий и анионов X^{2-} [12], понижающих симметрию кристаллов. Поэтому, по аналогии с дителлуридами Ln [13], дисульфиды An можно, на наш взгляд, упрощенно охарактеризовать единой формулой $(An^{III}S)^+(S)^{(1-\Delta)-}(\Delta\bar{e})$, где параметр Δ ($0 \leq \Delta \leq 1$) учитывает степень локализации электронной плотности в квазиквадратных сетках из атомов серы. Например, в предельных случаях при $\Delta = 1$ или 0 для AnS_2 получим соответственно $(An^{III}S)^+(S)(\bar{e})$ или $(An^{III}S)^+(S)^-$. Реальное значение Δ , связанное с $k(S-S)$, по-видимому, зависит как от природы актинида, так и от термодинамических условий (P, T) образования сульфида.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-03-00048 а.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gaunt A.J., Reilly S.D., Enriques A.E., Scott B.L., Ibers J.A., Sekar P., Ingram K.I.M., Kaltsoyannis N., Neu M.P. // *Inorg. Chem.* 2008. Vol. 47, N 1. P. 29. doi 10.1021/ic701618a
2. Hudson M.J., Harwood L.M., Laventine D.M., Lewis F.W. // *Inorg. Chem.* 2013. Vol. 52. P. 3414. doi 10.1021/ic3008848
3. Behrle A.C., Kerridge A., Walensky J.R. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, N 24. P. 11625. doi 10.1021/acs.inorgchem.5b01342
4. Serezhkina L.B., Savchenkov A.V., Serezhkin V.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2017. Vol. 62, N 5. P. 633. doi 10.1134/S0036023617050217
5. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Appl. Solid State Chem.* 2018. Vol. 2, N 3. P. 2. doi 10.18572/2619-0141-2018-2-3-2-16
6. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. // *Radiochemistry.* 2018. Vol. 60, N 1. P. 1. doi 10.1134/S1066362218010010
7. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Radiochemistry.* 2018. Vol. 60, N 3. P. 221. doi 10.1134/S1066362218030013
8. Serezhkin V.N., Serezhkina L.B. // *Radiochemistry.* 2018. Vol. 60, N 4. P. 335. doi 10.1134/S106636221804001X
9. Serezhkina L.B., Serezhkin V.N. // *Radiochemistry.* 2018. Vol. 60, N 5. P. 488. doi 10.1134/S106636221805003X
10. Serezhkin V.N., Albakajaji M., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Radiochemistry.* 2020. Vol. 62, № 4. P. 454. doi 10.1134/S1066362220040025
11. Vologzhanina A.V., Pushkin D.V., Serezhkin V.N. // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 2006. Vol. 62, N 5. P. 754. doi 10.1107/S0108768106018726
12. Serezhkin V.N., Albakajaji M., Serezhkina L.B. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 64, N 8. P. 984. doi 10.1134/S0036023619080126
13. Serezhkin V.N., Albakajaji M., Serezhkina L.B. // *Russ. J. Phys. Chem.* 2019. Vol. 93, N 2. P. 288. doi 10.1134/S003602441902050
14. Sutorik A.C., Patschke R., Schindler J., Kannewurf C.R., Kanatzidis M.G. // *Chem.–Eur. J.* 2000. Vol. 6, N 9. P. 1601. doi 10.1002/(SICI)1521-3765(20000502)6:9<1601::AID-CHEM1601>3.0.CO;2-D
15. Schilder H., Speldrich M., Lueken H., Sutorik A.C., Kanatzidis M.G. // *J. Alloys Compd.* 2004. Vol. 374. P. 249. doi 10.1016/j.jallcom.2003.11.113

16. Malliakas C.D., Yao J., Wells D.M., Jin G.B., Skanthakumar S., Choi E.S., Balasubramanian M., Soderholm L., Ellis D.E., Kanatzidis M.G., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, N 11. P. 6153. doi 10.1021/ic300172k
17. Inorganic Crystal Structure Database. Gmelin-Inst. für Anorganische Chemie & FIC Karlsruhe, 2018.
18. Cambridge Structural Database System. Cambridge Crystallographic Data Centre, 2018.
19. Damien D., Wojakowski A., Muller W. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1978. Vol. 12. P. 533. doi 10.1016/0020-1650(76)80017-7
20. Arliguie T., Thuery P., Le Floch P., Mézailles N., Ephritikhine M. // *Polyhedron.* 2009. Vol. 28. P. 1578. doi 10.1016/j.poly.2009.03.027
21. Serezhkin V.N., Medvedkov Ya.A., Serezhkina L.B., Pushkin D.V. // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2015. T. 89, N 6. P. 1018. doi 10.1134/S0036024415060254
22. Серезкин В.Н., Михайлов Ю.Н., Буслаев Ю.А. // *ЖНХ.* 1997. Т. 42, N 12. С. 2036.
23. Suski W., Wojakowski A., Blais A., Salmon P., Fournier J.M., Mydlarz T. // *J. Magn. Magn. Mater.* 1976. Vol. 3. P. 195. doi 10.1016/0304-8853(76)90032-9
24. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3-х т. М.: Мир, 1987–1988. [Wells A.F. *Structural Inorganic Chemistry.* New York: Clarendon, 1984. 5th ed.]
25. Rogers E., Dorenbos P., Van der Kolk E. // *New J. Phys.* 2011. Vol. 13. P. 093038. doi 10.1088/1367-2630/13/9/093038
26. Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Radiochemistry.* 2016. Vol. 58, N 6. P. 561. doi 10.1134/S1066362216060011
27. Moore K.T., Van der Laan G. // *Rev. Mod. Phys.* 2009. Vol. 81, N 1. P. 235. doi 10.1103/RevModPhys.81.235
28. Haire R.G., Baybarz R.D. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1974. Vol. 36. P. 1295. doi 10.1016/0022-1902(74)80067-9
29. Zachariasen W.H. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975. Vol. 37, N 6. P. 1441. doi 10.1016/0022-1902(75)80787-1
30. Noel H. // *C. R. Acad. Sci. C.* 1973. Vol. 277. P. 463.
31. Mesbah A., Malliakas C.D., Lebègue S., Sarjeant A.A., Stojko W., Koscielski L.A., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2014. Vol. 53, N 6. P. 2899. doi 10.1021/ic4026574
32. Mesbah A., Prakash J., Beard J.C., Pozzi E.A., Tarasenko M.S., Lebègue S., Malliakas C.D., Van Duyne R.P., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2015. Vol. 54, N 6. P. 2851. doi 10.1021/ic5029806
33. Bondi A. // *J. Phys. Chem.* 1964. Vol. 68, N 3. P. 441.
34. Gray D.L., Backus L.A., von Nidda H.A.K., Skanthakumar S., Loidl A., Soderholm L., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2007. Vol. 46, N 17. P. 6992. doi 10.1021/ic700774g
35. Mesbah A., Stojko W., Lebègue S., Malliakas C.D., Frazer L., Ibers J.A. // *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 221. P. 398. doi 10.1016/j.jssc.2014.10.014
36. Pearson W.B. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys.* Wiley–Interscience, 1972.
37. Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. // *Crystallogr. Rep.* 2010. Vol. 55, N 4. P. 554. doi 10.1134/S1063774510040048
38. Современная кристаллография. Т. 2: Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Структура кристаллов. М.: Наука, 1979. 359 с.
39. Coppens P., Yang Y.W., Blessing R.H., Copper W.F., Larsen F.K. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. Vol. 99. P. 760. doi 10.1021/ja00445a017
40. Rettig S.J., Trotter J. // *Acta Crystallogr. Sect. C.* 1987. Vol. 43, N 12. P. 2260. doi 10.1107/S0108270187088152.
41. Tremel W., Hoffmann R. // *J. Am. Chem. Soc.* 1987. Vol. 109, N 1. P. 124. doi 10.1021/ja00235a021.
42. Noel H. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1980. Vol. 42. P. 1715. doi 10.1016/0022-1902(80)80146-1
43. Noel H., Potel M. // *Acta Crystallogr. Sect. B.* 1982. Vol. 38. P. 2444. doi 0567-7408/82/092444-02501.00
44. Mesbah A., Ringe E., Lebègue S., Van Duyne R.P., Ibers J.A. // *Inorg. Chem.* 2012. Vol. 51, N 24. P. 13390. doi 10.1021/ic302223m
45. Choi K.-S., Kanatzidis M.G. // *Chem. Mater.* 1999. Vol. 11. P. 2613. doi 10.1021/cm9903201
46. Grønvald F., Haraldsen H., Thurmann-Moe T., Tufte T. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1968. Vol. 30, N 8. P. 2117. doi 10.1016/0022-1902(68)80206-4
47. Janus B., Suski W., Blaise A. *Crystalline Electric Field Effects in f-Electron Magnetism* /Eds P. Guertin, W. Suski. New York: Plenum, 1982. P. 539. doi 10.1007/978-1-4684-8646-9_62
48. Kwak J.E., Gray D.L., Yun H., Ibers J.A. // *Acta Crystallogr. Sect. E.* 2006. Vol. 62. P. i86. doi 10.1107/S1600536806007409
49. Marcon J.P., Pascard R. // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1966. Vol. 28. P. 2551. doi 10.1016/0022-1902(66)80379-2
50. Damien D., Jove J. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1971. Vol. 7, N 7. P. 685. doi 10.1016/0020-1650(71)80055-7
51. Damien D., Charvillat J.P., Muller W. // *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1975. Vol. 11. P. 451. doi 10.1016/0020-1650(75)80017-1

ОПЫТ ОСВОЕНИЯ, ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ И ОПТИМИЗАЦИИ КОМПЛЕКСНОЙ ЭКСТРАКЦИОННО- ОСАДИТЕЛЬНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЖИДКИХ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ НА ПО «МАЯК»

© 2020 г. М. В. Логунов^a, Ю. А. Ворошилов^b, В. А. Бабаин^{c,*}, А. С. Скобцов^d

^a *Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов
им. акад. А. А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а*

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

^c *ООО «ТриАрк Майнинг», 198216, Санкт-Петербург, пр. Народного Ополчения, д. 10*

^d *Федеральный центр науки и высоких технологий «Специальное научно-производственное объединение «Элерон»,
115563, Москва, ул. Генерала Белова, д. 1*

**e-mail: babainv@mail.ru*

Получена 11.06.2019, после доработки 23.07.2019, принята к публикации 30.07.2019

Представлены результаты испытаний, освоения, промышленной эксплуатации и оптимизации комплексной схемы фракционирования жидких высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработанного ядерного топлива (ОЯТ), включающей экстракционное извлечение фракции Cs–Sr в системе на основе хлорированного дикарболлида кобальта в «тяжелом» фторированном разбавителе и выделение из полученных рафинатов группы трансплутониевых и редкоземельных элементов методом оксалатного осаждения. Работы выполнены на ПО «Маяк» в период 1996–2003 гг. Всего в процессе фракционирования было переработано более 1600 м³ ВАО, длительное время хранившихся в емкостях-хранилищах и содержащих более 54 МКи β-излучателей. Выделено в концентраты и передано на остекловывание около 52 МКи β-, а также около 0.5 МКи α-нуклидов. Масштабы проведенных работ по комплексному фракционированию кислых ВАО не имеют мировых аналогов.

Ключевые слова: фракционирование высокоактивных отходов, экстракция, осаждение, хлорированный дикарболлид кобальта

DOI: 10.31857/S0033831120060027

К середине 1990-х гг. на ПО «Маяк» сложилась серьезная ситуация с накоплением ВАО, обусловленная целым рядом факторов. Главным из них было временное прекращение остекловывания ВАО на печах типа ЭП-500, поскольку вторая (по порядку ввода в эксплуатацию) печь вышла из строя, а пуск в эксплуатацию третьей печи задерживался. Таким образом, все текущие (штатные) ВАО, ранее поступавшие на печь, после упаривания направляли в емкости-хранилища на временное хранение. С другой стороны, к концу 1995 г. на предприятии в 12 емкостях объемом по 300 м³

и в одной емкости объемом 1500 м³ уже хранилось около 4300 м³ старых высокозасоленных ВАО, мало пригодных для остекловывания. Кроме того, специфика переработки ОЯТ на РТ-1 приводила к образованию аналогичных высокозасоленных ВАО в количестве еще около 150 м³/год. Типичный состав таких ВАО представлен в табл. 1.

Очевидной особенностью радиохимического состава этих отходов являлось то, что их β-активность была практически полностью обусловлена радионуклидами цезия и стронция, а на долю других β-излучателей приходилось лишь около

Таблица 1. Химический и радиохимический составы выдержанных растворов

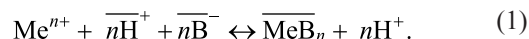
Компонент	Единица измерения	Содержание компонента в емкости			
		1	2	3	4
^{137}Cs	Бк/л $\times 10^{-10}$	53	56	65	105
^{134}Cs	Бк/л $\times 10^{-10}$	4.0	4.3	3.0	4.0
^{154}Eu	Бк/л $\times 10^{-10}$	1.4	1.3	1.8	2.5
^{106}Ru	Бк/л $\times 10^{-10}$	2.7	3.0	1.3	3.0
Σ β -активность	Бк/л $\times 10^{-10}$	190	155	160	220
Железо	г/л	4.0	4.0	9.0	3.0
Хром	г/л	0.2	0.2	1.0	1.0
Никель	г/л	2.0	1.6	4.0	1.0
Алюминий	г/л	10.0	10.0	10.0	6.0
Марганец	г/л	2.0	3.0	4.0	1.0
Кальций	г/л	0.3	0.3	0.3	0.3
Свинец	г/л	0.1	0.1	0.1	0.1
Натрий	г/л	10.0	10.0	25.0	8.0
Сумма РЗЭ	г/л	2.0	2.0	2.8	2.0
ΣNO_3^-	г/л	370	367	436	378
HNO_3	г/л	176	189	214	252

1 Ки/л. Этот факт, а также то обстоятельство, что согласно действовавшим тогда в России нормативным документам градация на высоко/среднеактивные отходы осуществлялась только по β -нуклидам без учета α -активности (таким образом, к разряду САО относились все отходы с активностью ≤ 1 Ки/л по β -нуклидам), привели к предложению использовать для переработки проблемных ВАО экстракционную технологию селективного извлечения фракции нуклидов Cs и Sr (фракционирования) с переводом рафинатов в разряд САО и тем самым хотя бы частично решить проблему с недостатком емкостей-хранилищ ВАО в период до пуска очередной печи остекловывания. Среднеактивные отходы по действовавшему регламенту ПО «Маяк» в рамках согласованных с надзорными органами квот по объему и активности могли быть направлены в водоем В-9 (Карачай), представлявший собой хранилище САО открытого типа. В настоящее время эксплуатация хранилища прекращена, зеркало водоема ликвидировано (засыпано) в конце 2016 г.

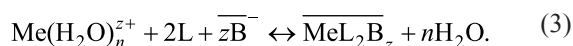
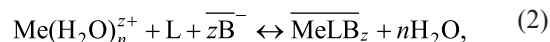
Разработка экстракционных технологий, направленных на извлечение и очистку наиболее важных групп радионуклидов, представляющих интерес для науки и промышленности, таких как осколочные Cs и Sr, трансплутониевые (ТПЭ) и редкоземельные элементы (РЗЭ), была начата в СССР в конце 1970-х гг. На первых порах отраслевыми институтами были предложены технологии на основе фосфорорганических кислот (ВНИИНМ), краун-эфиров (ВНИИХТ) и полиэдрального карборанового комплекса – дикарболлида кобальта (НПО «Радиевый институт»). Последняя технология в ходе развития и совершенствования получила существенный приоритет.

Экстракционная способность иона дикарболлида кобальта $[(\pi\text{-}(3)\text{-}1,2\text{-}\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2\text{Co}]^-$ в органических разбавителях по отношению к цезию была обнаружена чешскими специалистами в середине 1970-х гг. [1, 2]. Обзор развития экстракционных систем на основе дикарболлида кобальта приведен в работах [3–5].

Дикарболлид кобальта (НВ) представляет собой сильную кислоту. Его соли диссоциируют как в воде, так и в полярных органических растворителях. Соответственно, экстракция цезия протекает по ионообменному механизму

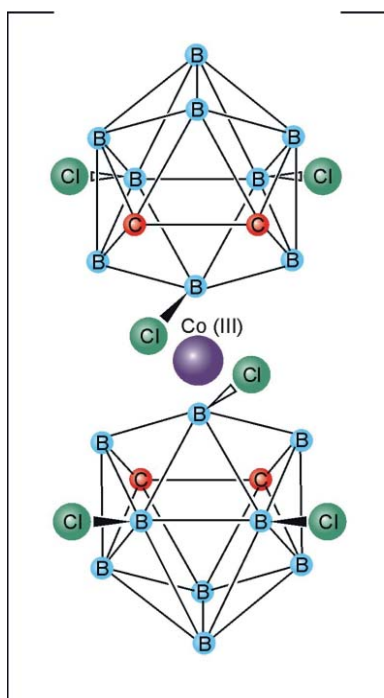
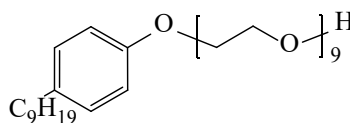


Присутствие полиэтиленгликолей (ПЭГ) в экстракционной системе на основе хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) вызывает синергетный эффект в отношении щелочноземельных элементов, достигающий в разных условиях 1000 и более. Таким образом, смешанный экстрагент позволял извлекать не только цезий, но и стронций. Механизм взаимодействия ПЭГ (L) и ХДК (НВ) рассмотрен в работе [6]. В соответствии с последними представлениями о природе синергетного эффекта уравнения экстракции стронция можно представить следующим образом:



Было показано, что ХДК, более химически и радиационно устойчив и менее растворим в воде, чем незамещенный дикарболлид кобальта [3]. В качестве синергетной добавки было предложено использовать производные полиэтиленгликолей (ПЭГ), например, *n*-нонилфенилполиэтиленгли-

Схема 1.

Анион дикарболлида кобальта
(атомы Н при незамещенных
атомах В и С не показаны)

Словафол-909

коль (торговая марка Словафол-909) или вспомогательное вещество ОП-10. Последнее представляет собой дешевый технический продукт обработки моно- и диалкилфенолов оксидом этилена (аналог ПЭГ). Структурные формулы активных веществ представлены на схеме 1.

На основании имевшихся экспериментальных данных к концу 1970-х гг. был разработан первый вариант технологической схемы на основе ХДК для комплексного извлечения Sr и Cs, испытания которого были проведены в 1979 г. в «горячих» камерах отделения прикладной радиохимии НПО РИ в Гатчине [7].

Дальнейшее совершенствование экстрагента прежде всего касалось состава разбавителя. Четыреххлористый углерод сначала был заменен на гексахлорбутадиев, нитробензол на *o*-хлорнитробензол [8], а позднее эти высокотоксичные и коррозионно-опасные компоненты были заменены на *m*-трифторметилнитробензол (Ф-3) [9], обеспечивающий два необходимых свойства «тяжелого» разбавителя – достаточно высокую плотность для эксплуатации экстракционной смеси в экстракционных аппаратах типа смеситель-отстойник и высокую растворимость ХДК в органической фазе.

В конце 1980-х гг. экстракционная система, содержащая 0.06–0.15 моль/л ХДК, 2–3% Словафола-909 в Ф-3 прошла укрупненную опытную обкатку на ПО «Маяк». Всего было переработано 65 м³ рафинатов первого экстракционного цикла регенерации ОЯТ, содержащих ≤4 моль/л HNO₃. Реэкстракцию целевых элементов проводили раздельно: Sr – растворами 50–100 г/л гидразина в 2 моль/л HNO₃, Cs – 6 моль/л HNO₃ с добавками гидразина и диметилформаида (ДМФА). Прямой выход в реэкстракты составил около 99% ⁹⁰Sr и 97% ¹³⁷Cs [10]. Успешное проведение испытаний позволило приступить к созданию опытно-промышленной экстракционной установки фракционирования ВАО на ПО «Маяк».

Таким образом, научно-техническая база для промышленной реализации программы фракционирования ВАО к моменту кризиса с емкостями-хранилищами на ПО «Маяк» была достаточно проработана.

Базовый аппаратурно-технологический дизайн процесса. Монтаж опытно-промышленной установки фракционирования ВАО, получившей условное наименование УЭ-35, был завершен в 1995 г. Установка размещается в трех каньонах, размеры которых в плоскости составляют, м: пер-

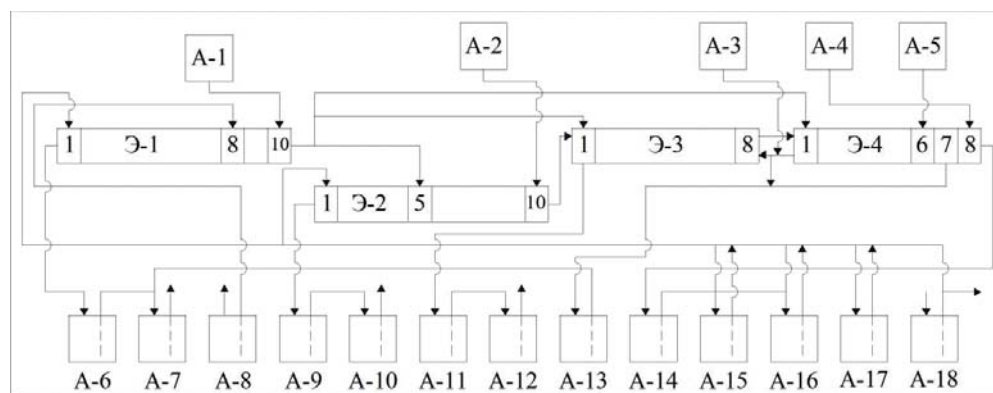


Рис. 1. Экстракционный узел установки УЭ-35. Э-1, Э-2, Э-3, Э-4 – аппараты-экстракторы; А-1, А-2, А-3, А-4, А-5 – емкостные аппараты для подачи чистых реагентов; А-6–А-18 – емкостные аппараты каньонного размещения для работы с активными растворами.

вый – 5.0×4.5, второй – 6.5×5.5, третий – 6.5×5.0. Средняя высота каньонов равняется 3 м. Экстракционная часть установки, показанная на рис. 1, была максимально адаптирована для разрабатываемых и перспективных экстракционных систем [11].

Основными узлами установки являются четыре экстрактора типа смеситель-отстойник с пульсационным перемешиванием фаз, адаптированные под «тяжелую» органическую фазу, плотность которой заметно выше плотности водных растворов. Экстракторы komponуются из блоков, каждый из которых представляет собой две ступени в одном корпусе. Полный рабочий объем экстракторов составляет 2.88 м³. Максимальная экспериментально установленная производительность по сумме органического и водного потоков не более 500 л/ч. Основные параметры экстракторов приведены в табл. 2 [11].

В технологической схеме предусмотрен узел фильтрации как исходных ВАО, так и оборотного экстрагента. Установка УЭ-35 оснащена трехступенчатой системой газоочистки, системой аварийной сигнализации и дистанционного пожаротушения, системой пробоотбора через стационарные шкафы с передачей проб по конвейеру, узлом приготовления и дозирования реагентов, приборами контроля температуры и уровня растворов в емкостных аппаратах, а также системами блокировок [10].

Таблица 2. Основные характеристики экстракторов установки УЭ-35

Характеристика	Экстрактор			
	Э-1	Э-2	Э-3	Э-4
Полный объем, л	1260	810	650	650
Рабочий объем, л	1070	690	560	560
Объем смесительной камеры, л	33	21	21	21
Объем камеры отстаивания, л	74	48	48	48
Число ступеней	10	10	8	8

Параллельно с монтажными работами с 1992 по 1995 г. был выполнен комплекс научно-исследовательских работ. В связи с тем, что задача получения концентратов отдельных радионуклидов на тот момент отсутствовала, экстракционную систему на основе ХДК адаптировали для совместного извлечения Sr и Cs с целью последующей передачи выделенной фракции на остекловывание.

Было предложено использовать экстрагент состава 0.1 моль/л ХДК в смеси 98 об% Ф-3 и 2 об% ОП-10. Для повышения безопасности процесса из технологии была устранена такая легковоспламеняющаяся жидкость, как ДМФА. В этой связи варианты реэкстрагирующих растворов ограничили подбором различных сочетаний (концентраций) азотной кислоты и гидразин-нитрата. Указанная система была проверена в стендовых масштабах на имитационных растворах в НПО РИ. Для совместной реэкстракции Cs и Sr использовали раствор 10 моль/л HNO₃ в присутствии 20 г/л гидразин-нитрата. Извлечение Cs и Sr в экстракт составило около 99%. Степень концентрирования целевых компонентов в реэкстракте составила 2.3.

В 1995–начале 1996 г. на установке УЭ-35 были выполнены необходимые пуско-наладочные работы на двухфазной системе, проверены и выбраны варианты заполнения экстракторов, настроено положение границы раздела фаз, установлена строгая зависимость стабильной работы блоков реэкс-

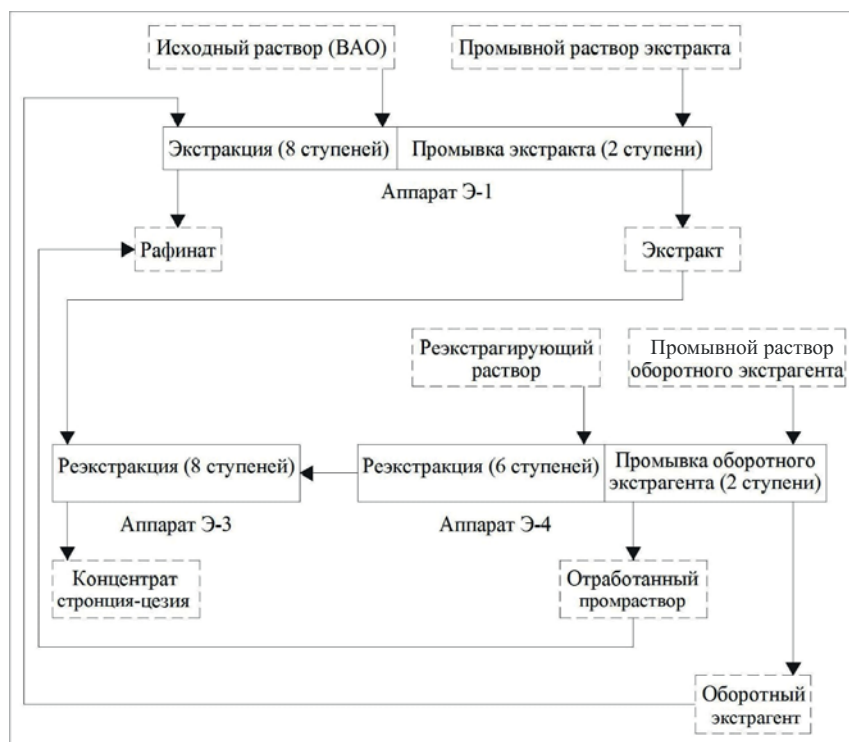


Рис. 2. Схема экстракции Cs и Sr на установке УЭ-35 в пусковой период.

тракции от температурного режима, определена величина штатного (обусловленного конструкцией и режимом работы аппаратов, а также физико-химическими характеристиками контактирующих растворов) уноса органической фазы с водными потоками, уточнены гидродинамические характеристики экстракционной системы. После приготовления экстрагента и начала полномасштабной обкатки установки проводили постоянное тестирование экстракционной смеси – определение ее состава и коэффициентов распределения Sr и Cs на эталонных имитационных растворах.

9 августа 1996 г. установка УЭ-35 была запущена в работу на реальных растворах. Учитывая определенные ограничения технологии, исходные растворы перед подачей на установку разбавляли паровым конденсатом до 250 г/л по сумме нитрат-ионов, т.е. примерно в 1.5 раза.

В соответствии с поставленной задачей совместного выделения долгоживущих радионуклидов Sr и Cs работало 3 блока экстракторов из 4–8 ступеней экстракции, 2 ступени промывки экстракта, 14 ступеней реэкстракции и 2 ступени промывки оборотного экстрагента (рис. 2) [10]. Экстракторный блок Э-2 (рис. 1) был отглушен. Таким образом, оборотный экстрагент поступал на первую ступень блока Э-1, проходил через Э-1,

Э-3, Э-4 и выводился из восьмой ступени Э-4. Исходный раствор подавали на восьмую ступень Э-1, а рафинат выводили из первой ступени. Промывку экстракта подавали в десятую ступень Э-1 и выводили с рафинатом. Реэкстрагирующий раствор подавали в шестую ступень Э-4, а реэкстракт выводили из первой ступени Э-3. Раствор для промывки оборотного экстрагента подавали в восьмую ступень Э-4 и выводили из седьмой ступени Э-4.

Составы и потоки растворов технологической схемы приведены в табл. 3.

Производственный контроль осуществляли путем измерения параметров технологических процессов контрольно-измерительными приборами и путем анализа отобранных проб технологических растворов с помощью штатных методик, принятых на предприятии [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Следует отметить, что применяемый в технологии разбавитель Ф-3 характеризуется заметной растворимостью в азотнокислых средах. В растворах HNO_3 этот показатель увеличивается с повышением ее концентрации. Так, в диапазоне концентрации HNO_3 от 4 до 10 моль/л растворимость Ф-3 возрастает от 1.5 до 7.6 г/л соответственно.

Таблица 3. Составы и расходы технологических растворов

Наименование раствора	Состав раствора	Расход, л/ч
Исходный раствор	–	130–150
Оборотный экстрагент	0.1–0.15 моль/л ХДК в Ф-3, содержащий 5–12 г/л ОП-10	140–160
Промывной раствор экстракта	2 моль/л HNO ₃	25–30
Реэкстрагирующий раствор	9 моль/л HNO ₃ , 25 г/л нитрата гидразина	130–150
Промывной раствор оборотного экстрагента	1 моль/л HNO ₃	30–40

Таким образом, максимальные потери разбавителя происходят на стадии совместной реэкстракции Cs и Sr. В результате концентрация ХДК, значительно менее растворимого в водных средах, в экстрагенте по мере работы экстракционной установки постепенно повышается. Кроме того, из экстракционной смеси постепенно вымывается ПЭГ. Поэтому в оборотный экстрагент довольно часто приходится вводить дополнительные объемы разбавителя Ф-3, периодически добавлять ОП-10, иногда порции раствора ХДК в Ф-3.

Очевидно, что при этом постоянно меняется соотношение концентраций ХДК/ПЭГ. При выходе из оптимального коридора соотношения концентраций ХДК/ПЭГ в случае недостатка ПЭГ ухудшается экстракция Sr, а в случае избытка ПЭГ наблюдается подавление экстракции Cs. Чрезмерное повышение концентрации ХДК приводит к ухудшению реэкстракции целевых нуклидов и повышению активности оборотного экстрагента. Таким образом, поддержание оптимального состава экстракционной смеси является первоочередной технологической задачей.

Кроме того, необходимо поддерживать некий минимальный (и максимальный) объем органической фазы, определяемый объемом экстракционных ступеней и аппаратов приема-выдачи оборотного экстрагента.

В результате всех упомянутых эффектов и действий с августа по ноябрь 1996 г. имевшиеся на тот момент запасы Ф-3 (отечественного производства) были исчерпаны, и после превышения в оборотном экстрагенте допустимых для процесса концентраций ХДК установка УЭ-35 была остановлена. Было израсходовано 2415 л разбавителя Ф-3 (~3.7 л на 1 м³ водной фазы).

В сжатом виде итоги эксплуатации установки приведены на рис. 3. Всего за 3 месяца было переработано 210 м³ высокозасоленных ЖРО, причем более 40% – в период наиболее стабильной работы в октябре. Суммарное количество β-излучателей в исходных растворах составляло ~11.9 МКи, из которых на долю радионуклидов ^{137,134}Cs и ⁹⁰Sr (без ⁹⁰Y) приходилось 8.8 МКи. Объемная β-активность в растворах, подаваемых на экстракцию,

варьировалась от 25 до 41 Ки/л, в том числе ⁹⁰Sr – (2.45–4.51)×10¹¹ Бк/л, а ¹³⁷Cs – (4.98–8.06)×10¹¹ Бк/л.

Реэкстракция целевых радионуклидов происходила достаточно полно. Однако концентрирования Cs и Sr в реэкстрактах по сравнению с исходным раствором достичь не удалось. В реэкстракт было выделено ~8.6 МКи радионуклидов стронция и цезия, а общая β-активность концентрата после достижения равновесия в паре ⁹⁰Sr–⁹⁰Y составила примерно 11.3 МКи. Накопления ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs в оборотном экстрагенте замечено не было [12].

Максимальное извлечение ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr, судя по анализам рафината, достигало 99.99 и 99.6% соответственно. В пусковой период и ближе к концу кампании переработки наблюдались повышенные сбросы ⁹⁰Sr в рафинат, что объяснялось сбоями в равномерной подаче растворов и неоптимальным составом экстрагента. В среднем содержание ¹³⁷Cs в рафинате составляло от 0.06 до 0.1 Ки/л, а ⁹⁰Sr – от 0.15 до 0.5 Ки/л. Наиболее стабильная работа отмечена с сентября по середину октября 1996 г. Некоторые результаты анализов основных продуктов с установки УЭ-35 в этот период приведены в табл. 4.

Общие потери радионуклидов Sr и Cs с рафинатом за весь период работы составили 2.4% от исходного, или около 210 кКи. С учетом радионуклидов РЗЭ (¹⁴⁴Ce, ^{154,155}Eu), ¹⁰⁶Ru и ¹²⁵Sb, а также накопления ⁹⁰Y после установления равновесия со ⁹⁰Sr в В-9 было выдано около 600 кКи β-излучателей [12].

Практически незасоленный концентрат ⁹⁰Sr и ¹³⁷Cs после термохимического разрушения гидразина был подключен к растворам, подготовленным для остекловывания. Объемная активность подготовленного к остекловыванию раствора, допированного концентратом с установки УЭ-35, составляла около 32 Ки/л, в то время как стандартная величина не превышала 20 Ки/л. Впоследствии это позволило получить стекло практически с удвоенной удельной активностью.

Очередной пуск установки по той же схеме состоялся 2 октября 1998 г. Были учтены и нивелированы недочеты пускового периода. Произ-

водительность установки была снижена в 1.3–1.5 раза и составила 100–110 л/ч по исходному раствору. Были рекомендованы некоторые изменения в составе экстракционной смеси. В частности, до 0.07–0.08 моль/л снижена концентрация ХДК. Объемную долю ОП-10 варьировали в пределах 1–1.6%. Для приготовления стартового состава экстракционной смеси был полностью использован оборотный экстрагент, выведенный с УЭ-35 после переработки ВАО в 1996 г. Кроме того, закуплен разбавитель Ф-3 производства французской компании Rhône Poulenc.

Итоги второй кампании фракционирования ВАО представлены на рис. 4. За период с 02.10. по 25.12.98 на установке УЭ-35 было переработано 95 м³ ВАО с суммарной активностью Sr и Cs порядка 4.8 МКи. Из-за высокой засоленности раствор перед экстракцией пришлось разбавить более чем вдвое. Объем реэкстракта с общей активностью радиостронция и радиоцезия 4.73 МКи был идентичен объему исходного раствора, т.е. концентрирования в ходе экстракции по-прежнему не происходило, а объем рафината за счет подключения промывок экстракта и оборотного экстрагента вырос в полтора раза. Относительные потери разбавителя Ф-3 несколько снизились и составили 2.9 л на 1 м³ водных растворов [12].

Типичная активность ряда потоков, наблюдавшаяся в кампании 1998 г., приведена в табл. 5.

Представленные в табл. 5 результаты свидетельствуют о стабилизации работы установки во второй кампании. Колебания сброса Sr в рафинат значительно снизились, его величина составляла около 1–2%. Сброс ¹³⁷Cs в рафинат не превышал 1 %. Объемная β-активность рафината не превышала 1 Ки/л.

В то же время на первый план вышла проблема поступления в хранилище В-9 повышенного количества α-излучателей, сбрасываемых в составе среднеактивного (по β-нуклидам) рафината. В стандартных технологических САО, образующихся в процессе переработки ОЯТ, для хранения которых предназначался данный водоем, активность α-излучателей, как правило, была почти на

Таблица 4. Распределение радионуклидов в продуктах с установки фракционирования ВАО в сентябре 1996 г

Продукт	Активность радионуклидов			
	¹³⁷ Cs		⁹⁰ Sr	
	Бк/л	% от исходного	Бк/л	% от исходного
Исходный раствор	8.06×10 ¹¹	100	3.38×10 ¹¹	100
Рафинат	(1.2–81.7)×10 ⁸	0.27	(2.2–11)×10 ⁹	1.7
Реэкстракт	(4.2–8.0)×10 ¹¹	99.73	(2.3–4.2)×10 ¹¹	98.3
Оборотный экстрагент	1.66×10 ⁷	–	–	–



Рис. 3. Итоги работы установки УЭ-35 в августе–ноябре 1996 г.

три порядка меньше активности β-излучателей. В данном случае, когда САО искусственно получали из ВАО, избирательно извлекая Cs и Sr, ситуация стала принципиально иной. Содержание α-излучателей в рафинатах установки УЭ-35 достигало 0.4 Ки/л, т.е. было сопоставимо с содержанием, а следовательно, и сбросом в В-9 β-излучателей.

В связи с этим сброс рафинатов с УЭ-35 в В-9 был прекращен. Рафинат стали передавать на временное хранение в свободные емкостные аппараты. После исчерпания емкостей под рафинат установку УЭ-35 остановили. Дальнейшая ее эксплуатация до разработки метода существенного снижения α-активности в растворах, направляемых в водоем-хранилище, была признана неприемлемой.

Всего в емкостных аппаратах было накоплено 117.5 м³ рафината. Объем и некоторые показатели состава накопленных растворов приведены в табл. 6.

Помимо представленных в табл. 6 радионуклидов рафинаты содержали (Бк/л): ¹⁴⁴Ce до 6.0×10⁹, ¹⁵⁵Eu до 7.8×10⁹, ¹⁴⁷Pm до 1.4×10¹⁰, ²⁴¹Am до 8.2×10⁹ и ²⁴⁴Cm до 7.0×10⁹. В целом α-активность

Таблица 5. Усредненные результаты второй кампании переработки ВАО

Продукт	Активность радионуклидов			
	^{137}Cs		^{90}Sr	
	Бк/л	% от исходного	Бк/л	% от исходного
Исходный раствор	$(4.2-6.4)\times 10^{11}$	100	$(2.0-3.6)\times 10^{11}$	100
Рафинат	$(0.9-4.1)\times 10^9$	0.37-0.96	$(0.5-2.3)\times 10^9$	1.1-2.1
Резкстракт	$(4.5-6.4)\times 10^{11}$	>99	$(2.3-4.2)\times 10^{11}$	>98

на 49.9–59.3% была обусловлена наличием ^{241}Am , на 40.5–48.5% – ^{244}Cm .

Был проведен также химический анализ рафината из одного аппарата. Раствор содержал, г/л: Fe 2.5, Cr 0.5, Ni 0.4, Ca 0.2, Al 5.0, Mn 0.7, Mg 0.1, Si 2.0, Ru 0.03, Rh 0.03, La 0.2, Nd 0.5, Sm 0.3, Pr 0.15, Gd 0.03, Y 0.05 [10].

Следует отметить, что в начале 1990-х гг. на ПО «Маяк» на реальных растворах были проведены успешные укрупненные испытания разработанной НПО РИ экстракционной технологии на основе ХДК для извлечения и разделения фракций РЗЭ и ТПЭ [13]. Однако дополнительного экстракционного оборудования для последовательного извлечения фракций Cs–Sr и ТПЭ–РЗЭ в конце 1990-х гг. на предприятии не существовало. В этой связи единственным практически возможным вариантом снижения α -активности в рафинатах после извлечения Sr и Cs представлялись осадительные методы. Химический состав раствора позволил предложить вариант соосаждения актинидов с оксалатами РЗЭ. Проведенные на реальных растворах лабораторные эксперименты показали, что для обеспечения полноты осаждения ТПЭ и РЗЭ концентрацию HNO_3 в рафинате установки УЭ-35 следует снизить до 15–30 г/л. Концентрация щавелевой кислоты в маточном растворе после

осаждения должна варьироваться в пределах 20–25 г/л. Оксалатные осадки предусматривалось растворять в крепкой HNO_3 с одновременным разрушением оксалат-ионов, полученные концентраты РЗЭ и ТПЭ передавать на остекловывание.

Для проведения работ был выполнен монтаж узла осаждения. К сожалению, уровень декантации в имевшемся для этого емкостном аппарате был достаточно велик. Это даже после промывки осадка приводило к загрязнению растворов оксалатных осадков оставшимся в аппарате маточным раствором. Опытно-промышленные операции были начаты в конце июля 1999 г. Осаждение оксалатов проводили методом накладок (осаждение оксалатов из порции рафината, декантация маточного раствора, прием на осадок новой порции рафината и т.д.). Все накопленные от кампании 1998 г. 117.5 м^3 рафината были переработаны за две операции. Данные о составах декантатов (результатах осаждения) приведены в табл. 7 [12].

После отстаивания растворы (декантаты) были прозрачными, имели светло-розовый цвет. По пробе, отобранной с уровня декантации, было визуально установлено отсутствие следов органической фазы.

Судя по показаниям прибора нейтронного контроля, объем осадков, образовавшихся на первой операции после обработки около 80 м^3 рафината, составлял не более 2 м^3 , что вполне соответствовало ожидаемому объему осадков ($\leq 5\%$ от объема перерабатываемого раствора).

Перекрестный анализ данных табл. 6 и 7 показывает, что эффективность оксалатного соосаждения α -нуклидов в накладках 1/2 и 1/3 превышала 99%. А поскольку приемлемым результатом считалось снижение α -активности на порядок ($\geq 90\%$), в целях экономии реагентов было принято решение об уменьшении количества вводимого осадителя в последующих накладках и операциях. В целом осаждение урана прошло на 25–50%. Плутоний осаждался на 80–90%. β -Излучатели в ходе первой операции, как правило, осаждались на 40–50%, во второй – в среднем на 30%. Степень осаждения α -нуклидов в обеих операциях, как и планировалось, составила 90–99% [12].

**Рис. 4.** Итоги работы установки УЭ-35 в октябре–декабре 1998 г.

Таблица 6. Параметры рафинатов с установки УЭ-35

Показатель	Размерность	Значение показателя в емкостных аппаратах			
		1	2	3	4
Объем	м ³	27	26.5	27	37
HNO ₃	г/л	120	145	189	126
∑ α-нуклидов	Бк/л	1.1×10 ¹⁰	1.2×10 ¹⁰	1.2×10 ¹⁰	1.0×10 ¹⁰
∑ β-нуклидов	Бк/л	3.2×10 ¹⁰	2.9×10 ¹⁰	3.2×10 ¹⁰	2.5×10 ¹⁰
⁹⁰ Sr	Бк/л	1.6×10 ⁹	1.8×10 ⁹	1.7×10 ⁹	2.2×10 ⁹
¹³⁷ Cs	Бк/л	4.09×10 ⁹	4.5×10 ⁹	1.06×10 ⁹	–
¹⁵⁴ Eu	Бк/л	6.37×10 ⁹	7.28×10 ⁹	8.21×10 ⁹	–
¹⁰⁶ Ru	Бк/л	4.92×10 ⁸	9.73×10 ⁸	7.57×10 ⁸	–
¹²⁵ Sb	Бк/л	5.59×10 ⁸	6.37×10 ⁸	5.06×10 ⁸	–

Оксалатные осадки от каждой операции растворяли в HNO₃ при нагревании острым паром до 93–95°C. На ~3.5 м³ пульпы осадка принимали по ~6 м³ HNO₃ с концентрацией 580 г/л. Смесь прогревали при перемешивании в течение ~6 ч. После операции растворения прибор нейтронного контроля факт повышения нейтронного фона на дне аппарата со временем не фиксировал, что свидетельствовало о полноте растворения (отсутствии отстаивания осадка). Полученные концентраты были проанализированы. Результаты сведены в табл. 8.

Данные свидетельствуют о том, что в осадках за две операции было сконцентрировано около 5.5 кг U, до 220 г Pu, около 31 кКи α- и до 60 кКи β-нуклидов. В осадки на первой операции было выделено около 60% Eu и Nd от исходного, около 30% Ce (что и следовало ожидать в связи с повышенной растворимостью оксалатов церия по сравнению с оксалатами других РЗЭ). В массе осадка оксалатов РЗЭ находилось около 2.5 кг Am, 110 г Cm. С учетом неосаждаемых β-излучателей предельная величина удаления β-активности на стадии оксалатного осаждения ожидалась около 50%. Наличие в растворах неосаждаемых оксалатами компонентов (Cs, Ru, Sb) обусловлено вышеупомянутой плохой отмывкой осадка вследствие большого невыдаваемого объема в аппарате-осадителе.

К осени 1999 г. переработка всех накопленных рафинатов была завершена. Среднеактивные декантаты в объеме 227 м³ после нейтрализации были выданы в В-9 [12].

Таким образом, в период 1996–1998 гг. на ПО «Маяк» была впервые в мире создана и проверена в опытно-промышленных масштабах комплексная экстракционно-осадительная технология фракционирования ВАО с переводом итоговых рафинатов/декантатов в разряд САО.

В 1999 г. наряду со стандартной целью фракционирования периода 1996–1998 гг. была поставлена новая задача проверки возможности

использования цезий-стронциевого концентрата с установки УЭ-35 как сырья для получения препарата ¹³⁷Cs. Для работы был взят выдержанный в емкостях-хранилищах около 20 лет раствор, представляющий из себя высокосоленные, многократно переупаренные (сконцентрированные путем упаривания, добавления других видов растворов и нового упаривания) отходы от переработки ОЯТ. В связи с длительной выдержкой ¹³⁴Cs практически полностью распался, его содержание по отношению к активности ¹³⁷Cs составляло менее 1% (¹³⁷Cs 4.7×10¹¹, ¹³⁴Cs 1.8×10⁹ Бк/л). Таким образом, продукт содержал так называемый «радиохимически чистый» ¹³⁷Cs, востребованный для изготовления источников ионизирующего излучения (ИИИ).

Переработку исходного раствора впервые проводили по комплексной экстракционно-осадительной схеме, этапы которой по отдельности были отработаны в период кампаний 1996–1998 гг. [14]:

- подготовка раствора к экстракции путем осветления (декантация и фильтрация через слой зернистого материала) и разбавления паровым конденсатом до содержания нитрат-ионов 280±25 г/л;
- экстракционное извлечение Cs и Sr в совместный концентрат на установке УЭ-35;
- разрушение гидразина в концентрате путем прогрева, выдача итогового раствора на упаривание и далее по назначению (остекловывание или селективное извлечение Cs);
- переработка рафинатов после экстракции методом оксалатного осаждения (осаждение актинидов и РЗЭ), отделение раствора от осадка методом декантации, полная нейтрализация декантата и выдача среднеактивного продукта в водоем-хранилище;
- растворение осадка оксалатов РЗЭ, содержащего актиниды, в азотной кислоте и выдача полученного продукта для комплектации партий раствора для последующего отверждения (остекловывания).

Таблица 7. Результаты операций оксалатного осаждения актинидов и РЗЭ из рафинатов установки УЭ-35

Накладка	Расчетное содержание щавелевой кислоты, г/л	Составы растворов над оксалатными осадками (декантатов)					
		U, г/л	Pu, мг/л	HNO ₃ , г/л	активность нуклидов, Бк/л		
					α	β	
1/1	22.0–26.0	0.14	1.20	32	1.6×10 ⁸	7.6×10 ⁹	
1/2	22.0–26.0	0.16	0.45	8	2.2×10 ⁷	4.1×10 ⁹	
1/3	18.90–2.3	0.26	0.34	24	5.6×10 ⁷	8.3×10 ⁹	
1/4	16.4–19.3	0.38	0.42	7	2.7×10 ⁸	1.8×10 ¹⁰	
1/5	15.8–18.6	0.31	1.95	16	7.5×10 ⁸	7.1×10 ⁹	
2/1	19.7–23.4	0.25	0.23	–	7.0×10 ⁸	1.6×10 ⁹	
2/2	20.9–24.6	0.25	0.28	13	2.3×10 ⁸	9.4×10 ⁹	
2/3	19.7–23.2	0.28	0.12	17	4.2×10 ⁸	9.6×10 ⁹	
2/4	19.3–22.8	0.35	0.50	33	4.0×10 ⁸	1.1×10 ¹⁰	

Таблица 8. Радиохимический и химический составы растворов оксалатных осадков (концентратов ТПЭ–РЗЭ)

Показатель	Размерность	Значение показателя в операции	
		первая операция	вторая операция
Объем	м ³	9.8	9.6
U	мг/л	190	400
Pu	мг/л	16	6.4
∑α	Бк/л	6.4×10 ¹⁰	5.2×10 ¹⁰
²⁴¹ Am	Бк/л	2.98×10 ¹⁰	–
	мг/л	260	–
∑β	Бк/л	1.35×10 ¹¹	0.63×10 ¹¹
¹³⁷ Cs		6.3×10 ⁹	–
¹³⁴ Cs		2.2×10 ⁸	–
¹⁴⁴ Ce		5.2×10 ⁹	–
¹⁵⁴ Eu		3.8×10 ¹⁰	–
¹⁵⁵ Eu		1.2×10 ¹⁰	–
¹⁰⁶ Ru		2.3×10 ⁸	–
¹²⁵ Sb		1.5×10 ⁸	–
Ce	мг/л	570	–
Sm		530	–
Nd		1580	–
Y		160	–

Аппаратурно-технологическая схема установки УЭ-35, в соответствии с которой проводили экстракционное извлечение цезия и стронция в 1999 г., представленная на рис. 5, по сравнению с обязательной 1996–1998 гг. претерпела изменения на этапе реэкстракции. Ранее совместную реэкстракцию проводили на 14 ступенях (8 ступеней блока Э-3 и 6 ступеней блока Э-4) раствором 8–10 моль/л HNO₃ в присутствии 20–25 г/л гидразин-нитрата, подаваемым единым потоком в шестую ступень блока Э-4. В этих условиях коэффициент распределения Sr был не менее 0.8, поэтому полнота реэкстракции суммы целевых элементов достигалась при соотношении органической и водной фаз не менее 1.0–1.2 (т.е. объем реэкстрагента был практически идентичен объему органической фазы). А поскольку на стадии экстракции соотношение О : В также равнялось 1.2, то увеличить производительность по исходному раствору более 150 л/ч не удавалось. При увеличении потока исходного раствора объединенный поток органической и водной фаз в аппаратах реэкстракции приближался к пределу пропускной способности, обусловленной конструкцией аппаратов.

В результате проведенных исследований было предложено разбить реэкстрагирующий раствор на два потока разного состава. В шестую ступень экстрактора Э-4 стали подавать раствор 9–10 моль/л чистой HNO₃. Выходящий поток направляли в восьмую ступень аппарата Э-3, а в линию перетока подавали второй поток реэкстрагирующего раствора, содержащий 120±10 г/л HNO₃ и 80–100 г/л гидразиннитрата. При смешении двух реэкстрагирующих потоков в аппарате Э-3 с экстрактом контактировал усредненный раствор, содержащий 6–7 моль/л HNO₃ и 40–50 г/л гидразин-нитрата.

В данном варианте полнота реэкстракции Sr и Cs достигалась за счет существенного уменьшения их коэффициентов распределения в отдельных аппаратах: в аппарате Э-4 коэффициент распределения по Cs снизился до 0.05–0.10, а по Sr так и остался около 1. Зато в аппарате Э-3 коэффициент распределения Sr снизился до 0.15–0.20, при этом коэффициент распределения Cs оставался достаточно низким – 0.3–0.4, что исключало повторную его экстракцию [14].



Рис. 5. Принципиальная аппаратурно-технологическая схема извлечения Cs и Sr на установке УЭ-35 в 1999 г.

Такое техническое решение позволило повысить итоговое объемное соотношение органической и водной фаз в зоне резэкстракции (в аппарате Э-3) практически до 2, а в аппарате Э-4 – до 3 и более. Соответственно удалось увеличить поток органической фазы, а, следовательно, и исходного раствора. Наконец, такой вариант полностью исключал попадание гидразина в оборотный экстрагент в случае его неэффективной отмывки на двух последних ступенях аппарата Э-4.

Подготовка и реализация всех изменений, тщательная отмывка установки, емкостной аппаратуры и всех коммуникаций во избежание загрязнения исходного раствора продуктами с иным изотопным соотношением $^{137}\text{Cs}/^{134}\text{Cs}$ потребовали времени, поэтому в 1999 г. установка УЭ-35 проработала непродолжительный период.

Таблица 9. Составы и расходы входящих технологических растворов

Наименование раствора	Состав раствора	Степень подачи	Аппарат	Расход продукта л/ч
Исходный раствор	–	8	Э-1	200 ± 10
Оборотный экстрагент	0,07–0,09 моль/л ХДК; 1,4–1,8 об% ОП-10 в Ф-3	1		230 ± 30
Промывной раствор экстракта	1–2 моль/л HNO_3	10	Э-3	30 ± 5
Резэкстрагирующий раствор 1	120 ± 10 г/л HNO_3 + 80–100 г/л гидразин-нитрата	8		50 ± 5
Резэкстрагирующий раствор 2	530 ± 30 г/л HNO_3	6	Э-4	70 ± 5
Промывной раствор оборотного экстрагента	30–60 г/л HNO_3	8		40 ± 5

Объемы и составы технологических входных растворов в соответствии с рис. 5 приведены в табл. 9 [14].

В ходе работы расходы продуктов регулировали в вышеуказанных пределах в сторону увеличения или уменьшения исходя из анализов рафината, резэкстракта и оборотного экстрагента.

Интегральная блок-схема этапов работы и итоги фракционирования высокоактивных отходов в 1999 г. на ПО «Маяк» приведены на рис. 6 [14].

Подготовку раствора для экстракции проводили порциями. Поскольку экстракционная система была чувствительна к интегральному содержанию солей и HNO_3 (сумме катионов), исходные ВАО приходилось разбавлять примерно в полтора раза.

Экстракционную переработку исходного раствора на установке УЭ-35 проводили в непрерыв-

Таблица 10. Усредненные результаты анализа рафината и поступление радионуклидов Cs и Sr в сбросной поток

Операция	Объем рафината, м ³	HNO ₃ , г/л	Объемная активность, Ки/л			Суммарная активность, Ки		Сброс с рафинатом, %	
			⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	¹⁵⁴ Eu	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs
1	18.2	130	0.142	0.093	0.116	2580	1690	–	2.3
2	19.8	133	0.122	0.040	0.126	2420	790	–	0.6
3	26.1	133	0.070	0.011	0.132	1830	290	2.5	0.3
4	27.5	126	0.055	0.077	0.122	1510	2120	1.4	1.1
5	16.5	134	0.066	0.055	0.116	1090	910	–	2.2
6	29.1	142	0.030	0.043	0.119	870	1250	1.1	0.9
Итого	137.2					10300	7050	2.7	1.0

Таблица 11. Составы оксалатных декантатов и актинидных концентратов

Объем, м ³	Показатель, размерность			
	α-активность, Бк/л	β-активность, Бк/л	U, г/л	Pu, мг/л
Оксалатные декантаты				
26.5	2.1×10 ⁸	6.5×10 ⁹	0.80	1.9
20.8	3.4×10 ⁸	6.8×10 ⁹	0.40	0.6
25.2	2.0×10 ⁸	5.4×10 ⁹	0.70	≤1
14.8	1.0×10 ⁸	1.2×10 ¹⁰	0.30	0.5
16.8	1.0×10 ⁸	3.0×10 ⁹	0.72	0.4
25.1	1.7×10 ⁸	9.2×10 ⁹	0.60	1.0
22.3	6.2×10 ⁸	7.3×10 ⁹	0.16	≤1
25.2	8.7×10 ⁸	6.7×10 ⁹	0.70	0.9
14.8	2.1×10 ⁸	1.3×10 ¹⁰	0.44	0.6
16.3	3.5×10 ⁸	4.4×10 ⁹	0.84	0.3
Раствор оксалатного осадка (концентрат актинидов)				
20.5	2.6×10 ¹⁰	6.0×10 ¹⁰	0.5	9.3
21.1	1.9×10 ¹⁰	1.5×10 ¹⁰	0.1	17.4

ном режиме. В табл. 10 приведены усредненные результаты анализа рафината и оценка интегрального выхода радионуклидов Cs и Sr в сбросной поток, направляемый на операцию оксалатного осаждения РЗЭ и ТПЭ [14].

Приведенные в табл. 10 результаты свидетельствуют о том, что экстракция целевых компонентов прошла вполне удовлетворительно, средний

сброс составил менее 3% Sr и около 1% Cs, что надежно обеспечило β-активность рафината менее 1 Ки/л. К химии процесса и технологии как таковой замечаний не было. За счет подключения к рафинату промывных растворов его объем по сравнению с исходным вырос в 1.43 раза.

Рафинаты накапливали, а затем обрабатывали раствором 15 моль/л NaOH. Итоговая концентрация HNO₃ составляла около 0.5 моль/л. Содержание α-излучателей в подготовленных к осаждению растворах варьировалось в пределах (5.0–9.9)×10⁹ Бк/л, в том числе U – от 0.7 до 1.3 г/л, Pu – от 4 до 9 мг/л [14].

Осаждение актинидов (α-излучателей) проводили раствором 70 г/л щавелевой кислоты методом накладок, объем раствора при этом увеличивался примерно в 1.5 раза. После двух-трех накладок осадок растворяли в 10 моль/л HNO₃ при нагревании. Составы оксалатных декантатов и растворов осадков (концентратов) приведены в табл. 11.

Представленные данные свидетельствуют о том, что оксалатное осаждение актинидов прошло достаточно стабильно. Около 92% α-излучателей (америций, кюри) было сосредоточено в концентратах, и чуть менее 8% осталось в сбросных растворах (декантатах). Степень осаждения Pu несколько ниже – около 75%, что идентично

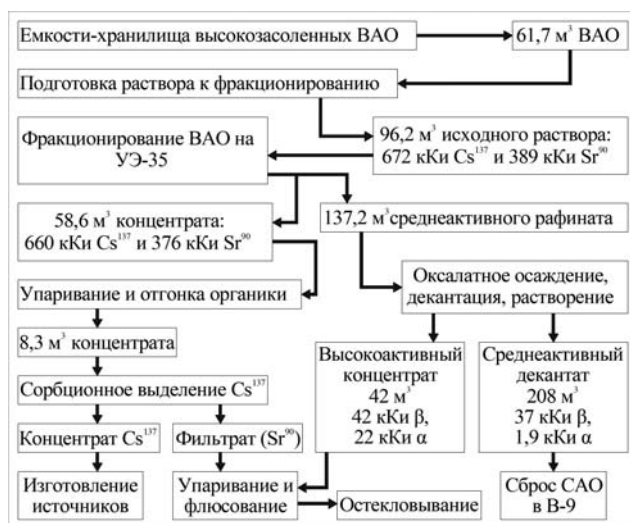


Рис. 6. Итоги фракционирования ВАО по экстракционно-осадительной технологии с последующим сорбционным выделением Cs.

Таблица 12. Усредненные значения результатов анализа реэкстракта и выход радионуклидов цезия и стронция в целевой продукт

Операция	Объем реэкстракта, м ³	HNO ₃ , г/л	Объемная активность, Ки/л			Суммарная активность, кКи		Извлечение, %	
			⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	¹³⁴ Cs	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs	⁹⁰ Sr	¹³⁷ Cs
1	7.2	261	6.08	10.0	0.03	43.8	72.6	–	100.0
2	8.8	292	6.62	13.4	0.05	58.3	118.4	98.2	96.5
3	10.5	350	6.95	9.6	0.05	73.0	101.8	99.4	100.2
4	14.1	335	7.49	13.1	0.05	105.6	186.0	99.5	98.3
5	4.4	320	4.46	9.2	0.03	19.6	40.6	101.7	99.9
6	13.6	340	5.59	10.3	0.03	76.0	140.2	99.8	96.4
Итого	58.6		–			376.3	659.6	97.4	98.1

результатам операции 1998 г. и определяется неоптимальной (низкой – для осаждения оксалата Рu(IV)) концентрацией HNO₃, а также неизоморфным соосаждением с осадкообразующей фазой (оксалатами трехвалентных РЗЭ). Степень осаждения β-излучателей составляет не более 40%, поскольку значительная β-активность в рафинатах обусловлена наличием неосаждающихся Cs и Sr, оставшихся после экстракции.

В итоге раствор оксалатных концентратов, содержащий около 42 кКи β- и 22 кКи α-излучателей, в том числе 570 г Рu, был подключен к растворам, направляемым на остекловывание. Среднеактивные декантаты после нейтрализации были выданы в водоем-хранилище CAO [14].

Реэкстракт Cs и Sr, полученный в результате переработки исходного раствора на установке УЭ-35, рассматривался как стартовый продукт для наработки радиохимически чистого препарата ¹³⁷Cs. Усредненные данные анализов реэкстракта Sr и Cs и данные по их интегральному извлечению приведены в табл. 12. Они свидетельствуют о полноте и эффективности испытанного варианта реэкстракции. Объем реэкстракта был существенно меньше объема исходного продукта. Таким образом, в кампании 1999 г. впервые удалось добиться концентрирования целевых радионуклидов по отношению к исходному раствору примерно в 1.6 раза [14].

Полученные реэкстракты передавали на операцию разрушения гидразина. Без этого их нельзя было направить на упаривание, поскольку правила обеспечения безопасности процесса упаривания растворов требуют, чтобы содержание восстановителей в растворах не превышало 1 г/л. Разрушение проводили в порциях растворов по 5–7 м³ путем длительного (до 5 сут) прогрева при температуре 55–60°C и непрерывном перемешивании. Повысить температуру не представлялось возможным, так как при ее повышении разрушение гидразина приобретало штормовой характер,

сопровождаясь интенсивным пенообразованием и бурными вскипаниями с выбросами раствора. После разрушения гидразина раствор был сконцентрирован в 4 партии, которые передали на упаривание. Интегральная активность ¹³⁷Cs в партиях составляла около 660 кКи, среднее содержание ¹³⁴Cs было менее 0.45% по отношению к активности ¹³⁷Cs. Концентрацию HNO₃ варьировали в пределах 340±40 г/л. В составе раствора присутствовал разбавитель Ф-3 в количестве 710±20 мг/л, который, как было установлено, отравляет ферроцианидный цезийселективный сорбент, используемый на предприятии в штатной технологии наработки препарата ¹³⁷Cs. Это потребовало специальной подготовки данного продукта перед сорбционным (аффинажным) выделением цезия, заключающейся в отгонке Ф-3 с водяным паром в ходе упаривания концентрата.

Технология извлечения Cs на ферроцианидном сорбенте марки ФС-10 из цезий-стронциевого экстракционного концентрата с установки УЭ-35 была успешно отработана в 2000 г. В ходе опытных операций было селективно извлечено и направлено на изготовление источников ионизирующего излучения около 300 кКи ¹³⁷Cs [14].

Следует отметить, что потери разбавителя Ф-3 в кампании 1999 г. за счет его растворимости в водных растворах и эмульсионного уноса составили 490 л или 2.5 л на 1 м³ азотнокислых растворов, контактировавших с экстрагентом, что заметно ниже потерь, наблюдавшихся в кампании 1996–1998 гг. (2.9–3.7 л/м³). В существенной степени этот результат объясняется вышеупомянутым изменением аппаратурно-технологической схемы, приведшим к уменьшению средней концентрации азотнокислых реэкстрагирующих растворов, контактирующих с органической фазой, а также снижению относительного объема последних.

Таким образом, в результате работ 1999 г. была подтверждена возможность реализации комплексной схемы переработки старых высокозасоленных



Рис. 7. Результаты фракционирования ВАО в кампанию 2000–2001 гг.

отходов с выделением фракций Cs–Sr, концентрата ТПЭ–РЗЭ и понижением категоричности вторичных отходов (декантатов с узла осаждения) с ВАО до САО. Всего в концентраты было выделено около 1.08 МКи β-, а также 22 кКи α-нуклидов. Кроме того, была разработана технология подготовки и использования фракции Cs–Sr для наработки товарного препарата ^{137}Cs , что позволило в дальнейшем перейти на сырье экстракционного происхождения. Препарат ^{137}Cs , получаемый путем последовательной реализации экстракционной технологии концентрирования и сорбционной технологии аффинажа, периодически нарабатывался во время эксплуатации установки УЭ–35 вплоть до 2007 г.

Очевидно, что объемы переработки ВАО, осуществленные в 1996, 1998 и 1999 гг., были относительно невелики. Тем не менее, они позволили успешно освоить оборудование, оптимизировать химические аспекты технологии, наладить удовлетворительный аналитический и технологический контроль и тем самым заложить основы для масштабного промышленного фракционирования ВАО. Такая кампания была проведена в 2000–2001 гг.

В 2000 г. процесс фракционирования запускали дважды в апреле–мае и августе–ноябре, общая продолжительность работы составила около 5 месяцев. В 2001 г. установка непрерывно функционировала с января по октябрь и фактически вышла в режим плановой промышленной эксплуатации. Технологическая схема по сравнению с 1999 г. не

менялась, составы и объемы потоков были практически идентичны. В качестве базового ингредиента при приготовлении экстракционной смеси был использован оборотный экстрагент, оставшийся от работ 1999 г. Общие результаты кампании 2000–2001 гг. приведены на рис. 7.

Как следует из приведенной схемы, всего за этот период на переработку было взято более 850 м³ ВАО, т.е. опорожнено 3 емкости-хранилища. После разбавления для корректировки солевого содержания и концентрации HNO_3 подготовлено к экстракции около 1500 м³ исходного раствора, содержащего около 27 МКи β- и более 400 кКи α-излучателей.

На стадии реэкстракции, как и в 1999 г., осуществлено концентрирование радионуклидов в 1.6 раза по отношению к исходному раствору. Объемная активность ^{137}Cs в концентрате варьировалась в пределах $(3.6\text{--}8.1)\times 10^{11}$, ^{90}Sr – $(2.4\text{--}5.4)\times 10^{11}$ Бк/л. Концентрат Sr и Cs после термохимического разрушения гидразин-нитрата был выдан на упаривание и последующее флюсование для остекловывания.

Средняя объемная активность ^{137}Cs в рафинате составляла 2.74×10^9 , ^{90}Sr – 2.34×10^9 Бк/л, общие потери Sr и Cs с рафинатом составили до 2.5% от исходного. Водныхостовые растворы после нейтрализации были переработаны методом оксалатного осаждения. Оксалатные декантаты после нейтрализации были выданы в водоем-хранилище САО. Средние значения объемной α- и β-активности в сброшенных растворах составляли 4.16×10^8 и 7.1×10^9 Бк/л соответственно.

Осадки оксалатов α-активных радионуклидов и РЗЭ растворяли в HNO_3 с концентрацией 600 ± 30 г/л при $90\text{--}95^\circ\text{C}$. Высокоактивный концентрат ТУЭ, ТПЭ и РЗЭ также был выдан на упаривание для последующего флюсования и остекловывания. Этот раствор содержал более 1.3 МКи β- и 370 кКи α-излучателей, в том числе 7.2 кг Pu и почти 100 кг U.

В ходе этой самой продолжительной кампании переработки ВАО средняя объемная β-активность оборотного экстрагента составляла около 8.8×10^8 Бк/л. Удельные потери основных компонентов экстракционной смеси – Ф-3 и ХДК – составили в пересчете на 1 м³ водных азотнокислых растворов 1.72 л и 25.4 г соответственно.

Главным итогом кампании 2000–2001 гг. следует считать подтверждение возможности длительной стабильной (промышленной) эксплуатации двухстадийной технологии фракционирования



Рис. 8. Вариант аппаратурно-технологической схемы установки УЭ-35 с замывкой рафината дополнительным потоком оборотного экстрагента.

ВАО. В то же время анализ 5 лет работы установки показал, что, несмотря на определенную тенденцию повышения полноты извлечения Sr и Cs по мере накопления производственного опыта, надежно снизить активность рафинатов по сравнению с исходным раствором хотя бы на два порядка не удавалось. Достичь такого результата, вероятно, можно было бы за счет увеличения объемного соотношения органической и водной фаз в зоне экстракции, однако это при лимите суммарного потока, обусловленного конструкцией оборудования, привело бы к существенному снижению производительности переработки.

Рассмотрение этой дилеммы привело к предложению переобвязки установки с введением в работу второго, ранее отключенного, экстракционного блока и организацией зоны дополнительной промывки рафината отдельным потоком оборотного экстрагента.

Для реализации предложенного варианта в первой половине 2002 г. была осуществлена дезактивация установки УЭ-35, проведены ремонтно-монтажные и пуско-наладочные работы по настройке перетоков, границ раздела фаз по ступеням экстракционных блоков, наладки расходомеров, проверка всех систем и водно-кислотная обкатка установки.

Последняя из реализованных аппаратурных схем представлена на рис. 8. Ее отличие от предыдущего варианта состояло в том, что рафинат (первичный рафинат), выходящий из первой ступени аппарата Э-1 и ранее поступавший в сборники, в данном варианте направляли в восьмую ступень аппарата Э-2. В первую ступень аппарата Э-2 подавали отдельный поток оборотного экстрагента в соотношении к объему водного потока, равном 0.4–0.6. На девятой-десятой ступенях аппарата Э-2 экстракт промывали слабой HNO_3 при объемном соотношении органического и водного потоков от 4 до 6 и объединяли в перетоке между аппаратами Э-2 и Э-3 с основным потоком промытого экстракта, выходящего из аппарата Э-1. Объединенный поток экстракта поступал в зону резэкстракции Cs и Sr в аппараты УЭ-03 и УЭ-04. Предполагалось, что такая замывка рафината оборотным экстрагентом (дополнительная экстракция) позволит заметно снизить в нем остаточную активность радионуклидов Sr и Cs.

В 2002 г. из емкостей-хранилищ на переработку по комплексной схеме фракционирования было взято 213.8 м³ засоленных ВАО, из которых после осветления и разбавления конденсатом пригото-

лено 335 м³ исходного раствора для экстракции, содержащего 3420 кКи β- и 43.7 кКи α-излучателей.

Во второй половине года раствор был переработан на установке УЭ-35 в режиме совместной экстракции–реэкстракции радионуклидов Sr и Cs на четырех экстракционных блоках. Получено 268.8 м³ совместного реэкстракта Sr и Cs, содержащего около 3 МКи данных радионуклидов, и 462.5 м³ водно-хвостовых растворов (рафината).

Водно-хвостовые растворы после нейтрализации перерабатывали методом оксалатного осаждения. Полученные декантаты после нейтрализации в объеме 776 м³ с суммарной активностью α-излучателей 12.1 и β-излучателей 150 кКи выданы в водоем-хранилище САО.

Осадки оксалатов α- и β- активных радионуклидов растворяли в азотной кислоте. Полученный концентрат ТПЭ и РЗЭ в объеме 69.8 м³ с активностью альфа-излучателей 31.6 кКи и бета-излучателей 104.4 кКи передан на флюсование и остекловывание.

К сожалению, ожидания в части повышения степени извлечения Cs и Sr за счет введения в работу аппарата Э-2 не оправдались. Потери Sr и Cs с рафинатом в 2002 г. по сравнению в кампании 2000–2001 гг. даже увеличились и составили более 4% от их количества в исходном растворе. Последующий анализ ситуации показал, что причиной повышения сброса целевых нуклидов явилось исчерпание запасов качественного ХДК и допирывание экстракционной смеси реагентом, потерявшим свои эксплуатационные свойства в результате длительного хранения в ненадлежащих условиях. Это потребовало проведения серьезных внеплановых работ по регенерации экстракционной смеси, что в свою очередь привело к дополнительным существенным потерям разбавителя с регенерационными растворами.

В конце 2002 г. после обобщения результатов и проведения инвентаризации оставшихся запасов разбавителя Ф-3 было принято решение о дальнейшей нецелесообразности работы по четырехблочной схеме, хотя потенциальная привлекательность данного технического решения представлялась неоспоримой.

Поэтому в следующем 2003 г. блок УЭ-02 снова был отглушен, и технология извлечения Cs и Sr снова реализовывалась на трех экстракционных блоках по базовой аппаратурной схеме. Продолжительность работы установки фракционирования составила 3.5 месяца, за которые удалось переработать 185 м³ ВАО.

2003 г. явился последним годом эксплуатации комплексной экстракционно-осадительной технологии фракционирования ВАО. Причинами прекращения переработки являлись уже упоминавшееся выше постепенное исчерпание запасов органических компонентов (ХДК и разбавителя Ф-3); таким образом, неоптимальный состав экстрагента не позволял проводить извлечение целевых компонентов с должной эффективностью. Кроме того, стала неактуальной исходная задача – обеспечение работы перерабатывающего производства путем поддержания необходимого запаса свободного объема емкостей-хранилищ ВАО во время останова работы печей остекловывания. В 2001 г. была запущена в работу третья, а в 2006 г. – четвертая печь остекловывания ВАО [15].

Впоследствии в 2004–2007 гг. установку УЭ-35 несколько раз запускали на непродолжительные периоды для наработки первичного концентрата радиохимически чистого ¹³⁷Cs для производства источников ионизирующего излучения. В оборотный экстрагент перестали добавлять ОП-10, поэтому по мере вымывания последнего из экстракционной смеси синергетический эффект, обеспечивающий экстракцию Sr, снижался, соответственно, извлечение ⁹⁰Sr в концентрат падало вплоть до полного его прекращения. После прекращения экстракции Sr введение гидразин-содержащего потока в зону реэкстракции отменили.

Исчерпание запасов разбавителя Ф-3 привело к постепенному снижению общего объема экстракционной смеси, в результате в последний раз в 2007 г. извлечение Cs проводили уже на двух – первом и четвертом – экстракционных блоках, поскольку объема органической фазы для заполнения трех блоков уже не хватало.

По окончании кампании 2007 г. оставшуюся обедненную органическую смесь (Ф-3 с содержанием ХДК менее 0.05 моль/л) выдали на хранение в 2 контейнера объемом по 700 л. Остатки отработанной органической смеси хранятся на заводе РТ-1 по настоящее время.

Рассмотренная в настоящей работе технология является первой в мире промышленно освоенной технологией фракционирования кислых ВАО от переработки ОЯТ. Безусловно, она имеет свои особенности, достоинства и недостатки. При анализе последних целесообразно сравнение с родственными технологиями в данной отрасли промышленности.

К сожалению, близких промышленных аналогов нет. Результаты многочисленных стендовых

испытаний самых разных процессов фракционирования могут быть использованы для сравнения лишь до известных, весьма ограниченных пределов, поскольку речь идет об аспектах, проявляющихся только в процессе длительной промышленной эксплуатации. Освоенная почти на два десятилетия позже в США промышленная экстракционная технология на основе каликс-краунов [16] адаптирована для селективного извлечения лишь одного элемента – Cs, причем из щелочных отходов.

Таким образом, в промышленном радиохимическом производстве для экстракции целевых элементов из азотнокислых высокоактивных растворов до последнего времени использовались только различные варианты PUREX-процесса. Представляется целесообразным сравнить некоторые хорошо известные характеристики данной промышленной технологии с аналогичными аспектами испытанной на ПО «Маяк» промышленной технологии фракционирования ВАО.

Так, например, все страны, где применяется PUREX-процесс, вынуждены решать проблемы с отработанным экстрагентом, теряющим в результате радиационно-химического поражения свои эксплуатационные свойства. Иногда его выводят на временное хранение, чаще регенерируют, создавая для этого специальные установки. В экстракционной технологии фракционирования на основе ХДК–ПЭГ отработанный, деградировавший в результате радиационно-химического поражения экстрагент отсутствует. Специалистам ПО «Маяк» не удалось выяснить, может ли он появиться в принципе, т.е. могут ли компоненты органической фазы получить такое поражение в ходе эксплуатации, чтобы пришлось либо выводить его на хранение или утилизацию, либо как-то специально регенерировать.

В 1996 г. перед запуском установки фракционирования было приготовлено около 2 м³ экстракционной смеси. По мере убывания объема за счет растворимости разбавителя и изменения концентраций активных компонентов за счет любых возможных факторов в систему добавляли необходимые ингредиенты для восстановления работоспособного состава и минимально необходимого объема. После окончания очередной кампании переработки ВАО имевшийся на тот момент времени в работе экстрагент выводили на хранение в емкостной аппарат или в контейнеры, а перед началом следующей кампании его возвращали на установку и готовили на его основе стартовый

объем экстрагента для очередного пуска экстракционной установки. Таким образом, по истечении 11 лет (с перерывами) работы УЭ-35 с установки было окончательно выведено менее 1.5 м³ экстрагента, который при необходимости после подпитки всеми компонентами мог продолжать работать дальше.

Такой результат обусловлен следующими факторами. В рассматриваемой экстракционной смеси присутствует один макрокомпонент – разбавитель Ф-3, а активные вещества являются микрокомпонентами, в отличие от экстракционной смеси PUREX-процесса, где макрокомпонентами являются и активное вещество, и разбавитель. Продукты деградации микрокомпонентов по умолчанию вряд ли могут существенно отравить экстракционную смесь. Что касается разбавителя, то он, как упоминалось выше, имеет довольно высокую растворимость в водных растворах. Бесспорно, сам по себе это негативный факт, приводящий к потерям органической фазы; с другой стороны, в радиохимическом производстве это свойство неожиданно приводит к вышеупомянутому положительному эффекту отсутствия проблемы отработанного экстрагента. Макрокомпонент органической фазы естественным образом за счет растворимости уходит из процесса раньше, чем в экстракционной смеси накопятся какие-либо продукты его деградации, отравляющие экстрагент.

Кстати, аналогичные свойства отмечены у другой разрабатывавшейся в России и испытанной на ПО «Маяк» технологии фракционирования ВАО, основанной на использовании микроколичеств краун-эфиров в качестве активных компонентов во фторированном разбавителе, имеющем заметную растворимость в водных растворах [17].

Сочетание упомянутых характеристик – микроколичества активных компонентов органической фазы и достаточная растворимость макрокомпонента (разбавителя) в водных растворах, – приводящее к эффекту отсутствия отработанного экстрагента, позволяет с точки зрения эксплуатации говорить об успешной разработке и промышленных испытаниях нового типа экстракционных систем – обновляющейся экстракционной системы (ОЭС).

Следует оговориться, что присутствие в экстрагенте, применяемом в технологии фракционирования, активных компонентов в микроколичествах в отличие от системы, используемой в PUREX-процессе, предопределяется тем, что извлекаемые компоненты (те или иные радионуклиды) также с химической точки зрения представлены микро-

Таблица 13. Потери разбавителя Ф-3 на установке УЭ-35

Год работы	Потери разбавителя на 1 м ³ переработанных ВАО, кг
1998	17.7
1999	11.3
2000	9.2
2001	5.1

концентрациями. В то же время используемый в технологии фракционирования разбавитель или компонент смесового разбавителя не обязательно должен быть весьма водорастворимым. Таковы, например, упомянутая выше промышленная технология извлечения Cs на основе каликс-краунов [16], а также американские разработки технологии фракционирования на основе краун-эфиров, где используется так называемый PUREX-совместимый «легкий» смесовой разбавитель [18]. Таким образом, абстрактная технология фракционирования микрокомпонентов не обязательно будет иметь необходимые и достаточные признаки, позволяющие характеризовать ее как ОЭС.

Очевидно, что у обсуждаемого положительно эффекта «постоянного обновления» экстрагента есть и обратная сторона. В первую очередь это заметная потеря органической фазы. Следует признать, что в испытанной технологии потери разбавителя, обусловившие эффект ОЭС, пожалуй, избыточны, хотя в ходе эксплуатации установки в результате упомянутых выше модернизаций аппаратурно-технологической схемы отмечен существенный тренд к снижению потерь разбавителя. Так, в табл. 13 приведены данные о потерях Ф-3 в различных кампаниях работы установки в пересчете на кубометр исходных ВАО, извлеченных из емкостей-хранилищ и взятых на переработку. Из представленных данных следует, что относительные потери были снижены более, чем в 3 раза.

Очевидно, в перспективе целесообразно сосредоточиться на создании и внедрении ОЭС с минимально достаточной для обновления системы растворимостью разбавителя, адекватной его радиационно-химической стойкости. В частности, для ХДК предложены полярные разбавители нового поколения – фторированные сульфоны [19, 20], имеющие меньшую растворимость в воде, такие, как фенилтрифторметилсульфон (ФС-13) и этилтетрафторпропилсульфон (ФС-24). ФС-13 активно изучается как разбавитель не только для ХДК, но и для амидов кислот [21], каликсаренов [22], азотсодержащих гетероциклических экстрагентов [23].

Значительная потеря органической фазы, особенно когда речь идет об экзотических, достаточно дорогостоящих компонентах в ряде технологий фракционирования ВАО, неизбежно подводит к вопросу стоимости процесса. Статистика потерь экстрагента в 1996–2003 гг. (по каждому компоненту в отдельности) в ходе эксплуатации установки УЭ-35 позволила определить, что стоимость органики, затраченной на переработку 1 м³ исходных ВАО, составила в среднем около \$420 в ценах 2000 г., из них на разбавитель – порядка \$100. При этом затраты на остальные расходные материалы и энергию составили около \$110. Затраты на расходные материалы и энергию при эксплуатации узла оксалатного осаждения (выделение фракции ТПЭ) составили, по оценкам, около \$180 в пересчете на 1 м³ исходных ВАО. Таким образом, примерно 60% текущих затрат на реализацию комплексной экстракционно-осадительной технологии фракционирования ВАО на ПО «Маяк» приходилось на потери органической фазы в ходе экстракции.

Впрочем, что касается конкретно разбавителя Ф-3, при должной организации производства безвозвратные потери можно было бы заметно снизить. Как упомянуто выше, потери Ф-3 обусловлены именно растворимостью, а не радиационно-химической деструкцией, а растворимость Ф-3 существенно меняется, например, при изменении концентрации HNO₃. Так, при упаривании растворов, поступающих с установки УЭ-35, было отмечено, что заметная часть растворителя по мере уменьшения объема раствора и концентрации HNO₃ конденсируется в свободную органическую фазу, свойства которой полностью идентичны исходному Ф-3. К сожалению, в конкретных условиях действующего производства возврат сконденсированной органической фазы на установку был невозможен, оценить величину потенциального возврата также не удалось.

Кстати, факт потерь за счет растворимости, а не деструкции подтверждается еще и тем, что содержание фторид-иона в реэкстракте Cs и Sr (продукте, в котором растворимость Ф-3, а также радиационные нагрузки были наиболее высоки), как правило, не превышало 0.1 г/л. За 11 лет эксплуатации системы ХДК–ПЭГ–Ф-3 на установке УЭ-35 сколько-нибудь заметного коррозионного воздействия на технологическое оборудование не выявлено.

В целом опыт промышленного использования фторированного разбавителя Ф-3, обеспечивающего эффект ОЭС, в технологии фракционирования

ния на ПО «Маяк» с производственной точки зрения оказался в высшей степени положительным.

Элементом «обратной стороны» ОЭС, как, впрочем, и других технологий фракционирования, не имеющих достаточных признаков ОЭС, направленных на селективное извлечение микрокомпонентов ВАО, является и тот факт, что присутствие активных компонентов в микро-, а не макроколичествах, как в PUREX-процессе, предопределяет сложность поддержания постоянства работоспособного состава органической фазы, особенно тогда, когда поле эффективного (положительного) взаимного влияния компонентов, как в случае ХДК–ПЭГ или упомянутой технологии на основе краун-эфиров [17], очень узко, а выход за его пределы приводит к подавлению экстракции того или иного элемента. Запас стабильности, положительной инерционности системы в отличие от классической технологии PUREX-процесса, где концентрация активного вещества (ТБФ), обеспечивающая работоспособность системы, может колебаться в весьма широких пределах, а сам процесс выхода системы из пределов стабильности растянут во времени, у технологии фракционирования, особенно имеющей все признаки ОЭС, невелик. В условиях отсутствия экспрессного аналитического контроля состава органической фазы, имевшего место в ходе работ 1996–2003 гг., реагирование на изменение ее состава зачастую запаздывало. А подпитка требуемыми компонентами, которые вводили в аппарат оборотного экстрагента, даже в дробном режиме неизбежно приводила к эффекту «волны», когда до усреднения состава органической фазы разные порции экстрагента, поступающие в аппараты-экстракторы, вели себя неодинаково. Это, в свою очередь, приводило к колебаниям эффективности экстракции/реэкстракции целевых компонентов.

Таким образом, промышленная эксплуатация технологий фракционирования, в первую очередь имеющих признаки ОЭС, требует внедрения современных экспрессных аналитических методов контроля состава органической фазы (типа хромато-масс-спектрометрии) в радиохимическом исполнении. Кроме этого, целесообразна организация узла коррекции состава органической фазы с дозированным введением компонентов на подпитку в поток оборотного экстрагента вместо залпового введения очередной порции в емкостной аппарат. В идеале необходима разработка алгорит-

ма, обеспечивающего автоматическую коррекцию состава после получения результата экспрессного анализа.

В более широком смысле в перспективе целесообразно создание новых экстракционных систем либо монокомпонентных в части активного вещества, либо поликомпонентных, но с широким положительным полем взаимовлияния.

Еще одним результатом промышленной эксплуатации технологии фракционирования на ПО «Маяк», требующим определенного осмысления, является тот факт, что впервые в таком масштабе в производственной практике была реализована идея снижения категоричности ЖРО (с ВАО до САО). Даже в то время, когда действовавшие нормативы этого не требовали, соображения долговременной экологической безопасности привели специалистов к выводу о необходимости извлечения из растворов α -излучателей. На сегодняшний день с учетом ужесточившихся нормативов очевидно, что любая внедряемая технология фракционирования, ставящая целью дезактивацию (снижение категории) ЖРО, должна быть комплексной и обеспечивать глубокое извлечение как β -, так и α -нуклидов. Очевидно, что для глубокого извлечения осадительные методы, использованные на ПО «Маяк» на рубеже XX–XXI столетий, непригодны. Нужна разработка эффективных экстракционных технологий, в идеале универсальных для α - и β -нуклидов одновременно, либо идентичных хотя бы по разбавителю, или, по крайней мере, неантагонистичных к друг другу, чтобы в случае каких-либо сбоев попадание части одного экстрагента в другой не вызвало фатального «отравления» органики.

При эксплуатации установки УЭ-35 в 1996–2003 гг. основным критерием было обеспечение необходимой производительности, при этом сознательно допускалось некоторое повышение сброса Cs и Sr в рафинат. С учетом сегодняшних требований реализация идеи снижения категоричности отходов потребует извлечения не менее 99.9% нуклидов.

Серьезным недостатком первой промышленной технологии фракционирования ВАО являлось значительное увеличение объемов выходящих растворов по сравнению с входящим потоком. Даже в оптимальном режиме реэкстракт Sr и Cs был сконцентрирован всего в 1.5 раза. Химический состав реэкстракта требовал серьезной предварительной подготовки перед упариванием и отверждением. В этой связи требуется поиск эффективных, жела-

Таблица 14. Сводные результаты работы установки УЭ-35 и узла оксалатного осаждения α -нуклидов на ПО «Маяк»

Год переработки	Продолжительность работы установки, месяцы	Характеристика переработанных ВАО			Выделено в концентрат, кКи		Выдано в водоем-хранилище САО				Примечания
		объем, м ³	активность, кКи		кКи	кКи	$\Sigma\beta$		$\Sigma\alpha$		
			$\Sigma\beta$	$\Sigma\alpha$			кКи	% от исходного	кКи	% от исходного	
1996	3	210	11886	114 ^a	11292	0 ^b	594	5.0	114	100	УЭ-35 остановлена по исчерпанию запасов разбавителя
1998	2.5	95	6539	101 ^a	6283	31 ^b	256	3.9	70	70	
1999	~1	61.7	1498	24	1461	22	37	2.5	1.9	7.9	Перекоммутация зоны резкстракции, комплексная переработка ВАО, первая наработка концентрата ¹³⁷ Cs для ИИИ
2000-2001	Около 15	863.7	26846	416.4	26091	371	755	2.8	45.4	10.9	Выход на промышленное фракционирование ВАО Работа на 4 экстракционных блоках с замывкой рафината
2002	6	213.8	3420	43.7	3270	31.6	150	4.4	12.1	27.7	
2003	3.5	185	3860	45.7	3763	38.7	97.3	2.5	7.0	15.3	Нарработка концентрата ¹³⁷ Cs для изготовления ИИИ, прекращение экстракции ⁹⁰ Sr
2004	~1	63.3	–	–	1156	Возврат растворов после извлечения цезия в емкости-хранилища					–
2006–2007	~3	174	3095	–	1260 ^г						
Всего	~35	1867	>58000	744.8 ^д	>54000						

^a Оценочные значения.

^b Узел выделения α -излучателей отсутствовал.

^в На узле выделения α -излучателей переработано около трети растворов от общего объема кампании текущего года.

^г Данные только по ¹³⁷Cs.

^д Данные не учитывают активность ВАО периода 2004–2007 гг., когда комплексное фракционирование было прекращено.

тельно бессолевого, резкстрагирующих компонентов либо адаптация к технологическому применению уже предложенных вариантов [24].

Увеличение объема сбросных растворов по сравнению с исходным после экстракции и осаждения было кратным. В условиях их выдачи в хранилище САО открытого типа этим можно было до известной степени пренебречь. Однако в современных условиях такой рост объема может оказаться неприемлемым, поскольку либо провоцирует рост объема среднеактивного компаунда, либо потребует значительных затрат на упаривание сбросных растворов.

В этой связи следует задуматься о разработке «помехоустойчивых» технологий фракционирования, не требующих, например, обязательного снижения солевого фона перед экстракцией, как технология на основе ХДК. Могут оказаться востребованными и технологии денитрации растворов перед отверждением либо этапом фракционирования.

И, наконец, серьезным вопросом является обращение с фракцией ТПЭ (РЗЭ–ТПЭ). В варианте, реализованном на ПО «Маяк», оно было абсолютно неоптимальным. Сейчас большинство специалистов полагают, что стекломатрица непригодна

для прогнозируемого безопасного инкорпорирования долгоживущих актинидов. Каких-либо централизованных решений по обращению с минорными актинидами пока также не предложено. В реализуемом ГК «Росатом» проекте «Прорыв» для обеспечения принципа радиационной эквивалентности в части обращения с минорными актинидами предусматривается разработка и эксплуатация жидкосолевых реакторов-дожигателей. Однако до реального их создания, похоже, еще далеко. Насколько такое техническое решение будет экономически целесообразным, также непонятно. В этой связи более реальной, пусть в исторической перспективе, может быть, временной альтернативой представляется разработка и внедрение технологий целевого отверждения генерируемого при работе технологий фракционирования концентрата ТПЭ (РЗЭ–ТПЭ) в специальную, устойчивую к α - и нейтронному внутреннему облучению минералоподобную матрицу. Разработка критериев для такой матрицы и выбор на их основе конкретного состава должны стать для специалистов весьма актуальной задачей.

Несмотря на все вышеупомянутые недостатки, первая в мире промышленная технология фракционирования кислых ВАО от переработки ОЯТ на ПО «Маяк» успешно состоялась. Обобщенные результаты эксплуатации экстракционной установки УЭ-35 и узла оксалатного осаждения α -излучателей в 1996–2007 гг. представлены в табл. 14. Они свидетельствуют о том, что всего в процессе комплексного фракционирования в период 1996–2003 гг. было переработано более 1600 м³ ВАО, длительное время хранившихся в емкостях-хранилищах и содержавших более 54 МКи β -излучателей. Выделено в концентраты и передано на остекловывание около 52 МКи β -, а также около 0,5 МКи α -нуклидов. Было опорожнено (предотвращено заполнение отходами) 5 емкостей-хранилищ жидких ВАО (объем стандартной емкости 300 м³). Это позволило предприятию выиграть время и обеспечить текущую переработку ОЯТ в условиях останова печей остекловывания ВАО. Масштабы проведенных работ по комплексному фракционированию кислых ВАО до сих пор, спустя двадцать лет, не имеют мировых аналогов.

Представленная в настоящей статье работа выполнена в результате слаженных усилий трех предприятий Госкорпорации «Росатом». Разработкой и изготовлением основного оборудования экстракционной установки УЭ-35 занимались специалисты ОАО «СвердНИИХиммаш». Автор-

ство химической технологии фракционирования ВАО принадлежит коллективу НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина». Основная роль в части стендовых и полупромышленных испытаний, внедрения, освоения, оптимизации и сопровождения эксплуатации промышленной технологии фракционирования кислых ВАО от переработки ОЯТ на экстракционной установке УЭ-35 и узле оксалатного осаждения α -излучателей, наряду со сотрудниками НПО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина», принадлежит коллективам радиохимического завода и ЦЗЛ ПО «Маяк». Особый вклад в разработку и эксплуатацию технологии внесли Л.Н. Лазарев, Б.Я. Галкин, Р.И. Любцев, В.М. Есимантовский, Д.Н. Шишкин, В.В. Лякин (все – Радиевый институт), Е.Г. Дзекун, А.И. Курочкин, В.В. Домнин, Г.Ф. Громов, А.К. Полуин, Д.В. Нестеров, Ю.З. Прокопчук, С.Я. Труханов, В.А. Мезенцев (все – ПО «Маяк»). В.Н. Романовский (Радиевый институт) принимал активное участие в обсуждении данной статьи.

Многие из перечисленных товарищей остались только в памяти. Авторы статьи считают для себя большой удачей и честью выпавшую возможность работать вместе с упомянутыми специалистами.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rais J., Selucky P., Kyrš M.* // J. Inorg. Nucl. Chem. 1976. Vol. 38, N 7. P. 1376.
2. *Kyrš M., Hermanek S., Rais J., Plešek J.* Czechoslovak Patent № 182913. 1972. Publ. Sept. 15. 1974.
3. *Kyrš M.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett. 1994. Vol. 187, N 3. P. 185.
4. *Grüner B., Rais J., Selucky P., Lučaniková M.* // Boron Science: New Technologies and Applications / Ed. N.S. Hosmane. CRC, 2016. P. 463.
5. *Rais J., Grüner B.* // Ion Exchange and Solvent Extraction. 2004. Vol. 17. P. 243.
6. *Стоянов Е.С., Смирнов И.В., Бабаин В.А., Антонов Н.Г., Петерман Д., Хербст Р.С., Тодд Т.А., Лутер Т.А.* // Радиохимия. 2004. Т. 46. № 6. С. 540.
7. *Галкин Б.Я., Лазарев Л.Н., Любцев Р.И., Романовский В.Н., Шишкин Д.Н., Райс И., Кыри М., Селуцки П., Кадлецова Л.* // Исследования в области переработки облученного топлива и обезвреживания радиоактивных отходов: Матер. V симп. СЭВ. Марианске Лазне (Чехословакия), 1981. Т. 3. С. 272.
8. *Лазарев Л.Н., Галкин Б.Я., Романовский В.Н., Любцев Р.И., Есимантовский В.М., Шишкин Д.Н., Стар-*

- ченко В.А., Бабаин В.А., Дзекун Е.Г., Гладышев М.В., Шидловский В.М., Прокопчук Ю.З. А.с. СССР № 1432953. 1986. Опубл. 30.06.1994.
9. Лазарев Л.Н., Пушленков М.Ф., Бабаин В.А., Есимантовский В.М., Старченко В.А., Дзекун Е.Г., Гладышев М.В., Шидловский В.М., Прокопчук Ю.З. А.с. СССР № 1603552. 1989. Опубл. 30.07.1994.
 10. Дзекун Е.Г., Скобцов А.С., Курочкин А.И., Домнин В.В., Логунов М.В., Мезенцев В.А., Есимантовский В.М., Шишкин Д.Н., Лякин В.В. // Тр. конф. молодых специалистов ЦЗЛ. Озерск: ПО «Маяк», 1997. С. 28.
 11. Дзекун Е.Г., Есимантовский В.М., Скобцов А.С., Домнин В.В., Уфимцев В.П., Логунов М.В., Шевцев П.П., Мезенцев В.А., Сахарова И.П., Балакин И.М., Никулин С.Л. // Тр. СвердловНИИХиммаш. Сер.: Оборудование для оснащения технологических производств. Екатеринбург, 1997. Вып. 4(68). С. 67.
 12. Логунов М.В., Дзекун Е.Г., Скобцов А.С., Курочкин А.И., Глаголенко Ю.В., Ровный С.И., Романовский В.Н., Есимантовский В.М. // Вопр. радиац. безопасности. 2008. № 4. С. 3.
 13. Шишкин Д.Н., Ильин А.С., Родионов С.А., Визный А.Н. // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 1. С. 48.
 14. Логунов М.В., Бугров К.В., Иванов И.Б., Яковлев Н.Г. // Вопр. радиац. безопасности. 2016. № 2. С. 15.
 15. Ремизов М.Б., Козлов П.В., Логунов М.В., Колтышев В.К., Корченкин К.К. // Вопр. радиац. безопасности. 2014. № 3. С. 17.
 16. Roach B.D., Williams N.J., Duncan N.C., Delmau L.H. дать всех авторов! // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 33, N 2. P. 134.
 17. Ворошилов Ю.А., Логунов М.В., Смольянихин К.В., Яковлев Н.Г. // Вопр. радиац. безопасности. 2013. № 2. С. 23.
 18. Horwitz E.P., Dietz M.L., Jensen M.P. // Proc. Int. Solvent Extraction Conf. (ISEC 96). Melbourne (Australia): Univ. of Melbourne, 1996. Vol. 2. P. 1285.
 19. Romanovskiy V.N., Smirnov I.V., Babain V.A., Todd T.A., Herbst R.S., Law J.D., Brewer K.N. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 1.
 20. Herbst R.S., Law J.D., Todd T.A., Romanovskii V.N., Babain V.A., Esimantovski V.M., Zaitsev B.N., Smirnov, I.V. // Sep. Sci. Technol. 2002. Vol. 37, N 8. P. 1807.
 21. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Ткаченко Л.И. // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 6. С. 481.
 22. Raut D.R., Mohapatra P.K., Choudhary M.K., Nayak S.K. // J. Membr. Sci. 2013. Vol. 429. P. 197.
 23. Halleröd J., Ekberg C., Aneheim E. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2016. Vol. 307, N 3. P. 1711.
 24. Law J.D., Herbst R.S., Peterman D.R., Todd T.A., Romanovskiy V.N., Babain V.A., Smirnov I.V. // Solvent Extr. Ion Exch. 2005. Vol. 23, N 1. P. 59.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ЭКСТРАКЦИОННОЙ СМЕСИ 30% ТБФ В ISOPAR-M НА НИЖНИЙ ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПРЕДЕЛ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ

© 2020 г. А. В. Родин^{a,b}, И. В. Скворцов^{a,b}, Е. В. Белова^{a,*}, К. Н. Двоглазов^c, Б. Ф. Мясоедов^{a,d}

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

^b Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности, 107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5

^c Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А. А. Бочвара, 123098, Москва, ул. Рогова, д. 5а

^d Межведомственный центр аналитических исследований по проблемам в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, 117342, Москва, Профсоюзная ул., д. 65, стр. 6

*e-mail: bl174@bk.ru

Получена 12.12.2019, после доработки 28.04.2020, принята к публикации 29.04.2020

Исследовано влияние облучения ускоренными электронами экстракционной смеси 30% ТБФ в изопарафиновом разбавителе Isopar-M на величину нижнего температурного предела распространения пламени (T_n). Установлено, что при облучении до дозы 2 МГр значение T_n экстракционной смеси может снижаться до 45°C, что необходимо учитывать при организации технологического процесса. Показано, что при продувании воздухом облученной экстракционной смеси значение T_n практически достигает T_n исходного раствора.

Ключевые слова: пожаровзрывоопасность, переработка ОЯТ, экстракционная смесь, Isopar-M, нижний температурный предел распространения пламени

DOI: 10.31857/S0033831120060039

При гидromеталлургической переработке ОЯТ широко применяются экстракционные смеси на основе экстрагента ТБФ в легком углеводородном разбавителе [1]. Несмотря на большой накопленный опыт использования линейных углеводородов в качестве разбавителя, при высоких концентрациях металлов в водном растворе существует риск образования третьей фазы в процессе экстракции [2], что создает технологические трудности и угрозу ядерной и радиационной безопасности. Одним из решений является поддержание концентрации суммы металлов на низком уровне, но при этом увеличивается количество РАО. Альтернативный способ – использование экстракционной смеси, менее склонной к образованию третьей фазы. С этой целью в качестве экстракционной смеси исследуется возможность использования 30%-ного

раствора ТБФ в изопарафиновом разбавителе [3] Isopar-M в технологиях опытно-демонстрационного центра ГХК [4, 5] и модуля переработки ОЯТ РУ БРЕСТ-ОД-300 [6].

В ходе переработки ОЯТ экстракционная смесь подвергается радиационному воздействию, что сопровождается радиационно-химическими превращениями с образованием продуктов деградации. Это снижает эффективность разделения радионуклидов [7] и ухудшает характеристики пожаровзрывоопасности технологического процесса [8]. Одним из факторов риска является снижение показателя нижнего температурного предела распространения пламени (T_n) при облучении экстракционной смеси, который определяет верхний температурный предел проведения экстракционных процессов для предотвращения

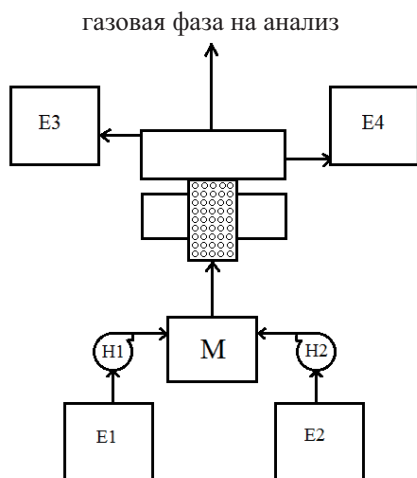


Рис. 1. Схема установки регенерации облученного экстрагента. E1 – емкость с экстракционной смесью, E2 – емкость с регенерирующим раствором, E3 – емкость сбора регенерированной экстракционной смеси, E4 – емкость сбора отработанного регенерирующего раствора, H1 и H2 – насос-дозатор, М – мешалка, С1 – сепаратор.

образования взрывоопасных смесей [9]. Температура проведения процесса должна быть не менее чем на 10°C ниже, чем значение T_n экстракционной смеси, свойства которой изменяются по мере воздействия на нее технологических факторов [9]. Степень влияния радиации на изменение свойств экстракционной смеси зависит от типа излучения, поглощенной дозы, концентрации HNO_3 в органической фазе. Для разбавителей линейной структуры влияние излучения на T_n изучено достаточно полно [4, 10–12], а для разветвленных соединений, в частности Isopar-M, данные в открытых источниках отсутствуют. Цель работы – изучение влияния облучения на величину T_n экстракционной смеси состава 30 об% ТБФ в разбавителе Isopar-M и разработка метода ее межциклового регенерации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТБФ марки х.ч., очищенный перманганатом калия [13] смешивали с изопарафиновым разбавителем Isopar-M.

В качестве источника ионизирующего излучения использовали электронный ускоритель УЭЛВ-10-10-С-70 (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 нс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка 700 мкА, частота вертикальной развертки 1 Гц, ширина развертки 245 мм). Облу-

чение экстракционных смесей проводили в цилиндрическом стеклянном реакторе, снабженном гидрозатвором, вращающемся на карусельном столе, до дозы 2 МГр. Для дозиметрии использовали пластинки из сополимера с феназиновым красителем производства ВНИИФТРИ. Величину поглощенной дозы определяли по разнице оптической плотности облученной и необлученной пластинок, измеренной на спектрофотометре при $\lambda = 512 \text{ нм}$, с помощью калибровочной таблицы.

Облучению подвергали экстракционную смесь трех составов: 1) 30%-ный ТБФ в Isopar-M; 2) 30%-ный ТБФ в Isopar-M, уравновешенный с 4 моль/л HNO_3 ; 3) 30%-ный ТБФ в Isopar-M, уравновешенный с 8 моль/л HNO_3 .

T_n определяли по методике, описанной в ГОСТ [14]. Некоторое отступление от ГОСТ заключалось в снижении объема испытуемого образца с рекомендованных 70 ± 2 до 10 мл. Поскольку это может привести к завышению значения T_n [15], была проведена серия экспериментов с разбавителем Isopar-M, которая показала отсутствие влияния объема образца на T_n для изучаемых смесей.

Для определения природы продуктов деградации при облучении экстракционных смесей использовали методы ИК спектроскопии и газовой хроматографии. ИК спектры записаны на приборе IR Prestige-21 с преобразованием Фурье фирмы Shimadzu. В качестве источника использовали гелий-неоновый лазер мощностью 0.5 мВт производства JDU Uniphase с длиной волны $\lambda = 632.8 \text{ нм}$. Схема записи спектров однолучевая. Для записи спектров использовали стекла CaF_2 и кювету со свинцовой прокладкой толщиной 0.129 мм. Концентрацию различных классов соединений определяли по интенсивности поглощения с использованием калибровочных кривых, построенных для полос $-\text{NO}_2$ (1556 см^{-1} , 2-нитрооктан), $-\text{ONO}_2$ (1639 см^{-1} , 1-октилнитрат), $-\text{COOH}$ (1730 см^{-1} , миристиновая кислота), $-\text{CO}-$ (1721 см^{-1} , 4-метил-2-пентанон), $-\text{COOR}$ (1740 см^{-1} , гексиловый эфир масляной кислоты). Для определения групп $-\text{CO}-$ (кетоны, 1721 см^{-1}) и $-\text{COOR}$ (1740 см^{-1}) пробы нейтрализовали. При проведении количественного анализа использовали стандартную процедуру построения калибровочных зависимостей светопоглощения от навески стандартов (область соблюдения закона Ламберта–Бера).

Газовую хроматографию проводили на приборе ГАЛС по методике, описанной в работе [16].

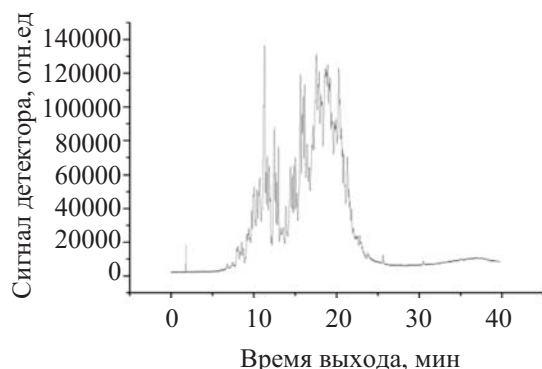


Рис. 2. Хроматограмма образца разбавителя Isopar-M.

Разработку методов межциклового регенерации облученной экстракционной смеси проводили с использованием сепаратора с верхней разделительной камерой [17], схема проведения представлена на рис. 1. Регенерацию проводили как промывкой водными растворами, так и продувкой воздуха. Объемное соотношение потоков органической фазы к водной фазе составляло 10 : 1, органической фазы к воздуху – 1 : 100. Использовали следующие водные растворы: 1 моль/л карбоната натрия, 0.1 моль/л гидроксида натрия, 0.1 моль/л карбоната метиламмония, 1 моль/л карбоната аммония.

Регенерацию с заданным соотношением скоростей потоков проводили после полного заполнения насадки колонны промывным раствором или воздухом. Температура теплоносителя в рубашке колонны на протяжении эксперимента составляла 40°C. Водную и органическую фазу после прохождения насадки колонны собирали во фракции объемом по 11 мл. Первые 4–5 фракций не содержали следов органической фазы. В последующих фракциях по мере выхода на режим доля органической фазы увеличивалась, к 10-й пробе соотношение органической фазы к водной составило 10 : 1. При продувке воздухом собирали фракции регенерированного органического раствора по 10 мл.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Isopar-M представляет собой смесь изопарафинов, содержащих от 12 до 16 атомов углерода со значением температуры вспышки ($T_{всп}$) в закрытом тигле, равным 82°C. На хроматограмме Isopar-M

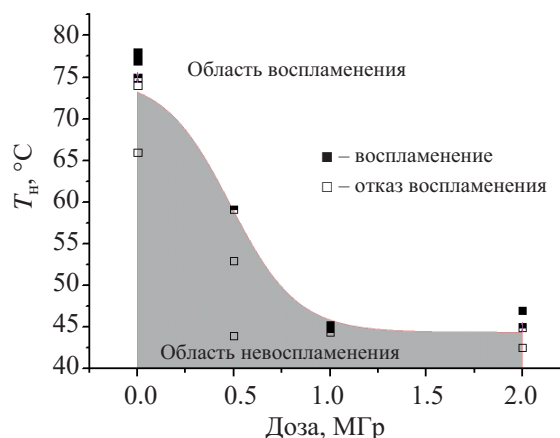


Рис. 3. Зависимость T_n от поглощенной дозы ионизирующего излучения для экстракционной смеси 30% ТБФ в Isopar-M.

(рис. 2) можно выделить порядка 70 индивидуальных соединений, идентифицировать которые не представилось возможным. Нами определены значения T_n для исходного разбавителя Isopar-M, 30%-ного раствора ТБФ в Isopar-M, а также 30%-ного раствора ТБФ в Isopar-M, обработанного 4 и 8 моль/л HNO_3 . Все определенные нами значения T_n равны между собой и составляют $74 \pm 1^\circ C$. Исходя из полученных результатов предположено, что определяющую роль играет разбавитель, а влияние экстрагированной HNO_3 на значение T_n необлученной смеси минимально. Этот вывод находится в соответствии с принятыми методами расчета значения T_n для смесей горючих жидкостей [12], где при большой разнице в значениях T_n для разных жидкостей в смеси определяющий вклад вносит компонент с минимальным значением T_n .

Облучение экстракционной смеси ускоренными электронами до поглощенной дозы 2 МГр снижает T_n до значений 44, 58 и 56°C для экстракционной смеси 30% ТБФ в Isopar-M и этой же смеси, обработанной 4 и 8 моль/л HNO_3 соответственно. Влияние поглощенной дозы на значения T_n для экстракционной смеси 30% ТБФ в Isopar-M и этой же смеси, обработанной 8 моль/л HNO_3 , представлено на рис. 3 и 4.

Как видно из полученных данных, присутствие HNO_3 в экстракционной смеси повышает значения T_n по отношению к предварительно необработанному азотной кислотой органическому раствору, что может свидетельствовать о протекании реакций с образованием продуктов радиолиза с меньшим парциальным давлением [18, 19].

Таблица 1. Содержание легколетучих продуктов радиолитического распада в фракциях регенерированной экстракционной смеси

Номер фракции	Содержание продуктов радиолитического распада в облученной экстракционной смеси, мас%	
Исходный раствор экстрагента, облученный до 2МГр	1.22	
Регенерация водным раствором 1 моль/л Na_2CO_3		
6 ^a	0.58	
7	0.55	
11	0.71	
14	0.91	
Регенерация водным раствором 0.1 моль/л NaOH		
5 ^a	0.70	
7	0.77	
9	1.01	
11	1.01	
Регенерация водным раствором 0.1 моль/л $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$		
5 ^a	0.58	
7	0.88	
9	0.95	
Регенерация водным раствором 1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$		
5 ^a	0.75	
7	0.89	
9	0.94	
13	0.92	
14	0.97	

^a В предыдущих фракциях органической фазы не наблюдалось.

Результаты хроматографического разделения экстракционной смеси, насыщенной 8 моль/л HNO_3 (рис. 5), показывают, что в процессе радиолитического распада образуются продукты деградации, время выхода которых (до 5 мин) значительно ниже времени выхода основных компонентов экстракционной смеси (с 12-й по 25-ю минуту – Isopar-M, на 26-й

минуте – ТБФ). Несмотря на небольшой выход указанных продуктов радиолитического распада (около 1.5 мас%), они вносят определяющую роль в снижение T_n облученной экстракционной смеси, поскольку имеют большее парциальное давление.

Для удаления образующихся продуктов радиолитического распада использовали промывку водными рас-

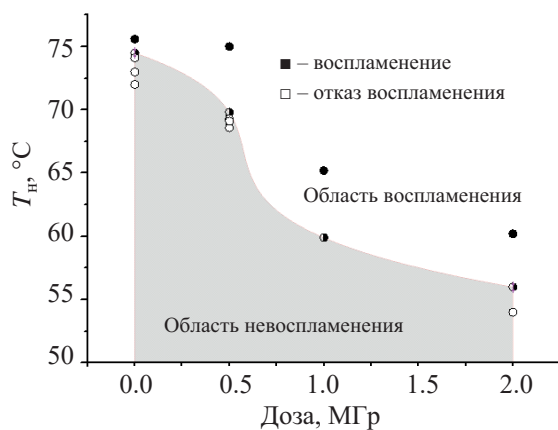


Рис. 4. Зависимость T_n от поглощенной дозы ионизирующего излучения для экстракционной смеси 30% ТБФ в разбавителе Isopar-M, обработанной 8 моль/л HNO_3 .

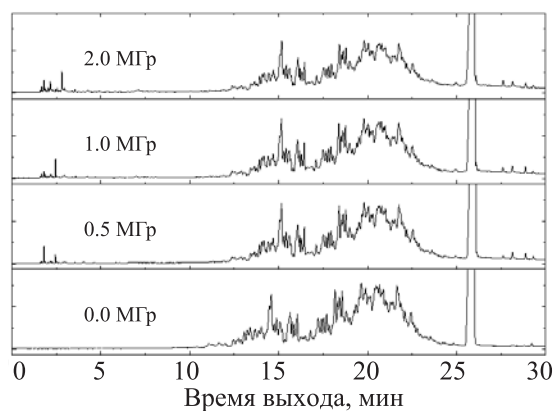


Рис. 5. Хроматограммы облученной экстракционной смеси 30% ТБФ в Isopar-M, обработанной 8 моль/л HNO_3 .

Таблица 2. Содержание продуктов деструкции во фракциях регенерированной водными растворами обработанной 4 моль/л HNO_3 и облученной до дозы 2 МГр экстракционной смеси 30%ТБФ в Isopar-M

Номер фракции регенерированного раствора	Концентрация компонента, моль/л				
	RNO_2	RONO_2	RCOOH	RCOR_1	RCOOR_1
	Исходный раствор экстрагента, облученный до 2 МГр				
–	0.109	0.019	0.077	0.059	0.002
	Регенерация 1 моль/л Na_2CO_3				
9-11	0.102	0.009	0.041	0.056	0.003
	Регенерация 0.1 моль/л NaOH				
9-11	0.111	0.010	0.051	0.067	0.003
	Регенерация 0.1 моль/л $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$				
5-7	0.106	0.010	0.009	0.068	0.003
	Регенерация 1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$				
9-11	0.112	0.010	0.055	0.065	0.002

творами, а также продувку воздухом. Изменение концентрации продуктов радиолитического распада определяли методами газовой хроматографии и ИК спектроскопии.

Проведенные исследования по регенерации водными растворами образцов экстракционной смеси, обработанной 4 моль/л HNO_3 и облученной до 2 МГр, показали, что эффективность очистки экстракционной смеси от низкокипящих продуктов радиолитического распада в процессе межциклового регенерации не постоянна во времени. В начальный момент регенерации продукты радиолитического распада в большей мере удаляются из органической фазы, что связано с предварительным заполнением насадки колонны регенерирующим раствором. Соотношение органической фазы к водной в начальный период процесса регенерации в объеме насадки меньше единицы, что обуславливает повышенную эффективность регенерации. По мере повышения соотношения потоков органической и водной фаз на выходе из насадки до стационарного значения эффективность регенерации от легколетучих компонентов снижается, что подтверждается данными хроматографического анализа, представленного в табл. 1.

Значения T_n для регенерированной водными растворами экстракционной смеси, представленные на рис. 6, также показывают снижение содержания низкокипящих продуктов радиолитического распада в процессе межциклового регенерации, что приводит к повышению T_n .

Согласно полученным данным, водные растворы по снижению эффективности восстановления показателя T_n располагаются в ряду: 1 моль/л $\text{Na}_2\text{CO}_3 > 0.1$ моль/л $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CO}_3 > 0.1$ моль/л $\text{NaOH} > 1$ моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Для определения природы соединений, удаляемых при регенерации облученной экстракционной смеси, был использован метод ИК спектроскопии. Установленные концентрации функциональных групп в отдельных фракциях приведены в табл. 2. Результаты показывают, что в процессе регенерации экстракционной смеси независимо от состава применяемых регенерационных растворов практически не удаляются нитросоединения и кетоны, а количество нитратов и карбоновых кислот снижается почти в 2 раза. Сложные эфиры определяются на уровне следовых количеств, и судить об очистке от них не представляется возможным.

Увеличение T_n смеси после регенерации указывает на то, что легкокипящие продукты радиолитического распада частично удаляются из органического раствора. К таким продуктам также относятся углеводороды с короткой длиной углеродной цепи, которые не

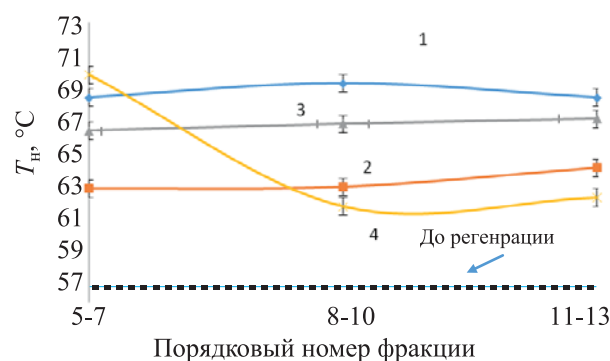
**Рис. 6.** Значения T_n отдельных фракций обработанной 4 моль/л HNO_3 и облученной до 2 МГр экстракционной смеси 30% ТБФ в Isopar-M после регенерации растворами: 1 – 1 моль/л Na_2CO_3 , 2 – 0.1 моль/л NaOH , 3 – 0.1 моль/л $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2\text{CO}_3$, 4 – 1 моль/л $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Таблица 3. Содержание продуктов радиолитиза при регенерации воздухом обработанной 4 моль/л HNO_3 и облученной до 2 МГр экстракционной смеси 30% ТБФ в Isopar-M

Номер фракции регенерированного раствора	Концентрация компонента, моль/л				
	RNO_2	RONO_2	RCOOH	RCOR_1	RCOOR_1
	Исходный раствор экстрагента, облученный до 2 МГр				
–	0.109	0.019	0.077	0.059	0.002
	Регенерация потоком воздуха				
5	0.111	0.008	0.071	0.062	0.003

определяются методом ИК спектроскопии на фоне углеводородного разбавителя. Для их удаления не подходят методы, предполагающие образование солей продуктов деградации и переход их в водную фазу. Более целесообразно применять методы, основанные на фракционной перегонке компонентов. Для этого провели регенерацию продувкой воздуха вместо водного промывного раствора. Результаты хроматографического разделения регенерированной экстракционной смеси показали, что для данного метода регенерации практически отсутствует переходный режим, максимальная эффективность достигается с первых моментов и не изменяется со временем. Процентное содержание продуктов радиолитиза со временем выхода менее 5 мин составляет 0.25 мас%, что указывает на максимальную эффективность регенерации от легколетучих продуктов для проведенной серии испытаний. Определенное значение T_n для регенерированной потоком воздуха экстракционной смеси составляет 72°C , что подтверждает максимальную эффективность примененного метода регенерации, направленного на восстановления параметра T_n .

Данные ИК спектроскопии экстракционной смеси после регенерации потоком воздуха показывают (табл. 3), что в отличие от регенерации водными растворами практически не происходит снижения содержания карбоновых кислот в органической фазе. Содержание остальных анализируемых компонентов изменяется схожим образом.

Наблюдаемая низкая эффективность удаления карбоновых кислот указывает на низкую летучесть данных соединений и требует для их удаления применять водные растворы с солеобразующими компонентами.

Таким образом, разработанный способ регенерации с использованием потока воздуха показывает наибольшую эффективность в отношении восстановления параметра, определяющего температурный режим использования экстракционной

смеси для целей обеспечения пожаровзрывобезопасности, и может быть применен в комбинации с промывкой водными растворами, позволяющими также удалять нелетучие продукты радиолитиза.

В целом проведенные исследования показывают, что воздействие ускоренных электронов на 30%-ный ТБФ в разбавителе Isopar-M снижает значения T_n в большей мере, чем для смесей с линейными углеводородами в качестве разбавителя, что нужно учитывать при разработке мероприятий по обеспечению пожаровзрывобезопасности технологических процессов экстракционного передела.

Показано, что величина падения T_n зависит от содержания HNO_3 в органической фазе, меньшему снижению T_n подвержены растворы, содержащие HNO_3 , что объясняется связыванием образующихся в процессе радиолитиза углеводородных радикалов азотной кислотой с образованием менее летучих соединений [19]. Так, для облученной до дозы 2 МГр экстракционной смеси T_n снижается на 30°C и составляет 45°C , что соответствует классу легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ), тогда как для органического раствора, обработанного 8 моль/л HNO_3 , снижение T_n при воздействии ускоренных электронов до поглощенной дозы 2 МГр не превышает 18°C .

Регенерация обработанной азотной кислотой и облученной до дозы 2 МГр экстракционной смеси 30% ТБФ в Isopar-M водными растворами позволяет повысить значение T_n на $5\text{--}13^\circ\text{C}$, что можно учитывать при обосновании безопасности технологических процессов экстракционного передела. Наибольшая эффективность в повышении T_n достигается путем регенерации облученного раствора потоком воздуха с использованием сепаратора с верхней разделительной камерой. Значение T_n при этом вырастает до 72°C , что допускает использование данной экстракционной смеси при температурах порядка 60°C в соответствии с рекомендациями РБ-060-10. Разработанный метод регенерации

потоком воздуха может быть использован в комбинации с промывкой водными солеобразующими растворами, необходимыми для удаления нелетучих продуктов радиолитического распада.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 20-33-70032).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Копырин А.А., Карелин А.И., Карелин В.А.* Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива. М.: Атомэнергоиздат, 2006. 576 с.
2. *Vasudeva Rao P.R., Kolarik Z.* // Solvent Extr. Ion Exch. 1996. Vol. 14, N 6. P. 955. doi 10.1080/07366299608918378
3. *Renard E.V., Pyatibratov Yu.P., Neumoev N.V., Chizhov A.A., Kulikov I.A., Gol'dfarb Yu.Ya., Sirotkina I.G., Semenova T.I.* // Soviet Radiochemistry (English Translation). 1989. Vol. 30, N 6. P. 734.
4. *Алексеенко В.Н., Марченко В.И., Двоглазов К.Н., Волк В.И., Алексеенко С.Н., Бондин В.В., Бычков С.И.* // Радиохимия. 2012. Т. 54, № 3. С. 227.
5. *Alekseenko V.N., Dvoeglazov K.N., Marchenko V.I., Alekseenko S.N., Volk V.I., Podrezova L.N.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 304, N 1. P. 201. doi 10.1007/s10967-014-3882-7
6. Full-fledged affination extractive-crystallizing platform for technology validation of the fast reactor spent fuel reprocessing on fast neutrons—the results of first experiments: IAEA-CN245-376, FR-17. Yekaterinburg, 2017.
7. *Bond W.D.* Light Water Reactor Nuclear Fuel Cycle, Purex Solvent Extraction Chemistry. Boca Raton, Florida: CRC, 1981. P. 139.
8. *Назин Е.Р., Зачиняев Г.М.* Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦ ЯРБ, 2009. 195 с.
9. НП 016-05: Общие положения обеспечения безопасности объектов ядерного топливного цикла (ОПБ ОЯТЦ).
10. *Назин Е.Р.* // Атом. энергия. 1989. Т. 66, № 6. С. 406.
11. *Das B., Kumar S., Mondal P.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. Vol. 289. P. 503.
12. *Ikeda H.* // J. Nucl. Sci. Technol. 2004. Vol. 41, N 4. P. 534.
13. *Скворцов И.В., Белова Е.В., Никитина Ю.В., Родин А.В., Зильберман Б.Я., Голецкий Н.Д.* // Ядерн. и радиац. безопасность. 2016. Т. 4, № 82. С. 14.
14. ГОСТ 12.1.044-2018: Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
15. *Affens W.A., Carhart H.W.* NRL Memorandum Report 1735, Washington DC, 1966.
16. *Dzhivanova Z., Kadyko M., Smirnov A., Belova E.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. Vol. 321, N 2. P. 439.
17. Патент RU 2397002.
18. *Tahraoui A., Morris J.H.* // Sep. Sci. Technol. 1995. Vol. 30, N 13. P. 2603.
19. *Егоров Г.Ф.* Радиационная химия экстракционных систем. М.: Энергоатомиздат, 1986. 208 с.

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ МОНОЭТАНОЛАМИН

© 2020 г. А. С. Емельянов^{a,b}, Е. Р. Назин^b, Е. В. Белова^{a,*}, Б. Ф. Мясоедов^a

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

^b Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности,
107140, Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5

*e-mail: bl174@bk.ru

Получена 23.01.2020, после доработки 23.01.2020, принята к публикации 20.02.2020

Изучена термическая устойчивость азотнокислых (0.8–6.6 моль/л) растворов моноэтаноламина (МЭА) в диапазоне температур 90–150°C при атмосферном давлении и давлении выше атмосферного (автоклав). Установлено, что при атмосферном давлении взаимодействие компонентов раствора начинается при 100–105°C и концентрации HNO_3 выше 1.4 моль/л, оно сопровождается газовой выделением без тепловыделения. При нагреве растворов в автоклаве при определенных условиях возникают экзотермические реакции с газовой выделением, интенсивность которых зависит от концентрации компонентов и температуры. Определены характеристики экзотермических процессов. Показано, что из-за резкого повышения давления в аппарате в результате экзотермических реакций упаривание азотнокислых растворов с МЭА может представлять опасность возникновения аварий.

Ключевые слова: моноэтаноламин, азотная кислота, термическая устойчивость, экзотермические реакции, газовой выделение

DOI: 10.31857/S0033831120060040

Нагрев растворов азотной кислоты и восстановителей представляет потенциальную опасность вследствие возникновения интенсивных экзотермических реакций окисления (тепловых взрывов). Информация о термической стабильности таких растворов при проведении технологических операций радиохимических предприятий (РХП) представлена в работе [1]. Для оценки безопасности операций с азотнокислыми растворами, содержащими восстановители, необходимы данные об их термической стабильности: тепловыделение при взаимодействии компонентов (Q), температура начала экзотермической реакции ($T_{\text{нз}}$), удельные объемы газообразных продуктов ($V_{\text{взр}}$) в момент завершения экзотермических реакций.

В данной работе проблема безопасности операции упаривания азотнокислых растворов с восстановителями была рассмотрена на примере растворов HNO_3 , содержащих моноэтаноламин (МЭА). Изучение именно МЭА можно объяснить типичным для большинства восстановителей строением (имеется аминная и гидроксильная группы), а

также высокой температурой кипения. Это позволяет провести сравнение с другими похожими по строению веществами и исследовать протекание химической реакции при атмосферном давлении без учета процесса кипения. Цель работы – оценка тепловыделения и объема газообразных продуктов экзотермических процессов в растворах с различными концентрациями МЭА и HNO_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили с растворами, в которых соотношение компонентов было близким к стехиометрическому с максимально возможным тепло- и газовой выделением. Концентрация HNO_3 в растворах составила 0.81, 1.39, 3.12, 4.82 и 6.6 моль/л (табл. 1). Смешивание компонентов проводили при постоянном интенсивном перемешивании и охлаждении в интервале температур 5–10°C.

Процессы газовой выделении изучали волнометрическим способом [2] при атмосферном давлении и постоянной скорости нагрева исследуемой ячейки. Условия: температура термостата 100 и

105°C, выдержка 6 ч, объем образца 5 мл. В ходе нагрева определяли объем выделяющихся газов и температуру образца. Погрешность метода менее 5%.

Тепловые эффекты реакций в растворе определяли в дифференциально-сканирующем калориметре ДСК-500. Образцы нагревали в герметизируемых тиглях из нержавеющей стали [3]. Объем образца составлял 5 мкл, скорость нагрева 0.5, 1, 2 и 5 К/мин. Максимальная потеря массы образца не превышала 0.2 мг, что составляло не более 4 мас%.

Взаимодействие компонентов растворов при давлении выше атмосферного изучали в автоклаве [4] объемом 300 см³, снабженном датчиком давления и предохранительной мембраной. Температуру образца измеряли хромель-копелевой термопарой в защитном корпусе. Нагревание осуществляли в воздушном термостате с регулируемым нагреванием. Объем испытуемого образца составлял 30 см³. Погрешность определения давления менее 0.5%.

Анализ составов растворов на содержание МЭА и HNO₃ до и после опытов проводили с помощью кондуктометра Mettler Toledo S230 Seven Compact по методике [5]. В качестве титранта использовали растворы NaOH. Для сравнения рассчитали теплоту реакции и объем газообразных продуктов [6] для варианта полного окисления МЭА до CO₂, N₂ и H₂O_ж согласно уравнению (1)



РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая устойчивость при атмосферном давлении. В экспериментах определяли удельные объемы выделяющихся газов V_r и скорости их выделения W при нагревании азотнокислых растворов в открытом сосуде. На рис. 1 представлены типичные зависимости объема выделившихся газов и скорости их выделения от температуры.

Как видно из рис. 1, кривая объема газообразных продуктов имеет S-образную форму, что свидетельствует об автокаталитической стадии. Скорость газовой выделения характеризуется одним максимумом. Экзотермических эффектов при нагревании растворов в открытом сосуде не зафиксировано. За 6–9 ч выдержки удалось определить точный объем газообразных продуктов только для раствора с 4.82 моль/л HNO₃, для всех остальных растворов данная характеристика не была получена. Характеристики газовой выделения (скорость

Таблица 1. Исходная концентрации (моль/л) МЭА и HNO₃

Концентрация реагентов до термолитиза, моль/л	
HNO ₃	МЭА
0.81 ± 0.01	0.31 ± 0.01
1.39 ± 0.02	0.52 ± 0.02
3.12 ± 0.03	1.19 ± 0.03
4.82 ± 0.03	1.88 ± 0.03
6.6 ± 0.03	2.5 ± 0.03

выделения газов, объем газообразных продуктов реакции) при изотермической выдержке представлены в табл. 2.

Скорости выделения газообразных продуктов при нагреве растворов с концентрацией HNO₃ 0.81 и 1.39 моль/л малы, объем незначителен. Вероятно, объем газов, выделившихся в разбавленных растворах, обусловлен упругостью паров и тепловым расширением газов в свободном объеме автоклава. На отсутствие взаимодействия между реагентами указывает и их неизменное содержание в растворе после эксперимента по сравнению с исходным.

Химическое взаимодействие компонентов в растворе начинается с концентрации HNO₃ 3.12 моль/л. При увеличении концентрации HNO₃ до 4.82 моль/л объем газообразных продуктов увеличивается почти в 2 раза, а скорость их выделения – в 5 раз. Концентрация компонентов для раствора с содержанием HNO₃ 3.12 моль/л после нагревания уменьшается примерно в 1.3 раза, а для раствора с концентрацией 4.82 моль/л – в 1.6 раза.

При температуре 105°C в растворе с концентрацией HNO₃ 4.82 моль/л взаимодействие компонентов протекает более интенсивно, чем при изотер-

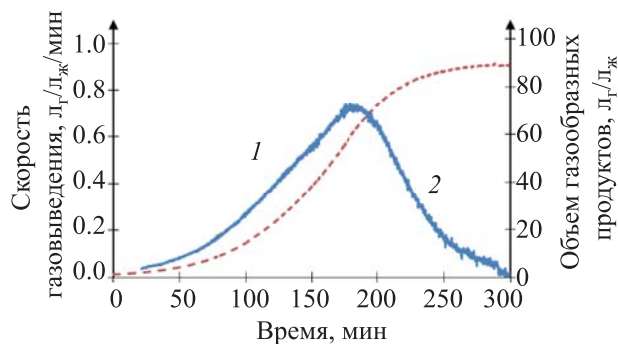


Рис. 1. Изменение скорости газовой выделения (1) и объема газообразных продуктов (2) в растворе 4.82 моль/л HNO₃ и 1.88 моль/л МЭА при температуре нагрева 100°C.

Таблица 2. Значения скорости и объема выделения газообразных продуктов, а также концентрации HNO_3 в зависимости от исходной концентрации HNO_3 и температуры нагрева

Концентрация HNO_3 в исходных растворах, моль/л	Концентрация HNO_3 в растворах после термолитиза, моль/л	Температура нагрева, °С	Объем газообразных продуктов, л _г /л _р	Максимальная скорость газовой выделенной л _г /(мин·л _р)
0.81	0.76	100	<4.16	0.01
1.39	1.36		<8.6	0.01
3.12	2.53		54.20	0.15
4.82	3.01		90.43	0.75
4.82	2.98	105	96.48	0.87

Таблица 3. Значения тепловых эффектов экзотермической реакции для разной концентрации HNO_3 , полученные с использованием ДСК-500 и путем расчета по уравнению (1)

Скорость сканирования, К/мин	Теплота экспериментальная, Дж/г	Теплота расчетная, Дж/г	Отношение экспериментальной и расчетной теплоты реакции
0.89 моль/л HNO_3			
1	203.4	385.7	0.53
5	228.4		0.59
1.39 моль/л HNO_3			
1	439.8	617.0	0.71
2	468.7		0.76
3.12 моль/л HNO_3			
0.5	1105	1373.5	0.80
1	1102		0.80
4.82 моль/л HNO_3			
0.5	1267	2014.1	0.63
1	1292		0.64
6.60 моль/л HNO_3			
0.2	1837	2752.6	0.67
0.5	1855		0.67

мической выдержке при 100°С.

Термическая устойчивость при давлении выше атмосферного. Изменение теплового потока от температуры методом ДСК для раствора с концентрацией 1.39 моль/л HNO_3 представлено на рис. 2. Расхождение фронтов экзотермических эффектов (рис. 2) в координатах тепловой поток–температура доказывает наличие автокаталитической стадии. По экспериментальным данным рассчитано тепловыделение Q при нагревании растворов со стехиометрическим соотношением компонентов (табл. 3).

В исследованных растворах не реализуется вариант максимального тепловыделения при возникновении экзотермической реакции, тепловой эффект находится в интервале 53–80% от максимального (в среднем составляет 68%). Значения тепловых эффектов для каждого раствора при разных скоростях сканирования мало отличаются (на 5–8%).

Тепловыделение значительно даже при низких концентрациях МЭА и HNO_3 . Соотношение величин расчетного тепловыделения (реакционная вода находится в жидком и газообразном состоянии) и экспериментальных данных продемонстрировано на рис. 3.

Зависимость экспериментальной величины тепловыделения от концентрации HNO_3 можно аппроксимировать линейной функцией (линия 3 на рис. 3). Взаимодействие компонентов происходит не до продуктов полного окисления, что влияет на величину теплового эффекта. Расхождение фронтов экзотермических эффектов подтверждает наличие автокаталитической стадии при взаимодействии МЭА с HNO_3 .

Эксперименты в автоклаве. Дополнительную информацию о возникновении и развитии экзотермических процессов в азотнокислых растворах с МЭА представляют эксперименты нагрева при давлении выше атмосферного в автоклаве. Изменение температуры растворов и давления при ис-

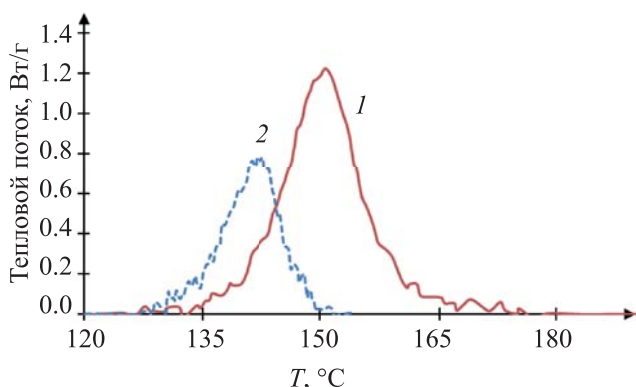


Рис. 2. Зависимость теплового потока от температуры для раствора 1.39 моль/л HNO_3 с 0.52 моль/л МЭА при скоростях нагрева 1 (1) и 2 К/мин (2).

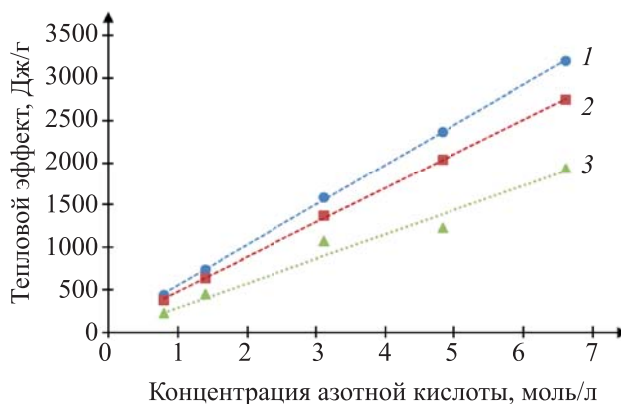


Рис. 3. Зависимость величины интегрального тепло-выделения от концентрации HNO_3 по данным расчетов (1 – $\text{H}_2\text{O}_ж$, 2 – $\text{H}_2\text{O}_г$) и экспериментов (3).

пытаниях в автоклаве представлено на рис. 4 на примере раствора с концентрацией 3.12 моль/л HNO_3 .

С определенной температуры начинается быстрый саморазогрев с одновременным интенсивным выделением из раствора газообразных продуктов реакции. Экзотермический процесс заканчивается за 30–40 с, в результате достигается максимальная температура смеси и давление газов. После этого температура раствора падает до температуры термостата, а давление уменьшается и становится постоянным (рис. 4).

Характеристики экзотермических процессов при нагревании в автоклаве (максимальное давление, температура) растворов стехиометрического состава представлены в табл. 4. По ним рассчитаны объемы газообразных продуктов на момент завершения теплового взрыва $V_{взр}$ (условная ве-

личина), объемы неконденсируемых газов, приведенные к нормальным условиям, и объемы неконденсированных газов (для варианта полного окисления МЭА).

В растворе с концентрацией HNO_3 0.81 моль/л тепловыделение незначительное, и только половина величины от максимального давления создано за счет химической реакции. С увеличением концентрации HNO_3 интенсивность экзотермических реакций (величина саморазогрева и объем газообразных продуктов) возрастает.

При концентрациях HNO_3 3.12–4.82 моль/л удельные объемы газообразных продуктов взрыва увеличиваются в 1.6–1.8 раз при повышении температуры термостата от 90–100 до 150°C. При этом величины саморазогрева для данных растворов близки (как и объемы неконденсируемых газов). Данный факт может быть связан с захватом воды

Таблица 4. Экспериментальные значения индукционного периода ($\tau_{инд}$, мин), величины разогрева смеси за счет теплоты химической реакции (ΔT , °C) и максимального давления газообразных продуктов, а также расчетные данные по суммарному объему газов и объему неконденсированных газов ($V_{г}/V_{р}$) согласно уравнению (1)

$C(\text{HNO}_3)$, моль/л	$\tau_{инд}$, мин	$T_{нагр}$, °C	$T_{нэ}$, °C	ΔT , °C	p_{max} , атм	$V_{взрыв}$, л _г /л _р (эксп.)	$V_{взрыв}$, л _г /л _р (расч.)	$V_{неконд}^{н.у.}$, л _г /л _р (эксп.)	$V_{неконд}^{н.у.}$, л _г /л _р (расч.)
0.81	–	150	150	2	9.4	60.7	60.7	24.8	26.8
1.39	130.8	150	150	33	13.2	77.4	100.4	41.8	44.4
3.12	69.3	150	137	81	30.1	161.4	234.0	91.5	103.4
4.82	123.8	110	109	79	16.1	91.3	347.1	88.2	153.4
	33.3	150	120	94	49.3	253.9		132.6	
	78.6	110	107	100	29.2	154.4		124.8	
	138.9	100	99	98	28.3	153.1		126.2	
	393.8	90	90	111	28.5	155.7		119.2	

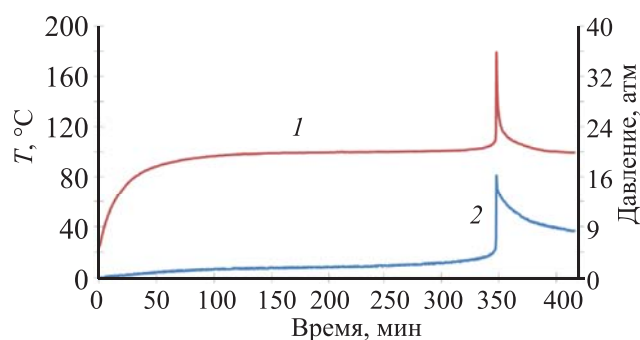


Рис. 4. Зависимость температуры образца (1) и давления газообразных продуктов (2) в автоклаве (100°C) от времени для раствора 3.12 моль/л HNO_3 с 1.19 моль/л МЭА.

в виде аэрозоля и последующим интенсивным испарением в результате экзотермической реакции.

Температуры начала экзотермических процессов $T_{\text{нз}}$ зависят от концентрации HNO_3 в растворе. Для растворов с концентрацией HNO_3 от 0.81 до 4.82 моль/л они снижаются со 150 до 90°C. Время достижения $T_{\text{нз}}$ составляет от десятков минут до нескольких часов. Наглядно соотношение экспериментально определенного и расчетного количества неконденсируемых газов от концентрации HNO_3 в растворе продемонстрировано на рис. 5.

Экспериментальные данные по объему неконденсируемых газообразных продуктов аппроксимируются прямой линией (рис. 5) и незначительно отличаются от расчетных величин, что свидетельствует о близких количествах газообразных продуктов реакции. Изменение концентраций реагирующих веществ после термолиза в автоклаве представлено в табл. 5.

Таблица 5. Концентрации (моль/л) МЭА и HNO_3 до и после термолиза в автоклаве

До термолиза		После термолиза	
HNO_3	МЭА	HNO_3	МЭА
0.81 ± 0.01	0.31 ± 0.01	0.07 ± 0.003	0.04 ± 0.001
1.39 ± 0.02	0.52 ± 0.02	0.1 ± 0.01	0.06 ± 0.01
3.12 ± 0.03	1.19 ± 0.03	0.29 ± 0.03	0.16 ± 0.02
4.82 ± 0.03	1.88 ± 0.03	0.63 ± 0.04	0.22 ± 0.02

Таблица 6. Сравнение экспериментальных и расчетных величин тепловыделения (Q) и удельного объема неконденсированных газов ($V_{\text{г}}$)

HNO_3 , моль/л	Q , ккал/кг		$V_{\text{г}}$, л/л р-ра	
	расчет по (3)	эксперимент	расчет по (3)	эксперимент
0.80	60.6	48.5–58.5	29.4	28.3
1.56	115.8	105–112	57.8	55.1
3.01	214.8	238–263	111.5	109
4.36	298	302–308	161.5	136

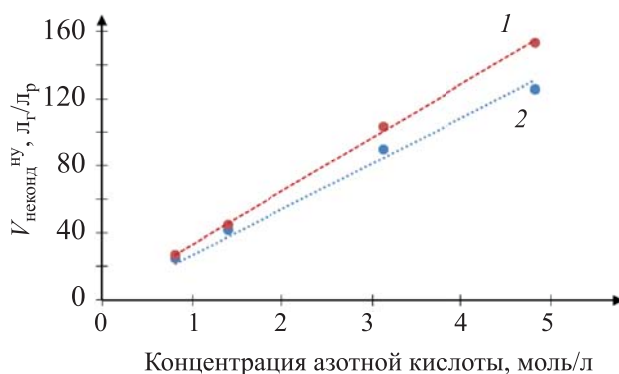


Рис. 5. Зависимость теоретического (1) и экспериментального (2) объема неконденсируемых газообразных продуктов реакции от концентрации HNO_3 .

В условиях автоклава после завершения экзотермической реакции происходит резкое снижение концентрации МЭА и HNO_3 (практически на порядок). Можно сделать вывод о практически полном протекании химической реакции при повышенном давлении.

Сравнение расчетных величин с экспериментальными показало, что в экзотермических процессах при нагревании растворов выделяется около 68% тепла от максимальной величины, при этом имеется удовлетворительная сходимость расчетных и экспериментальных значений $V_{\text{г}}$ неконденсируемых газов (рис. 5). Зависимость $V_{\text{г}}$ неконденсируемых газов от концентрации HNO_3 в растворе может быть описана уравнением

$$V_{\text{г}} = 28.2C, \quad (2)$$

где C – концентрация HNO_3 , моль/л.

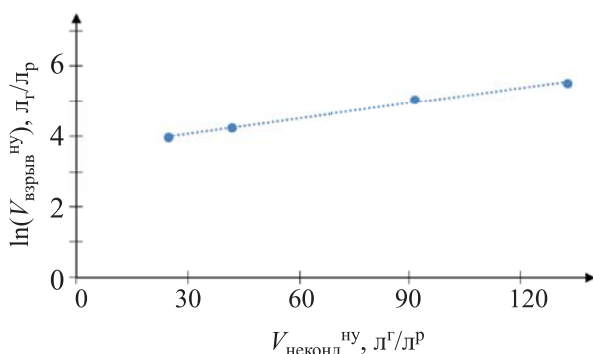
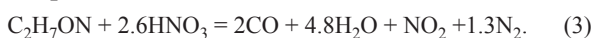


Рис. 6. Зависимость объема продуктов взрыва от объема неконденсированных продуктов.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что окисление МЭА в растворах происходит не по уравнению (1). Близость расчетных и экспериментальных данных по Q и $V_{\text{Г}}$ достигается в случае реакции



с выделением 203 ккал тепла и 96.3 л газов.

Данные по максимальным величинам Q и $V_{\text{Г}}$ при 150°C приведены в табл. 6.

По завершению экзотермической реакции в свободный объем аппаратов выделяются газы и пары воды, нагретые до максимальной температуры. Именно эта парогазовая смесь воздействует на стенки аппарата. Объем ее в момент завершения экзотермического процесса $V_{\text{взр}}$ имеет чрезвычайно важное значение для оценки взрывобезопасности.

Определено, что эта величина линейно связана с расчетной (или экспериментальной) величиной удельных объемов неконденсируемых газов $V_{\text{Г}}$ (рис. 6) и ее можно оценить по эмпирическим зависимостям

$$\ln V_{\text{взр}} = 0.0145 V_{\text{Г}} + 3.7, \quad (4)$$

или с учетом (2)

$$\ln V_{\text{взр}} = 0.40C + 3.7, \quad (5)$$

где C – концентрация HNO_3 в растворе, моль/л.

Экзотермические процессы в азотнокислых растворах с МЭА начинаются после достижения определенных концентраций продуктов превращения МЭА или HNO_3 через промежуток времени. Можно полагать, что возникновение таких процессов связано с накоплением NO_2 , который, согласно работе [7], активно окисляет органические вещества. В данных растворах он может образовываться за счет термического разложения HNO_3 . Заметная экзотермическая реакция окисления в растворах начинается при достижении определен-

ной (критической) концентрации NO_2 . Достижение этой концентрации зависит от ряда факторов – концентрации HNO_3 , температуры (скорости) нагревания, времени контакта при повышенных температурах. В открытом сосуде, по-видимому, критическая концентрация NO_2 не достигается, и окисление идет с газовой выделением, но без заметно тепловыделения.

На основании проведенных экспериментов можно констатировать, что условием возникновения экзотермической реакции в азотнокислых растворах, содержащих МЭА, является их нагрев до определенной температуры при давлении выше атмосферного. Эти условия выполняются при проведении операций упаривания, так как температуры упаривания сопоставимы с $T_{\text{нз}}$ и процесс проводится при небольшом избыточном давлении.

По результатам проведенных исследований можно предположить, что уже при относительно невысокой степени упаривания азотнокислых растворов с МЭА неизбежно возникнет экзотермическая реакция. Этому может способствовать и «газификация» растворов. Интенсивность реакции и количество выделяющихся газообразных продуктов определяется концентрациями HNO_3 и МЭА. По концентрации HNO_3 в растворе можно прогнозировать максимальные величины давления в аппарате при упаривании азотнокислых растворов с МЭА.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦЯРБ, 2009. 189 с.
2. Belova E.V., Dzhivanova Z.V., Smirnov A.V., Kadyko M.I., Stefanovsky S.V. // MRS Adv. 2017. Vol. 2, N 11. P. 627.
3. Емельянов А.С., Родин А.В., Белова Е.В., Виданов В.Л. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55, № 6. С. 582.
4. Stefanovsky S.V., Skvortsov I.V., Belova E.V., Rodin A.V. // MRS Adv. 2017. Vol. 2, N 12. P. 641.
5. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа: Учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1975. С. 182.
6. Соколов И.П., Емельянов А.С. // Ядерн. и радиац. безопасность. 2019. № 2 (92). С. 3.
7. Туттов А.Н. // ЖОХ. 1948. Т. 18, № 3. С. 733.

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЭКСТРАКЦИОННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОЯТ

© 2020 г. Е. В. Белова^{a,b,*}, И. В. Скворцов^{a,b}, И. П. Соколов^b, Б. Ф. Мясоедов^a

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

^b Научно-технический центр по ядерной и радиационной безопасности,
107140 Москва, ул. Малая Красносельская, д. 2/8, корп. 5

*e-mail: bl174@bk.ru

Получена 22.07.2020, после доработки 22.07.2020, принята к публикации 19.08.2020

Исследована термическая устойчивость экстракционных систем, содержащих N,N,N',N' -тетра- n -октилдигликольамид (TODGA), ди(N -этил-4-гексиланилид) 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-7), ди(N -этил-4-фторанилид) 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты Et(pFPh)DPA, ди(N -этил-4-этиланилид)-2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-9), в условиях, способных вызвать аварийные ситуации, т.е. наиболее неблагоприятных с точки зрения пожаровзрывоопасности. Определено влияние облучения ускоренными электронами смеси TODGA–Isorag-M в n -спирте на возможность теплового взрыва и показано, что облучение сопровождается интенсивным выделением газов. Оценена возможность перехода окисления органических компонентов системы азотной кислотой в режим горения и взрыва. Установлено, что при использовании диамидов развиваются значительно меньшие давления газообразных продуктов экзотермических реакций по сравнению с TODGA и ТБФ, что делает их перспективными экстракционными смесями с точки зрения безопасности технологического процесса.

Ключевые слова: термическая устойчивость, радиолиз, газовыделение, экстракционные смеси, TODGA, диамиды дикарбоновых кислот

DOI: 10.31857/S0033831120060052

ВВЕДЕНИЕ

В радиохимической промышленности для переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) и жидких радиоактивных отходов (ЖРО) используются экстракционные методы. Экстрагентом служит три- n -бутилфосфат (ТБФ) с высокой экстракционной способностью по отношению к актинидам (U, Pu). ТБФ обладает высокой вязкостью (3.32 сПз при 25°C) и плотностью, близкой к плотности воды, что затрудняет разделение водной и органической фаз. Поэтому ТБФ разбавляют в инертном разбавителе [1, 2].

Для оптимизации обращения с высокоактивными отходами (ВАО) предложены технологии селективного извлечения долгоживущих радионуклидов (минорных актинидов, цезия, стронция) с целью их трансмутации и (или) отдельного захоронения в составе устойчивых матриц [3–5]. К таким процессам относится UMEX-процесс, в котором применяют кислые растворы [3–8], и экстракционные смеси на основе хлорированного дикарбо-

лида кобальта (ХДК), карбамоилфосфиноксида (КМФО) и полиэтиленгликоля (ПЭГ) в полярном разбавителе [9]. Недостатком данной технологии является низкая растворимость КМФО, что не позволяет перерабатывать ВАО с высоким содержанием редкоземельных (РЗЭ) и трансплутониевых элементов (ТПЭ).

Для извлечения и разделения ТПЭ и РЗЭ предложены диамиды гетероциклических дикарбоновых кислот [10–16], например, N,N' -диэтил- N,N' -ди(4-гексилфенил)диаמיד 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-7), N,N' -диэтил- N,N' -ди(4-фторфенил)дипиколиламид [Et(pFPh)DPA], N,N' -диэтил- N,N' -ди(4-этилфенил)диаמיד 2,2'-бипиридин-6,6'-дикарбоновой кислоты (DYP-9) во фторированных разбавителях [17], например, фенилтрифторметилсульфон (FS-13), m -нитробензотрифторид (F-3), формаль n -2 [18, 19].

В Радиевом институте им. В.Г. Хлопина для этой цели разработана [20] экстракционная смесь

на основе N,N,N',N' -тетра-*n*-октилдигликольамида (TODGA) в смеси Isopar-M и труднорастворимых в водной фазе спиртов (*n*-нонанол, *n*-деканол). Ее преимуществом является низкая растворимость в растворах HNO_3 и более высокая радиационно-химическая устойчивость по сравнению с предложенными ранее фторированными разбавителями [17].

Предприятия по переработке ОЯТ по уровню возможного радиационного воздействия на персонал и окружающую среду относятся к числу наиболее опасных производств. Взаимодействие органических компонентов экстракционной смеси и HNO_3 представляет угрозу из-за возможности возникновения неуправляемых экзотермических реакций. Это ведет к повышению температуры технологических сред, интенсивному газовыделению с ростом давления и возможному разрушению оборудования. Такие процессы являлись причиной радиационных аварий на радиохимических предприятиях в России и за рубежом [21–24]. Необходимым условием использования смесей и веществ в технологических процессах является установление пределов их безопасной эксплуатации (ПБЭ).

Для определения ПБЭ ранее нами изучена термическая устойчивость диамидов дикарбоновых кислот при атмосферном [25–28] и повышенном давлении [27–30]. В работе [31] изучено влияние ионизирующего излучения на термическую стойкость смесей TODGA в Isopar-M с *n*-спиртом при атмосферном давлении. Исследование устойчивости экстракционной смеси TODGA в Isopar-M с *n*-деканолом при давлении выше атмосферного показало [32], что она обладает низкой термической стабильностью при контакте с HNO_3 . Поэтому использование *n*-деканола как разбавителя TODGA при экстракционной переработке ОЯТ можно считать безопасным лишь при дозах облучения до 100 кГр и концентрации HNO_3 менее 3 моль/л.

Цель данной работы – определение характеристик взрывопожаробезопасности (ВПБ) экстракционных систем на основе TODGA в разбавителе Isopar-M с *n*-спиртом при давлении выше атмосферного, наиболее неблагоприятных с точки зрения ВПБ. Еще одна задача – сравнение характеристик пожаровзрывоопасности смесей на основе TODGA, DYP-7, Et(pFPh)DPA, DYP-9, перспективных для усовершенствованного процесса переработки ОЯТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы 0.2 моль/л TODGA готовили в смеси разбавителя Isopar-M с *n*-спиртом (*n*-нонанол или *n*-деканол марки х.ч.). Isopar-M (производства Exxon Mobil) представляет смесь около 70 изопарафинов, содержащих от 12 до 16 атомов углерода. Объемное соотношение Isopar-M к *n*-спирту составило 80 : 20. Экстракционные смеси насыщали азотной кислотой перемешиванием три раза по 20 мин с 8 моль/л HNO_3 при соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 1, каждый раз с новым раствором HNO_3 .

Для сравнения использовали данные работ [28–30] для двухфазных экстракционных систем диамидов DYP-7, Et(pFPh)DPA, DYP-9 во фторсодержащих разбавителях FS-13 и F-3.

Облучение экстракционных смесей проводили в цилиндрическом стеклянном реакторе с гидрозатвором при температуре окружающего воздуха $17 \pm 2^\circ\text{C}$. Источником ионизирующего излучения служил линейный ускоритель УЭЛВ-10-10-С-70 со сканируемым пучком электронов (энергия 8 МэВ, длительность импульса 6 мкс, частота повторения импульсов 300 Гц, средний ток пучка 700 мкА, частота вертикального сканирования 1 Гц, ширина развертки 245 мм). Облучение осуществляли в прерывистом режиме: интервал облучения до дозы 10 кГр (мощность дозы 0.22 кГр/с) чередовался с интервалом остывания образца в течение 10 мин. Для дозиметрии использовали пленки сополимера с феназиновым красителем СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000). Суммарная поглощенная доза для каждого образца составляла 0.5 МГр.

Показатели термической устойчивости экстракционных систем при давлении выше атмосферного определяли в автоклаве [33]. Установка состоит из воздушного термостата, внутрь которого помещен автоклав объемом 300 см³. Опыты по термоокислению двухфазных систем проводили при температуре термостата 170°C , времени выдержки 6 ч, объеме образца 30 мл, соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 2. Внутри автоклава находился датчик давления; по высоте ячейки и по высоте автоклава располагались датчики температуры. Сигналы от измерительных датчиков записывали в файл данных. Погрешность определения давления менее 0.5%.

Анализ продуктов деградации облученных экстракционных смесей проводили методом ИК спектроскопии на приборе IR Prestige-21 с преобразованием Фурье фирмы Shimadzu. В качестве

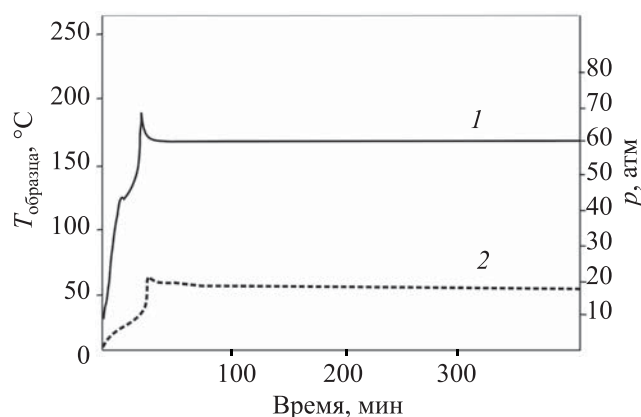


Рис. 1. Зависимость температуры (1) и давления (2) для необлученной экстракционной системы 0.2 М TODGA в Isopar-M с *n*-деканолом в контакте с 14 М HNO₃ от времени термолитза.

источника использовали гелий-неоновый лазер мощностью 0.5 мВт производства JDU Uniphase с длиной волны λ_w 632.8 нм. Схема записи спектров однолучевая. Для записи спектров использовали стекла CaF₂ и кювету со свинцовой прокладкой толщиной 0.129 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термическая устойчивость экстракционных систем, содержащих TODGA. В штатном режиме фракционирования ВАО экстракционная смесь контактирует с растворами HNO₃, поэтому было оценено влияние ее концентрации на параметры окислительных процессов. В двухфазных системах окислитель представлен водным раствором с концентрацией 4, 8 и 14 моль/л HNO₃. Изучали как необлученные смеси, так и облученные до дозы 0.5 МГр.

Важнейшей характеристикой тепловых взрывов является минимальная температура ($T_{ст}$), при которой начинаются экзотермические реакции [34]. За температуру возникновения теплового взрыва ($T_{ст}$) и/или начала экзотермической реакции принимали максимальную температуру образца, за которой следовал саморазогрев смеси более чем на 3°C относительно температуры термостата. Величину максимального саморазогрева определяли по формуле ($\Delta T = T_{max} - T_{ст}$), где T_{max} — максимальная температура образца при экзотермическом процессе. Кроме $T_{ст}$ в экспериментах рассчитывали максимальную скорость роста давления (W_{max}), определенную как максимум производной давления по времени, и максимальное избыточное давление (p_{max}).

В необлученных двухфазных системах на основе 0.2 моль/л TODGA в контакте с 4, 8 и 14 моль/л HNO₃ заметное газовыделение начинается при 110°C. Во всех экспериментах присутствовали экзотермические эффекты, при концентрациях HNO₃ в водной фазе 8 и 14 моль/л процесс переходил в режим теплового взрыва с резким повышением давления (рис. 1). Полученные данные приведены в табл. 1. Значения p_{max} слабо зависят от природы спирта при прочих равных условиях. Максимальное давление для систем с 4 моль/л HNO₃ лежит в интервале 16–17 атм. При увеличении концентрации кислоты реакция протекает в режиме теплового взрыва с резким подъемом давления до 23–26 атм. Разница в величинах давления обусловлена характером и глубиной протекания окислительных реакций в режиме теплового взрыва, а именно увеличением скорости взаимодействия реакционно-способных продуктов с HNO₃ и NO₂. С увеличением концентрации HNO₃ значение стартовой температуры экзотермической реакции ($T_{ст}$) снижается до 127–128°C.

Максимальная скорость роста давления (W_{max}) не превышает 0.033 атм/с для систем с 4 моль/л HNO₃. При концентрации 8 и 14 моль/л HNO₃ в водной фазе значения W_{max} возрастают в разы и составляют около 1 атм/с (табл. 1).

Установлено, что для экстракционной смеси, содержащей *n*-нонанол в контакте с 4 и 8 моль/л HNO₃, саморазогрев (ΔT) выше, чем для смесей с *n*-деканолом, на 4–5°C, а при концентрации HNO₃ в водной фазе 14 моль/л разница достигает 36°C. Для систем с 4 моль/л HNO₃ характерно растянутое тепловыделение, при концентрации HNO₃ 8 моль/л температурный скачок теплового взрыва составил 60–68°C, а при 14 моль/л — 107°C для смесей с *n*-нонанолом и 71°C для смесей с *n*-деканолом. Предварительное насыщение смесей 8 моль/л HNO₃ практически не повлияло на значения $T_{ст}$, p_{max} , они близки к значениям для ненасыщенных смесей и слабо зависят от природы спирта при прочих равных условиях.

Облучение исходных смесей на основе TODGA слабо влияет на параметры газообразования и тепловые эффекты при термолитзе с 4 и 8 моль/л HNO₃. Для облученных систем, как и необлученных, при концентрации кислоты 8 моль/л и более процесс переходит в режим теплового взрыва. При термолитзе смесей с 14 моль/л HNO₃ тепловой взрыв вызвал разрыв предохранительной мембраны, что не позволило определить величину саморазогрева (ΔT) и максимальное давление (p_{max}).

Таблица 1. Температурные зависимости максимальной скорости роста давления (W_{\max}), величины саморазогрева (ΔT) и максимального давления (p_{\max}) при термоллизе систем на основе 0.2 моль/л TODGA в Isopar-M с *n*-спиртом и в контакте с HNO_3 различных концентраций

Концентрация HNO_3	Показатели	Система					
		TODGA в Isopar-M с <i>n</i> -нонанолом			TODGA в Isopar-M с <i>n</i> -деканолом		
		0 МГр	0.5 МГр	насыщенные 8М HNO_3 , 0.5 МГр	0 МГр	0.5 МГр	насыщенные 8М HNO_3 , 0.5 МГр
4	p_{\max} , атм	16.0	16.2	15.3	16.5	16.32	16.1
	Тепловой эффект	Экзотермический					
	$T_{\text{ст}}$, °С	156	159	159	158	160	160
	ΔT , °С	35	15	15	31	15,5	18
	W_{\max} , атм/с	0.033	0.037	0.025	0.031	0.03	0.011
8	p_{\max} , атм	23.5	23.9	25.1	24.2	24.32	25.1
	Тепловой эффект	Тепловой взрыв					
	$T_{\text{ст}}$, °С	128	128	130	130	126	132
	ΔT , °С	64	56	69	60	58	60
	W_{\max} , атм/с	0.08	0.106	0.05	0.092	0.114	0.10
14	p_{\max} , атм	26.5	28.0	а	24.1	а	а
	Тепловой эффект	Тепловой взрыв					
	$T_{\text{ст}}$, °С	128	127	–	128	–	–
	ΔT , °С	107	104	–	71	–	–
	W_{\max} , атм/сек	1.06	–	–	0.94	–	–

^а Разрыв предохранительной мембраны.

Значения p_{\max} (табл. 1) для облученных смесей близки к значениям необлученных и в одинаковых условиях слабо зависят от природы спирта. Так же как и у необлученных смесей, максимальное давление при концентрации 4 моль/л HNO_3 лежит в интервале 16–17 атм. При увеличении концентрации HNO_3 реакция протекает в режиме теплового взрыва с резким подъемом давления до 24–28 атм. Как и для необлученных смесей, с увеличением концентрации HNO_3 значение $T_{\text{ст}}$ для смесей после облучения снижается. Облучение смесей не влияет на значение W_{\max} и ΔT , они имеют близкие значения с необлученными растворами.

При исследовании облученных проб установлено, что воздействие ионизирующего излучения на экстракционную смесь приводит к накоплению в ней продуктов радиолиза. Методом ИК спектроскопии определены концентрации карбоновых кислот, кетонов, а также нитросоединений (табл. 2). Концентрация экстрагированной HNO_3 в органической фазе после облучения падает в 5 раз как для систем с *n*-деканолом, так и для систем с *n*-нонанолом.

В продуктах радиолиза облученных смесей на основе TODGA отмечается значительно большее количество карбоновых кислот по сравнению со смесями с ТБФ. Концентрация кислот в экстракционных смесях с TODGA, облученных до 0.5 МГр, сопоставимо с образованием карбоновых кислот для системы с ТБФ при дозе облучения 2 МГр [35], то есть в 4 раза большей. При этом нитросоединений и кетонов в смесях с TODGA обнаружено меньше.

Ранее мы изучали ТБФ в различных разбавителях, который широко используется в технологиях переработки ОЯТ [36, 37]. При одинаковых концентрациях HNO_3 а в водной фазе в случае использования 30% ТБФ в Isopar-M реализуются большие давления газообразных продуктов экзотермических реакций между экстрагентом и HNO_3 по сравнению с TODGA-содержащими экстракционными системами. Согласно работе [38], при использовании 30%-ного раствора ТБФ в додекане при температуре термостата 150°С и концентрации HNO_3 7.8 моль/л давление газообразных продуктов теплового взрыва составляет около 60 атм, что существенно выше, чем при использовании TODGA-содержащих экстракционных систем с 8 моль/л HNO_3 в водной фазе. При этом термическая устойчивость экстракционных смесей, содержащих ТБФ с различными разбавителями, близка [38]. С увеличением концентрации HNO_3 разница в давлении газообразных продуктов тепловых взрывов в экстракционных системах с участием ТБФ и TODGA возрастает.

По результатам экспериментов можно выделить два типа зависимости температуры и давления в автоклаве от времени нагрева двухфазных образцов экстракционных систем, содержащих TODGA (рис. 2). При концентрации HNO_3 4 моль/л в водной фазе (вне зависимости от состава спирта, облучения, насыщения азотной кислотой органической фазы) в начальный период нагрева смесь ведет себя инертно. После достижения некоторой температуры ($T_{\text{ст}}$) начинается ее небольшой саморазогрев (кривая 1Т на рис. 2) в результате эк-

Таблица 2. Продукты радиолиза в экстракционных смесях, облученных до дозы 0.5 МГр, без HNO₃ и с предварительным насыщением HNO₃

Система	RCOOH, моль/л	RCOR ¹ , моль/л	RNO ₂ , моль/л
Без предварительного насыщения HNO ₃			
0.15 моль/л TODGA в <i>n</i> -нонанолe–Isopar-M	0.006	0.006	—
0.2 моль/л TODGA в <i>n</i> -нонанолe–Isopar-M	0.011	0.004	—
0.15 моль/л TODGA в <i>n</i> -деканолe–Isopar-M	0.005	0.008	—
0.2 моль/л TODGA в <i>n</i> -деканолe–Isopar-M	0.007	0.003	—
С предварительным насыщением 8 моль/л HNO ₃			
0.15 моль/л TODGA в <i>n</i> -нонанолe–Isopar-M	0.050	0.017	0.065
0.2 моль/л TODGA в <i>n</i> -нонанолe–Isopar-M	0.162	0.013	0.061
0.15 моль/л TODGA в <i>n</i> -деканолe–Isopar-M	0.056	0.015	0.068
0.2 моль/л TODGA в <i>n</i> -деканолe–Isopar-M	0.113	0.010	0.072
30% ТБФ в Isopar-M [35]	0.023	0.037	0.212

зотермической реакции из-за превышения теплоприхода над теплоотводом из зоны реакции, после достижения максимума газовыделение затухает. Одновременно с этим происходит замедление роста давления в автоклаве, создаваемого газообразными продуктами реакций. После охлаждения образцов в термостате его значение достигает наибольшего значения и выходит на плато (кривая 1P на рис. 2).

Характер зависимостей температуры образцов и давления в автоклаве от времени нагрева изменялся при использовании HNO₃ с концентрацией 8 и 14 моль/л в водной фазе для обоих спиртов, облученных и необлученных смесей, не насыщенных или насыщенных азотной кислотой органических фаз (рис. 2). При достижении определенной температуры в реакционной системе скорость экзотермического процесса начинала резко по-

вышаться, что приводит к разогреву образца до температуры, заметно превышающей температуру термостата, после чего происходило охлаждение продуктов взаимодействия (кривые 2T и 3T на рис. 2). Резкому росту температуры сопутствовал резкий рост давления газообразных продуктов реакции с прохождением через максимум и последующим падением вследствие снижения температуры образца и, возможно, частичной конденсации газообразных продуктов (кривые 2P и 3P на рис. 2).

Таким образом, режим протекания экзотермических реакций при использовании экстракционных систем, содержащих TODGA, при концентрации HNO₃ 8 моль/л и более можно отнести к тепловому взрыву, протекающему в условиях интенсивных тепловых потерь.

Сравнительная оценка термохимической устойчивости экстракционных систем, содержащих TODGA и диамида. Ранее нами были определены характеристики экзотермических процессов для экстракционных смесей на основе диамидов дикарбоновых кислот [25–30] – продолжительность и величина саморазогрева, удельный объем газообразных продуктов экзотермических реакций. С учетом этих данных проведена сравнительная оценка термохимической устойчивости экстракционных систем, содержащих TODGA и диамида. Давление газообразных продуктов экзотермических реакций в смесях пропорционально их температуре, поэтому для сравнения термической устойчивости систем, содержащих TODGA и диамида, данные представлены на диаграмме с координатами скачок давления [ΔP – разность максимального давления в автоклаве (p_{\max}) и давления при начале саморазогрева смеси ($P_{\text{ст}}$)]–саморазогрев (ΔT).

Установлено, что для всех условий исследования экстракционных систем с TODGA полученные значения соответствуют прямолинейной зависимости (рис. 3), что, вероятно, обусловлено общим

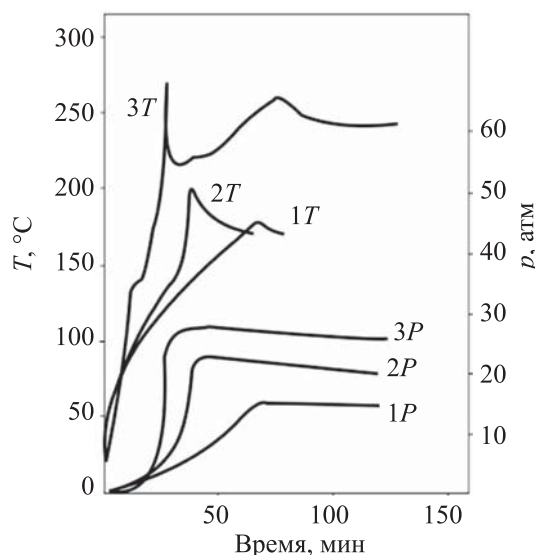


Рис. 2. Зависимости температуры образца (T) и давления в автоклаве (P) от времени нагрева. Концентрация HNO₃ в водной фазе, моль/л: 1T, 1P – 4; 2T, 2P; 3T, 3P – 14.

механизмом протекания экзотермических взаимодействий.

При использовании HNO_3 в водной фазе с концентрацией 4 моль/л значения термических и барических эффектов группировались в области более низких температур и давлений (группа 1, рис. 3). Значения показателей термохимической стабильности, полученных при использовании HNO_3 в водной фазе с концентрацией 8 и 14 моль/л, группировались в области более высоких температур и давлений (группы 2 и 3, рис. 3). Такая дифференциация значений свидетельствует о том, что концентрация HNO_3 в водной фазе является основным фактором, определяющим пожаровзрывоопасность экстракционных систем. Ее значение в наибольшей степени влияет на термохимическую устойчивость TODGA по сравнению с составом разбавителя (спирта) или дозой облучения органической фазы ускоренными электронами.

На рис. 3 (группа 4) представлена аналогичная зависимость для шести двухфазных экстракционных систем диамидов во фторсодержащих разбавителях, контактирующих с 14 моль/л HNO_3 при температуре термостата 170°C [28–30]: 0.1 моль/л DYP-7 в FS-13 и F-3; 0.05 моль/л Et(pFPh)DPA в FS-13 и F-3; 0.05 моль/л DYP-9 в FS-13 и F-3.

Для всех перечисленных экстракционных систем величины саморазогрева и скачков давления в ходе нагрева образцов соответствовали прямолинейной зависимости. Они расположены выше линии для экстракционных систем, содержащих TODGA.

Сравнение данных рис. 3 показывает, что значения экзотермических эффектов при нагреве двухфазных экстракционных систем, содержащих диамиды во фторсодержащих растворителях, даже при использовании 14 моль/л HNO_3 оказались значительно меньше ($\Delta T = 5\text{--}7^\circ\text{C}$), чем при нагреве систем с TODGA в спиртовых разбавителях при концентрации HNO_3 в водной фазе 8 моль/л ($\Delta T = 55\text{--}65^\circ\text{C}$).

Для обеих экстракционных систем максимальные значения давления в автоклаве в результате протекания экзотермических реакций достигали близких величин (около 24–28 атм). Это позволяет предположить образование большего количества газообразных продуктов в реакциях взаимодействия TODGA с HNO_3 по сравнению с DYP-7, Et(pFPh)DPA и DYP-9. Таким образом, с точки зрения взрывопожаробезопасности технологии смеси на основе диамидов дикарбоновых кислот более предпочтительны при использовании в экстракционной переработке ОЯТ.

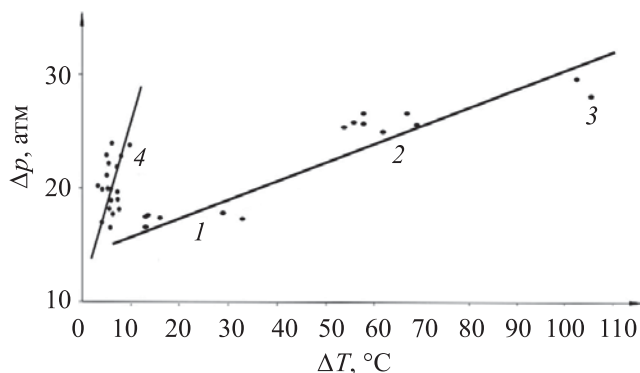


Рис. 3. Зависимости разницы (скачка) давления в автоклаве от величины саморазогрева образца при нагреве двухфазных экстракционных систем, содержащих TODGA с 4 (1), 8 (2) и 14 моль/л (3) HNO_3 и диамида (DYP-7, Et(pFPh)DPA, DYP-9) с 14 моль/л HNO_3 (4) [28–30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена термохимическая устойчивость двухфазных систем TODGA в Isopar-M с *n*-спиртом–водный раствор HNO_3 при давлении выше атмосферного в зависимости от состава спирта, концентрации HNO_3 , дозы облучения органической фазы ускоренными электронами и ее насыщения HNO_3 . Нагрев необлученных двухфазных систем с 4 моль/л HNO_3 в автоклаве вне зависимости от природы спирта сопровождается экзотермическими процессами при $T_{\text{ср}}$ равной $156\text{--}160^\circ\text{C}$. При концентрации HNO_3 в водной фазе 8 моль/л и более реакция переходит в режим теплового взрыва с $T_{\text{ср}}$ равной $127\text{--}132^\circ\text{C}$.

Облучение растворов до дозы 0.5 МГр слабо влияет на параметры газообразования и тепловые эффекты при термоллизе экстракционных систем и не зависит от природы спирта. Как и в необлученных системах, при концентрации HNO_3 в водной фазе 8 моль/л и более реакция переходит в режим теплового взрыва.

Установлены два типа зависимостей изменения температуры и давления образцов в реакционной ячейке от времени нагрева в автоклаве. Максимальные значения давления при нагреве в автоклаве двухфазных экстракционных систем, содержащих TODGA, достигают 28 атм.

Проведено сравнение термохимической стабильности экстракционных систем, содержащих TODGA, DYP-7, Et(pFPh)DPA, DYP-9, ТБФ. При использовании диамидов развивается значительно меньшее давление газообразных продуктов экзотермических реакций по сравнению с TODGA и ТБФ.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят М.И. Кадыко за изучение природы водорастворимых продуктов радиолитического исследования экстракционных смесей методом ИК спектроскопии.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 16-19-00191).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егоров Г.Ф. Радиационная химия экстракционных систем. М.: Энергоатомиздат, 1986. С. 208.
2. Громов Б.В., Судариков Б.Н., Савельева В.И., Раков Э.Г. Зайцев В.А. Химическая технология облученного ядерного горючего. М.: Атомиздат, 1971. С. 448.
3. Herbst R.S., Law J.D., Todd T.A., Romanovskiy V.N., Babain V.A., Esimantovskiy V.N., Smirnov I.V., Zaitsev B.N. // Solvent Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20, N 4–5. P. 429.
4. Law J.D., Herbst R.S., Todd T.A., Romanovskiy V.N., Babain V.A., Esimantovskiy V.N., Smirnov I.V., Zaitsev B.N. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19, N 1. P. 23.
5. 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, N 12–13. P. 2685.
6. Romanovskiy V.N., Smirnov I.V., Babain V.A. // Solvent Extr. Ion Exch. 2001. Vol. 19. P. 1.
7. Kumar S., Muthukumar M., Sinha P.K., Kamachi Mudali U., Natarajan R. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2011. Vol. 289. P. 247.
8. Myasoedov B.F., Kalmykov S.N. // Mendeleev Commun. 2015. Vol. 25. P. 319.
9. Herbst R.S., Luther T.A., Peterman D.R., Babain V.A., Smirnov I.V., Stoyanov E.S. // Nucl. Waste Manag. 2006. Vol. 943. P. 171.
10. Paulenova A., Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Herbst R.S., Law J.D. // Sep. Sci. Technol. 2008. Vol. 43, N 9–10. P. 2606.
11. Paulenova A., Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Herbst R.S., Law J.D. // Solvent Extr. Ion Exch. 2013. Vol. 31, N 2. P. 184.
12. Alyapyshev M., Babain V., Borisova N., Eliseev I., Kirsanov D., Kostin A., Legin A., Reshetova M., Smirnova Z. // Polyhedron. 2010. Vol. 29, N 8. P. 1998.
13. Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Tkachenko L.I., Paulenova A., Popova A.A., Borisova N.E. // Solvent Extr. Ion Exch. 2014. Vol. 32, N 2. P. 138.
14. Alyapyshev M.Y., Babain V.A., Borisova N.E., Kiseleva R.N., Safronov D.V., Reshetova M.D. // Mendeleev Commun. 2008. Vol. 18. P. 336.
15. Borisova N.E., Korotkov L.A., Ivanov A.V., Lapka J., Paulenova A., Belova E.V., Stefanovsky S.V., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 6. P. 606.
16. Alyapyshev M.Yu., Babain V.A., Tkachenko L.I., Eliseev I.I., Didenko A.V., Petrov M.L. // Solvent Extr. Ion Exch. 2011. Vol. 29, N 4. P. 619.
17. Alyapyshev M., Babain V., Eliseev I., Tkachenko L. // Proc. Int. Conf. «Global 2011». Makuhari Messe (Japan): JAEA, Dec. 11–16, 2011. Paper 357771.
18. Аляпышев М.Ю., Бабаин В.А., Елисеев И.И., Ткаченко Л.И., Устынюк Ю.А., Решетова М.Д., Борисова Н.Е., Иванов А.В., Логунов М.В. Патент RU2499308C2. 2012 // Б.И. 2013. № 21.
19. Belova E.V., Nazin E.R., Skvortsov I.V., Sokolov I.P., Rodin A.V., Stefanovsky S.V., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2016. Vol. 58, N 5. P. 486.
20. Голецкий Н.Д., Зильберман Б.Я., Мясоедов Б.Ф., Наумов А.А., Романовский В.Н. Патент RU2623943C1. 2016 // Б.И. 2017. № 19.
21. Hyder M.L. Safe Conditions for Contacting Nitric Acid or Nitrates with Tri-n-butyl Phosphate (TBP): WSRC-TR-94-059. Savannah River, 1994.
22. Nowak Z., Nowak M. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1979. Vol. 38, N 5. P. 377.
23. Robinson R., Gutowski D., Yeniscavich W. Control of Red Oil Explosions in Defense Nuclear Facilities 2003: Technical Report. 2003.
24. Usachev V.N., Markov G.S. // Radiochemistry. 2003. Vol. 45, N 1. P. 1.
25. Skvortsov I.V., Kalistratova V.V., Belova E.V., Rodin A.V., Sokolov I.P., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, N 6. P. 539.
26. Skvortsov I.V., Kalistratova V.V., Rodin A.V., Belova E.V., Myasoedov B.F., Borisova N.E., Tsarev D.A. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 6. P. 515.
27. Skvortsov I.V., Belova E.V., Pavlov Yu.S., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 6. P. 510.
28. Skvortsov I.V., Belova E.V., Sokolov I.P., Rodin A.V., Stefanovsky S.V., Myasoedov B.F. // Nucl. Eng. Technol. 2018. Vol. 51, N 6. P. 1421.
29. Skvortsov I.V., Belova E.V., Rodin A.V., Borisova N.E., Ivanov A.V., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, N 6. P. 534.
30. Белова Е.В., Скворцов И.В., Дживанова З.В., Никутина Ю.В. // Тр. Кольского науч. центра РАН. Химия и материаловедение. 2018. № 2 (1). С. 230. doi 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.230-233.
31. Skvortsov I.V., Belova E.V., Yudin S.V. // Nucl. Eng. Technol. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.net.2020.02.024>
32. Skvortsov I.V., Smirnov A.V., Belova E.V. // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. (Accepted for printing).
33. Nazin E.R., Zachinyaev G.M., Rodin A.V., Belova E.V., Thorzhnitskiy G.P., Myasoedov B.F. // Nucl. Technol. 2016. Vol. 194, N 3. P. 369.
34. Nazin E.R., Zachinyaev G.M., Belova E.V., Tkhornitskii G.P., Myasoedov B.F. // Radiochemistry. 2017. Vol. 59, N 5. P. 512.
35. Belova E.V., Dzhivanova Z.V., Smirnov A.V., Kadyko M.I., Stefanovsky S.V. // MRS Adv. 2017. Vol. 2, N 11. P. 627.
36. Belova E.V., Dzhivanova Z.V., Myasoedov B.F., Stefanovsky S.V. // MRS Adv. 2018. Vol. 3, N 21. P. 1181.
37. Dzhivanova Z.V., Smirnov A.V., Pavlov Yu.S., Belova E.V. // Prog. Nucl. Energy. 2020. Vol. 119. Paper 103174.
38. Назин Е.Р., Зачиняев Г.М. Пожаровзрывобезопасность технологических процессов радиохимических производств. М.: НТЦ ЯРБ, 2009. С. 46, 86–94.

УДК 621.039.7

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ МУРАТАИТА

© 2020 г. С. В. Юдинцев^{a,*}, С. С. Данилов^b, С. Е. Винокуров^b, О. И. Стефановская^c,
Б. С. Никонов^a, М. С. Никольский^a, М. В. Скворцов^c, Б. Ф. Мясоедов^c

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

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

^c Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
*e-mail: yudintsevsv@gmail.com

Получена 19.03.2020, после доработки 30.03.2020, принята к публикации 06.04.2020

Исследовано влияние состава керамик с имитаторами радиоактивных отходов (Nd, U) на их устойчивость к выщелачиванию в воде при 90 и 150°C. Увеличение содержания TiO₂ в керамике с Nd привело к увеличению доли перовскита и снижению количества муратаита. Для образцов с перовскитом характерна наименьшая устойчивость в растворе, особенно при 150°C. Снижение доли перовскита уменьшает скорости выщелачивания Nd в 2 (90°C) и 5 (150°C) раз. Меньшее влияние температуры на выщелачивание U из образцов связано с тем, что вместо перовскита в них появляются более устойчивые пирохлор или цирконолит.

Ключевые слова: высокоактивные отходы, редкоземельные элементы, уран, изоляция, керамика, муратаит, перовскит, пирохлор, цирконолит, устойчивость к выщелачиванию

DOI: 10.31857/S0033831120060064

ВВЕДЕНИЕ

Реализация замкнутого ядерного топливного цикла предполагает выделение из высокоактивных отходов (ВАО) переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) фракций радионуклидов для их иммобилизации в оптимальные материалы и безопасного захоронения. Для долгоживущих радионуклидов актинидов предпочтительны устойчивые минералоподобные матрицы, в том числе на основе муратаита. Синтетические фазы со структурой минерала муратаита [1, 2] изучаются с 1980-х гг. [3–10]. Искусственный муратаит впервые найден в керамике Синрок-Д [3, 4], но активное изучение началось после его обнаружения в матрице Синрок-С с имитаторами отходов ПО «Маяк» [5, 6]. Кроме типичных фаз Синрок – голландита, цирконолита и перовскита [11–14] – в ней имеется до 5 об% муратаита, на который приходится почти половина всего количества урана. Зерна муратаита обладают зональным строением с высоким содержанием РЗЭ, Zr и U в центре и низким по краям, что препятствует их выщелачиванию при взаимодействии с раствором. Нами

[7–10, 15–17] исследована возможность включения в муратаитовые матрицы актинидов (Pu, Np) и РЗЭ–An фракции (An = Am, Cm). Максимальное (до 90 об%) количество муратаита образуется в керамиках состава, мас%: 55 TiO₂, 10 CaO, 10 MnO, 5 Al₂O₃, 5 Fe₂O₃, 5 ZrO₂, 10 отходы – оксиды актинидов (Th, U, Np, Pu), лантанидов (La, Ce, Nd, Sm, Gd), а также их смеси [7, 8, 15].

Структура минерала муратаита [1, 2] и первой из найденных матричных фаз [3] обладает трехкратным мотивом элементарной решетки флюоритового типа (далее обозначается как М3). Были синтезированы соединения с пяти- и восьмикратным параметром (далее М5 и М8) относительно ячейки флюорита [6, 15–20]. Структура фаз М5 и М8 состоит из комбинации пирохлоровых и собственно муратаитовых (М3) кластеров [19, 20]. По способности включать актиниды и РЗЭ эти разновидности образуют ряд: пирохлор > М8 > М5 > М3.

Помимо муратаита в образцах имеются и другие фазы актинидов и РЗЭ со структурами пирохлора, цирконолита, кричтонита, перовскита с

Таблица 1. Расчетный состав образцов и имеющиеся в них фазы, данные РФА^a

Номер образца	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Имитатор отходов	Имеющиеся в образце фазы
Nd-1	5	10	60	10	5	–	10 Nd ₂ O ₃	P > Cr > P/I ~ R >> M
Nd-2	5	10	50	10	5	10	10 Nd ₂ O ₃	M > Z ~ P ~ Cr
U4	5	10	50	10	5	10	10 UO ₂	M > Z > P/I
U6	5	10	50	10	5	10	10 UO ₃	M > Py (Z) > Cr
Nd _B *	5	10	55	10	5	5	10 Nd ₂ O ₃	M > P >> Cr
U _B *	5	10	55	10	5	5	10 UO ₂	M > Z (Py) > Cr

^a P – перовскит, Cr – кричтонит, P/I – пирофанит/ильменит, R – рутил, M – муратаит (все разновидности), Z – цирконолит, Py – пирохлор. Nd_B*, U_B* – изученные нами ранее керамики базового состава [15, 19].

различной физико-химической устойчивостью. В статье исследовано влияние вариаций состава керамик в диапазоне (мас%) (50–60) TiO₂–10 CaO–10 MnO–5 Al₂O₃–5 Fe₂O₃–(0–10) ZrO₂–10 Nd₂O₃/UO₂ на их фазовый состав и гидротермальную устойчивость с целью поиска матрицы с оптимальными характеристиками для иммобилизации актинидов и РЗЭ после фракционирования ВАО.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза выбраны композиции, состав которых отличается от базового содержаниями оксидов циркония и титана (табл. 1). Их получали плавлением смеси оксидов в течение 30 мин при 1500°C в стеклоуглеродных тиглях и охлаждением в отключенной печи. Имитаторами радионуклидов служили Nd и U, которые вводили в шихту как оксиды Nd₂O₃ и UO₂ или UO₃. Этот выбор обусловлен тем, что Nd³⁺ является аналогом трехвалентных актинидов (Am³⁺, Cm³⁺), в больших количествах он имеется в ОЯТ и ВАО как продукт деления. Уран служит имитатором актинидов (Pu, Np) переменной степени окисления (IV, V, VI). Для проверки влияния формы нахождения урана в шихте на состав керамик при синтезе образцов использовали UO₂ или UO₃.

Гидролитическую устойчивость определяли в бидистиллированной воде по процедуре ГОСТ [21]. Эти условия близки к тестам МСС-1 и МСС-2 [22] Международного центра по изучению материалов. Монолитные образцы и бидистиллированную воду помещали в автоклавы с тефлоновыми вставками и выдерживали в печи при 90 или 150°C с периодической заменой раствора. Поверхность образцов рассчитывали из их размеров, отношение поверхности образцов и объема раствора составляло 10 м⁻¹. Замену раствора проводили на 1-е, 7-е, 14-е и 21-е сутки, а через 28 сут тест завершали. Поверхность образцов после выщелачивания изучали в сканирующем электронном микроскопе. Содержания элементов в растворах после опытов определяли методами индуктивно-связанной

плазменной и атомно-эмиссионной масс-спектрометрии на приборах iCAP 6500 Duo и X Series2 (Thermo Scientific).

Дифференциальную скорость выщелачивания *i*-го элемента за *n*-й интервал времени R_n^i , г/(см²·сут), вычисляли по формуле

где m_n^i – масса элемента, выщелоченная за *n*-й интервал времени, г; $M_{0,n}^i$ – массовая концентрация

$$R_n^i = \frac{m_n^i}{M_{0,n}^i S \Delta t_n}, \quad (1)$$

элемента в образце в начале *n*-го периода, г/г; S – площадь поверхности образца в контакте с водой, см²; Δt_n – длительность *n*-го периода выщелачивания между сменами раствора, сут.

Интегральную скорость выщелачивания *i*-го элемента за *k*-й интервал времени V_k^i , г/(см²·сут), вычисляли по формуле

где m_k^i – масса элемента, выщелоченная за *k*-й интервал времени, г; M_0^i – массовая концентрация

$$V_k^i = \frac{m_k^i}{M_0^i S t_k}, \quad (2)$$

элемента в исходном образце, г/г; t_k – продолжительность *k*-го периода выщелачивания от начала опыта, сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение строения образцов керамик методами РФА и СЭМ/ЭДС. На снимках в электронном микроскопе фазы разного состава отличаются по окраске (рис. 1–3): их цвет тем контрастнее, чем сильнее разница в средних атомных массах. На этих снимках фазы, обогащенные легкими элементами (O, Al, Ca, Ti), имеют темную окраску, а те, что содержат высокие концентрации тяжелых элементов (Zr, Nd, U), – наиболее светлую. Различие в окраске зерен позволяет оценивать доли фаз разного состава по снимкам керамик в СЭМ.

По данным РФА и СЭМ/ЭДС (табл. 1; рис. 1, 2), муратаит доминирует в образцах Nd-2, U4 и U6. В образце Nd-1 главной фазой является пе-

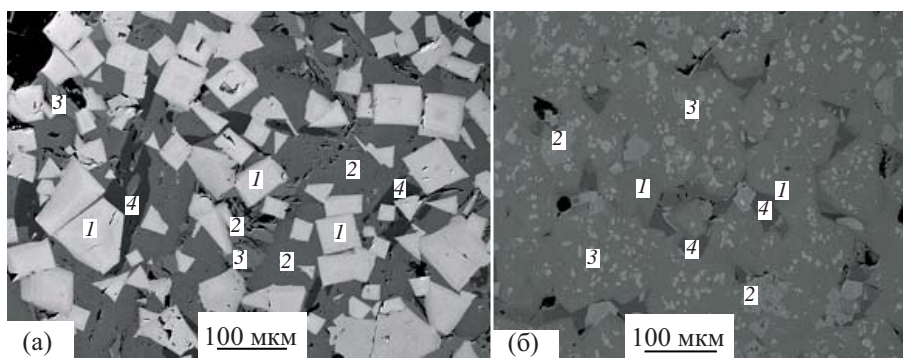


Рис. 1. СЭМ изображение образцов Nd-1 (а: 1 – перовскит, 2 – кричтонит, 3 – пирофанит/ильменит, 4 – рутил) и Nd-2 (б: 1 – муратаит, 2 – перовскит, 3 – цирконолит, 4 – кричтонит).

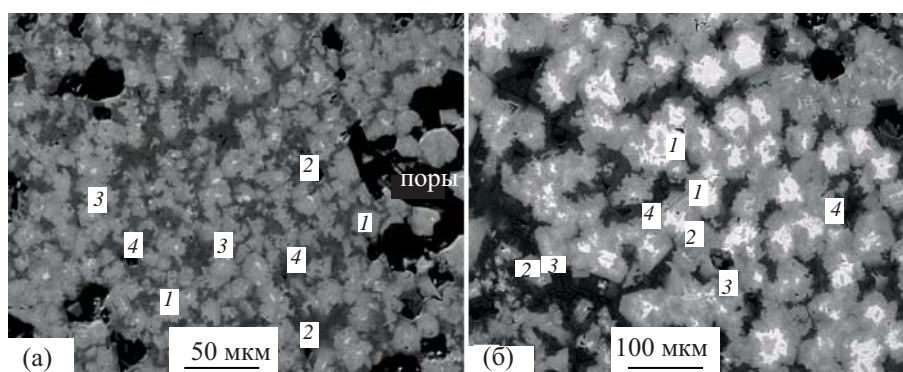


Рис. 2. СЭМ изображение образцов U4 (а: 1, 2 – муратаит, 3 – цирконолит, 4 – пирофанит/ильменит) и U6 (б: 1 – пирохлор, 2, 3 – муратаит, 4 – кричтонит).

ровскит, а доля муратаита в нем не превышает 5 об%. В образцах с неодимом имеются также фазы со структурой кричтонита, цирконолита, пирофанита/ильменита и рутила. В образцах с ураном перовскит не обнаружен, ведущая фаза в них – муратаит, имеются цирконолит, пирохлор, пирофанит/ильменит, кричтонит. Номинальные формулы фаз: CaTiO_3 (перовскит), $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$ (цирконолит), CaUTi_2O_7 (пирохлор), $(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{REE})(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Al})_{21}\text{O}_{38}$ (кричтонит), $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{TiO}_3$ (пирофанит/ильменит), TiO_2 (рутил). Реальные их составы гораздо сложнее из-за протекания реакций изоморфных обменов в кристаллической структуре. В кристаллохимические позиции Ca^{2+} входят и другие крупные катионы (Mn^{2+} , Fe^{2+} , $\text{REE}^{3+/4+}$, U^{4+}), а катионы Ti^{4+} могут замещаться на Al^{3+} , Fe^{3+} , Zr^{4+} и т.д.

Увеличение содержания TiO_2 относительно базового состава приводит к повышению количества перовскита и снижению доли муратаита в керамиках с неодимом (образцы Nd_Б и Nd-1, табл. 1). На фазовый состав керамик с ураном изменение валового состава (увеличение концентрации ZrO_2) образца оказало гораздо меньшее влияние (образцы U_Б, U4 и U6, табл. 1).

По данным СЭМ/ЭДС (табл. 2, 3), основная часть неодима в образце Nd-1 аккумулируется в перовските, в меньшем количестве – в кричтоните; в образце Nd-2 он концентрируется в муратаите, перовските и цирконолите. Уран в образцах U4 и U6 содержится в основном в муратаите, небольшая его часть находится в цирконолите (обр. U4) или в пирохлоре и кричтоните (образец U6). Муратаит имеет несколько структурных модификаций – М3, М5, М8 с различным параметром элементарной ячейки. В отличие от предыдущих работ [5–9, 15–20] в этой статье определение типа разновидности осуществлялось на основании данных ее состава и результатов РФА изучения без привлечения тонких методов, таких как просвечивающая электронная микроскопия.

Образцы U4 и U6 с разным способом ввода урана в шихту отличаются по фазовому составу: в первом имеется цирконолит, а во втором, вероятно, пирохлор с более высоким содержанием урана (табл. 3). Известно [23], что в цирконолит $\text{CaU}_x\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_2\text{O}_7$ может входить до 27 мас% UO_2 без появления дополнительной фазы пирохлора. Однако для зерен цирконолита и муратаита характер-

Таблица 2. Составы (мас%) и количества (об%) фаз в керамиках с Nd^a

Оксид, мас%	Образец Nd-1					Образец Nd-2				
	P	Cr	P/I	R	M3	M5	M8	Z	P	Cr
Al ₂ O ₃	1.1	7.1	0.4	0.5	11.5	6.2	7.9	4.5	4.9	4.4
CaO	23.6	4.3	0.4	нпо	7.8	7.9	7.4	8.6	22.4	нпо
TiO ₂	50.2	69.7	52.0	99.5	51.6	53.6	55.4	44.3	50.9	68.9
MnO	нпо	9.8	33.3	нпо	18.1	10.6	11.6	6.6	3.3	12.5
Fe ₂ O ₃	нпо	6.1	13.9	нпо	8.4	5.4	9.1	2.4	2.3	14.3
ZrO ₂	–*	–	–	–	–	9.1	4.8	25.9	нпо	нпо
Nd ₂ O ₃	25.1	3.6	нпо	нпо	2.6	7.2	3.9	7.8	16.3	нпо
Доля	50–55	25–30	5–10	5–10	<5	20–25	55–60	5–10	5–10	5–10

^a P – перовскит, Cr – критцитит, P/I – пирофанит/ильменит, M3, M5, M8 – разновидности мурагита с разным параметром ячейки, R – рутил, Z – цирконолит. * – не вводился, нпо – ниже предела обнаружения (0.3 мас%).

Таблица 3. Составы (мас%) и количества (об%) фаз в керамиках с U^a

Оксид, мас%	Образец U4				Образец U6				
	M5	M8	Z	P/I	Pu (Z-?)	M8	M3	Cr	
Al ₂ O ₃	4.1	7.0	1.6	1.5	1.1	3.5	8.1	1.3	
CaO	10.2	9.6	10.3	3.6	8.8	9.0	9.7	4.0	
TiO ₂	47.9	55.6	38.8	56.5	38.1	45.6	56.0	58.5	
MnO	8.3	10.9	4.2	19.1	5.8	7.0	11.5	18.2	
Fe ₂ O ₃	3.3	8.2	1.5	17.1	1.6	3.5	8.2	16.8	
ZrO ₂	11.5	4.3	25.9	1.7	18.7	13.8	3.3	0.8	
UO ₂	14.7	4.5	17.7	0.5	25.9	17.6	3.2	0.4	
Доля	20–25	50–55	15–20	<5	25–30	50–60	15–20	<5	

^a M3, M5, M8 – разновидности мурагита с разным параметром ячейки, Z – цирконолит, P/I – пирофанит/ильменит, Pu – пироклор, Cr – критцитит.

но наличие четкой границы (как в образцах Nd-1 и U4), тогда как в образце U6 она постепенная. Это типично для фаз мурагита и пироклора и согласуется с представлениями об их родственных структурах. Кроме того, цирконолит образует кристаллы удлиненной формы, а для пироклора обычны их изометричные и квадратные сечения (рис. 1, б; 2). Вопрос о структуре фазы в образце U6 (цирконолит или пироклор) требует дополнительного изучения и будет выполнен в последующем методом дифракции отраженных электронов.

Изучение гидролитической устойчивости образцов с Nd и U при 90 и 150°C. Наибольшая интегральная скорость выщелачивания характерна для Ca, а наименьшая – для Ti и Zr (рис. 3). С ростом температуры до 150°C скорости выщелачивания элементов, кроме Fe, возрастают. Скорости выщелачивания Nd и U (рис. 3а) за 28 сут при 90°C составили $(2-6) \times 10^{-7}$ г/(см²·сут). При 150°C интегральная скорость выщелачивания Nd на 3 порядка выше, чем при 90°C, и близка к значениям для Ca. Для урана она также возросла, хотя и в меньшей степени, почти на 2 порядка (рис. 3, б). Выщелачивание Nd из образца Nd-2 по сравнению с образцом Nd-1 снижается в 2 раза при 90°C и в 5 раз при 150°C.

Значения дифференциальной скорости выщелачивания Nd и U (рис. 4) подчиняются четким

закономерностям. При 90°C они плавно, менее чем на порядок, снижаются на 28-е сутки опыта до $(8-9) \times 10^{-6}$ и $(4-9) \times 10^{-7}$ г/(см²·сут) соответственно (рис. 4, а). Это на 1–3 порядка ниже скорости выщелачивания Nd и U из натрийалюмофосфатных стекол при сходных условиях [24–27].

Наиболее существенное, на 1.5–2 порядка, падение дифференциальной скорости выщелачивания Nd и U со временем происходит при 150°C (рис. 4, б). Скорость выщелачивания элементов в опытах равной длительности растет с температурой, особенно для Nd (рис. 4): после 28 сут при 150°C она равна $(2-7) \times 10^{-4}$ г/(см²·сут) против $(8-9) \times 10^{-6}$ г/(см²·сут) при 90°C. Для урана разница гораздо меньше: $(5-10) \times 10^{-7}$ г/(см²·сут) при 150°C и $(4-9) \times 10^{-7}$ г/(см²·сут) при 90°C. Различное поведение Nd и U при выщелачивании объясняется наличием в образцах с неодимом перовскита с наименьшей устойчивостью в растворах, особенно при 150°C (рис. 4, б), а в образцах с ураном данная фаза отсутствует.

Керамические формы отходов в целом гораздо более устойчивы в воде, чем стеклообразные матрицы [12, 13, 28, 29]. После контакта с такой матрицей в растворах отсутствуют типичные для стекол коллоидные формы элементов, обладающие высокой способностью к миграции [30, 31].

Отметим, что с учетом пористости и неровной поверхности реальная площадь поверхности

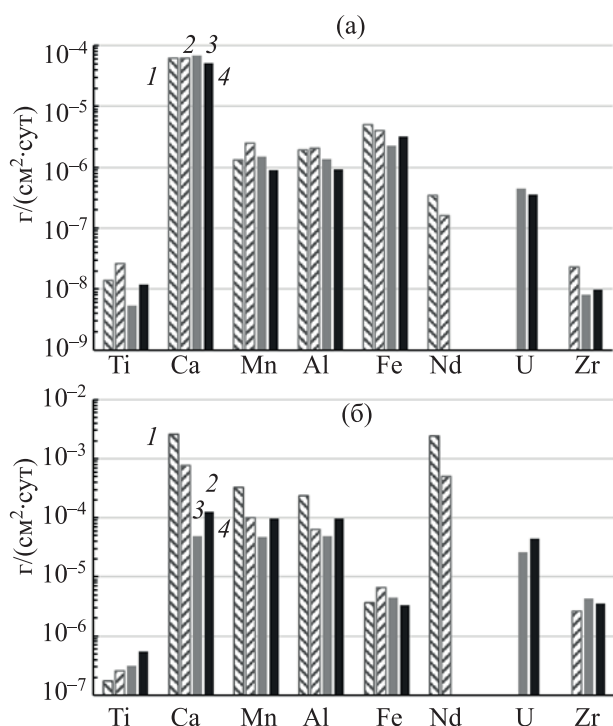


Рис. 3. Интегральная скорость выщелачивания элементов, V_k^i , г/(см²·сут), из образцов (1) Nd-1, (2) Nd-2, (3) U4, (4) U6 при 90 (а) и 150°C (б) за 28 сут эксперимента.

образцов больше, чем рассчитанная из геометрических размеров. Следовательно, значения скоростей выщелачивания Nd и U (рис. 3–4) несколько завышены и характеризуют их верхнюю предельную величину.

Изучение поверхности образцов в электронном микроскопе после 28 сут контакта с водой при 150°C показало, что зерна перовскита заместились оксидами титана (табл. 4). В результате из-за снижения средней массы при выносе из перовскита тяжелого элемента (Nd) их окраска меняется со светлой (рис. 1) на темную (рис. 5). Захват вещества при СЭМ/ЭДС анализе составляет около 5–10 мкм, поэтому глубина замещения перовскита оксидами титана имеет не меньшую мощность. Существенного изменения состава кричтонита и муратаита в результате взаимодействия с водой не выявлено (табл. 2, табл. 4).

Перовскит – это обычный компонент титанатных матриц, предлагаемых для радиоактивных отходов [8–15, 32–35]. Он аккумулирует радионуклиды (Sr, актиниды), продукты деления (РЗЭ), технологические примеси (Na). В муратаитовых и цирконолитовых матрицах, содержащих РЗЭ, доля перовскита растет в образцах с легкими и крупны-

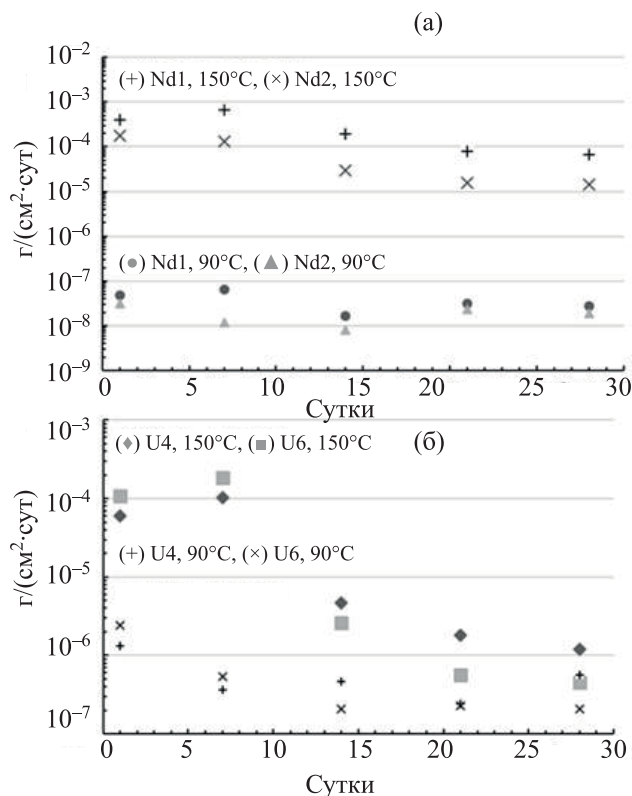


Рис. 4. Дифференциальная скорость выщелачивания неодаима из образцов Nd-1 и Nd-2 (а) и урана из образцов U4 и U6 (б) при 90 и 150°C.

ми элементами группы Се [15, 32, 33]. В нагретых растворах из перовскита легко выносятся крупные катионы (Ca, Ln, U и др.), что ведет к формированию на поверхности зерен слоя гидроокислов титана – анатаза, брукита [32, 36–38]. Толщина и состав слоя увеличивается с ростом температуры и времени взаимодействия. При комнатной температуре при гидролизе перовскита CaTiO₃ образуется пленка Ti(OH)_n толщиной около 10 нм, а при 150°C формируется слой столбчатых микрокристаллов анатаза TiO₂ мощностью 400 нм [28]. Факт наименьшей устойчивости перовскита в воде среди всех фаз актинидов установлен при изучении титанатных керамик Синрок, состоящих из перовскита, цирконолита, голландита [13]. При 70°C на поверхности зерен перовскита возникает пленка аморфной фазы Ti–O–H [39], что замедляет дальнейшее изменение. Однако с ростом температуры до 150°C разрушение перовскита в контакте с водой усиливается, в итоге он замещается смесью фаз анатаза и брукита с размером кристаллитов от 10 до 70 мкм.

В динамических экспериментах при 90°C с просачиванием раствора сквозь порошок матрицы установлено существенное увеличение скоро-

Таблица 4. Составы фаз (мас%) на поверхности образцов с неодимом после 28 сут взаимодействия с водой при 150°C

Образец	Фаза	Al ₂ O ₃	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	ZrO ₂	Nd ₂ O ₃
Nd-1	Оксид титана по перовскиту, 1 ^a	2.0	0.3	95.5	нпо	2.2	–	нпо
	Кричтонит, 2 ^a	6.1	4.3	69.8	9.7	6.2	–	3.9
Nd-2	Оксид титана по перовскиту, 1 ^a	1.1	0.5	93.7	нпо	2.6	1.8	0.4
	Муратаит, 2 ^a	6.2	7.2	52.6	10.7	5.8	10.9	6.5

^a Цифры отвечают номерам фаз на рис. 5, нпо – ниже предела обнаружения.

сти выщелачивания элементов из муратаитовых керамик кислым раствором с pH 2 [40]. Наименее устойчивой фазой в этих опытах оказался перовскит, зерна которого на поверхности керамик были полностью растворены. Скорости выщелачивания Ca и Nd близки, и это указывает на то, что главный вклад в их вынос из керамики вносит растворение перовскита, тогда как муратаит в этих условиях устойчив. Большое влияние кислотности раствора на устойчивость перовскита по сравнению с цирконолитом установлено также в работе [41].

Замещение перовскита гидроксидами титана отмечено в природе [42, 43]. При этом выщелоченные редкие земли и уран не мигрируют, а осаждаются рядом в виде новообразованных фосфатных (монацит, рабдофан) и оксидных (цирианит) минералов. Поэтому состав измененных и неизмененных участков перовскита практически не различается по содержанию данных элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение содержания TiO₂ и уменьшение концентрации ZrO₂ ведут к росту доли перовскита и снижению количества муратаита в образце Nd-1. В результате скорость выщелачивания Nd из него возрастает в 2–5 раз при 90°C и на порядок при 150°C относительно образца Nd-2 с меньшим содержанием TiO₂. С ростом температуры скорость выщелачивания Nd из обоих образцов повышается примерно на 3 порядка: с (2–3)×10⁻⁷ г/(см²·сут)

при 90°C до (1–7)×10⁻⁴ г/(см²·сут) при 150°C после 28 сут взаимодействия.

Скорость выщелачивания урана с ростом температуры увеличивается примерно в 2.5 раза, составляя на 28-е сутки 4.6×10⁻⁷ и 1.2×10⁻⁶ г/(см²·сут) соответственно. Различие в поведении неодима и урана вызвано разным фазовым составом: в образцах Nd-1 и Nd-2 с неодимом имеется перовскит, а в образцах U4, U6, содержащих уран, он отсутствует. Для всех образцов скорости выщелачивания снижаются со временем: в 2–3 раза при 90°C и на 1.5–2.5 порядка при 150°C.

Сравнительно высокая скорость выщелачивания неодима из керамик, особенно при 150°C, обусловлена низкой устойчивостью перовскита в воде с повышением температуры. Для образцов с ураном увеличение скорости и степени выщелачивания с ростом температуры не столь существенно. Это связано с тем, что вместо перовскита в них имеются более устойчивые фазы.

Оптимальные составы для синтеза матриц отходов на основе муратаита лежат в диапазоне 50–55 мас% TiO₂ и 5–10 мас% ZrO₂. За этими пределами доля муратаита в образцах снижается, что будет влиять на их свойства. Самым критичным является появление перовскита из-за наименьшей коррозионной устойчивости. При практическом использовании матриц ВАО с перовскитом необходимо исключить их контакт с подземными вода-

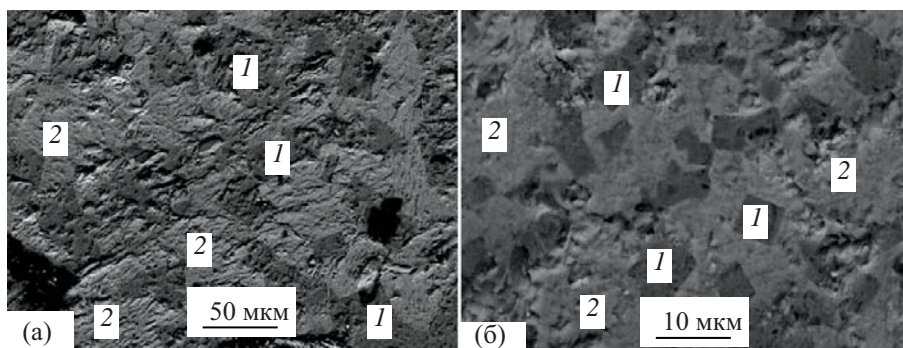


Рис. 5. СЭМ/ЭДС изображение образцов после 28 сут контакта с водой при 150°C: Nd-1 (а: 1 – оксид титана вместо перовскита, 2 – кричтонит) и Nd-2 (б: 1 – оксид титана вместо перовскита, 2 – муратаит).

ми при $T > 90^\circ\text{C}$. Эту задачу решит коррозионно-стойкий металлический контейнер, защищающий матрицу с отходами от гидротермального воздействия в течение сотен лет.

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-12032) и частично в рамках темы НИР государственного задания ИГЕМ РАН (изучение образцов керамик в сканирующем электронном микроскопе).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Adams J.W., Botinelly T., Sharp W.N., Robinson K. // *Am. Mineral.* 1974. Vol. 59. P. 172.
- Ercit T.S., Hawthorne F.C. // *Can. Mineral.* 1995. Vol. 33. P. 1223.
- Morgan P.E.D., Ryerson F.J. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1982. Vol. 1. P. 351.
- Harker A.B. // *Radioactive Waste Forms for the Future* / Eds W. Lutze, R.C. Ewing Elsevier, 1988. P. 335.
- 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.
- Лаверов Н.П., Гориков А.И., Юдинцев С.В., Сивцов А.В., Лапина М.И. // *Докл. АН.* 1998. Т. 363, № 4. С. 540.
- Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Омеляненко Б.И., Никонов Б.С., Стефановский С.В. // *Геология рудн. месторождений.* 1999. Т. 41, № 2. С. 99.
- Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Омеляненко Б.И., Никонов Б.С. // *Геология рудн. месторождений.* 2006. Т. 48, № 5. С. 387.
- Стефановский С.В., Стефановская О.И., Юдинцев С.В., Никонов Б.С. // *Вопр. радиац. безопасности.* 2007. № 4. С. 3.
- Yudintsev S., Stefanovsky S., Nikonov B., Stefanovsky O., Nickolskii M. // *J. Nucl. Mater.* 2019. Vol. 517. P. 371.
- Ringwood A.E., Kesson S.E., Ware N.G., Hibberson W.O., Major A. // *Nature.* 1979. Vol. 278. P. 219.
- Ringwood A.E. // *Mineral. Mag.* 1985. Vol. 49, Pt. 2. P. 159.
- Ringwood A.E., Kesson S.E., Reeve K.D., Levins D.M., Ramm E.J. // *Radioactive Waste Forms for the Future* / Eds W. Lutze, R.C. Ewing. Elsevier, 1988. P. 233.
- Ryerson F.J. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1983. Vol. 66. P. 629.
- Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Омеляненко Б.И., Никонов Б.С. // *Радиохимия.* 2011. Т. 53, № 3. С. 196.
- Стефановский С.В., Юдинцев С.В. // *Успехи химии.* 2016. Т. 85. С. 962.
- Stefanovsky S.V., Yudintsev S.V., Nickolsky M.S., Stefanovsky O.I., Skvortsov M.V. // *J. Nucl. Mater.* 2020. Vol. 529. P. 151958.
- Maki R.S.S., Kobayashi K., Suzukic Y. // *Mater. Res. Soc. Bull.* 2016. Vol. 84. P. 254.
- Лаверов Н.П., Урусов В.С., Кривовичев С.В., Пахомова А.С., Стефановский С.В., Юдинцев С.В. // *Геология рудн. месторождений.* 2011. Т. 53, № 4. С. 307.
- Krivovichev S., Yudintsev S., Pakhomova A., Stefanovsky S. // *Proc. 14th Int. Congr. for Applied Mineralogy / Ed. S. Glagolev. Springer, 2019. P. 447.*
- ГОСТ Р 52126–2003: Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России, 2003. 6 с.
- Lee W.E., Ojovan M.I., Stennett M.C., Hyatt N.C. // *Adv. Appl. Ceram.* 2006. Vol. 105, N 1. P. 3.
- 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.
- Stefanovsky S.V., Stefanovskaya O.I., Vinokurov S.E., Danilov S.S., Myasoedov B.F. // *Radiochemistry.* 2015. Vol. 57, N 4. P. 348.
- Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Myasoedov B.F., Vinokurov S.E., Danilov S.S., Nikonov B.S., Maslakov K.I., Teterin Yu.A. // *J. Non-Crystalline Solids.* 2017. Vol. 471. P. 421.
- Danilov S.S., Vinokurov S.E., Stefanovsky S.V., Myasoedov B.F. // *Radiochemistry.* 2017. Vol. 59, N 3. P. 259.
- Stefanovsky S.V., Stefanovsky O.I., Danilov S.S., Kadyko M.I. // *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45. P. 9331.
- Frankel G.S., Vienna J.D., Lian J., Scully J.R., Gin S., Ryan J.V., Wang J., Kim S.H., Windl W., Du J. // *npj Mater. Degrad.* 2018. Vol. 15. P. 1.
- Muller I., Weber W.J. // *Mater. Res. Soc. Bull.* 2001. Vol. 26, N 9. P. 698.
- Юдинцев С.В., Первухина А.А., Мохов А.В., Мальковский В.И., Стефановский С.В. // *Докл. АН.* 2017. Т. 473, № 4. С. 477.
- Юдинцев С.В., Александрова Е.В., Лившиц Т.С., Мальковский В.И., Бычкова Я.В., Тагиров Б.Р. // *Докл. АН.* 2014. Т. 458, № 5. С. 598.
- Fielding P.E., White T.J. // *J. Mater. Res.* 1987. Vol. 2. P. 387.
- Stefanovsky S., Yudintsev S., Nikonov B., Stefanovsky O. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2007. Vol. 985. Paper 0985-NN04-10.
- Ji S., Su M., Liao C., Ma S., Wang Z., Shih K., Chang C.-K., Lee J.-F., Chan T.-S., Li Y. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2020. Vol. 103. P. 1463.
- Lawson S.M., Hyatt N.C., Whittle K.R., Gandy A.S. // *Acta Mater.* 2019. Vol. 180. P. 180.
- Myhra S., Pham D.K., Smart R.S.C. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1990. Vol. 176. P. 249.
- White T.J., Mitamura H., Tsuboi T. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 353, Pt. 2. P. 871.
- Mitamura H., Matsumoto S., Tsuboi T., Vance E.R., Begg B.D., Hart K.P. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 353, Pt. 2. P. 1405.
- Lumpkin G.R., Smith K.L., Blackford M.G. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 353, Pt. 2. P. 855.
- Stefanovsky S.V., Varlakova G.A., Startseva S.V., Yudintsev S.V., Nikonov B.S., Lapina M.I. // *Radiochim. Acta.* 2009. Vol. 97. P. 17.
- McGlenn P.J., Hart K.P., Loi E.H., Vance E.R. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1995. Vol. 353, Pt. 2. P. 847.
- Giery R. // *A Geochemical and Mineralogical Approach to Environmental Protection: Proc. Int. School on Earth and Planetary Sciences.* Siena, 2000. P. 83.
- Lumpkin G.R. // *J. Nucl. Mater.* 2001. Vol. 289. P. 136.

ИММОБИЛИЗАЦИЯ РЕНИЯ КАК ИМИТАТОРА ТЕХНЕЦИЯ В АЛЮМОЖЕЛЕЗОФОСФАТНОЕ СТЕКЛО

© 2020 г. С. С. Данилов^{a,*}, А. В. Фролова^a, С. А. Куликова^a, С. Е. Винокуров^a,
К. И. Маслаков^b, А. Ю. Тетерин^c, Ю. А. Тетерин^{b,c}, Б. Ф. Мясоедов^{a,d}

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

^b Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Воробьевы горы, д. 1

^c НИЦ «Курчатовский институт», 123182, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

^d Межведомственный центр аналитических исследований по проблемам в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, 117342, Москва, Профсоюзная ул., д. 65, стр. 6

*e-mail: danilov070992@gmail.com

Получена 08.04.2020, после доработки 30.08.2020, принята к публикации 06.09.2020

Синтезированы образцы натрийалюможелезофосфатного стекла, содержащего рений в качестве имитатора технеция радиоактивных отходов. Исследованы фазовый состав, структура и водоустойчивость полученных стекол. Показано, что образцы с включением оксида рения до 2.88 мас% рентгеноаморфны и однородны, а их анионный мотив соответствует стеклообразному. Установлено, что степень окисления рения в полученных стеклах – Re(VII), а 97% железа находится в виде Fe(III) и 3% в виде Fe(II). Установлена высокая устойчивость стекла к выщелачиванию при 90°C. Скорость выщелачивания Re из стекол в соответствии со статическим тестом РСТ и полудинамическим тестом ГОСТ Р 52126–2003 составляет не более 6×10^{-6} и 3×10^{-6} г/(см²·сут) соответственно.

Ключевые слова: иммобилизация, остекловывание, алюможелезофосфатное стекло, рений, технеций

DOI: 10.31857/S0033831120060076

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей развивающейся атомной энергетики является решение вопроса безопасного захоронения отвержденных высокоактивных отходов (ВАО). Единственной промышленной формой для иммобилизации ВАО является алюмофосфатное и боросиликатное стекло.

Радионуклид ⁹⁹Tc – один из продуктов деления, содержащийся в существенном количестве в образующихся ВАО, – имеет период полураспада 213 тысяч лет и представляет высокую опасность для окружающей среды. При этом летучесть большинства соединений Tc(VII) значительно осложняет его эффективную иммобилизацию в стекло и другие высокотемпературные матрицы [1]. Например, согласно данным работы [2], более 90% ⁹⁹Tc улетучивается в течение синтеза боросиликатного стекла при 1150–1250°C. В этой связи количество литературных данных исследований по иммобилизации технеция крайне ограничено.

Ранее нами было разработано натрийалюможелезофосфатное (НАЖФ) стекло пирофосфат-

ной структуры с высокой кристаллизационной и гидролитической устойчивостью следующего состава, мол%: 40Na₂O–10Al₂O₃–10Fe₂O₃–40P₂O₅ [3–8]. Кроме того, НАЖФ стекло имеет более низкую температуру синтеза – около 900–1000°C, что может сократить потери при включении технеция.

Настоящая работа посвящена исследованию образцов НАЖФ стекла, содержащего рений как имитатор технеция из ВАО, в том числе изучению их фазового состава, структуры и устойчивости к выщелачиванию при повышенной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез НАЖФ стекол проводили путем плавления шихты из смеси порошков NaPO₃, Al₂O₃ и Fe₂O₃ в количестве, соответствующем вышеуказанному оптимальному составу НАЖФ стекла, а также добавок KReO₄ при 950°C в течение 60 мин в высокотемпературной лабораторной электропечи SNOL 30/1300 (AB UMEGA, Литва). Для исследования влияния содержания рения на состав и

свойства НАЖФ стекла готовили образцы стекла, состав которых рассчитывали из теоретического содержания Re в стеклах 1, 3 и 6 мас%; полученные стекла далее обозначены как образцы 1, 2 и 3 соответственно. Полученные расплавы выливали на поддон из нержавеющей стали для закаливания стекол.

Степень включения рения в стекла определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) на спектрометре Axios Advanced PW 4400/04 (PANalytical B.V., Нидерланды) с программным обеспечением Philips Super Quantitative & IQ Software 2001.

Фазовый состав синтезированных стекол определяли методом рентгеновской дифрактометрии (РД) с использованием дифрактометра Ultima-IV (Rigaku, Япония). Полученные данные расшифровывали при помощи программного пакета Jade 6.5 (MDI, США) с порошковой базой данных PDF-2. Структуру образцов стекла изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе Cameca SX100.

Строение анионной матрицы образцов определяли методом инфракрасной (ИК) спектроскопии на ИК-Фурье спектрометре Nicolet IR 200 FT-IR (Thermo Scientific, Великобритания) в диапазоне длин волн 4000–400 см⁻¹. Компьютерное разложение выполнено в программе Origin 7.0 по методу, предложенному в работе [9] при обработке ИК спектров боросиликатных стекол.

Степень окисления рения в НАЖФ стеклах зависит от температуры и окислительно-восстановительных условий варки стекла, в частности от присутствия других поливалентных элементов, прежде всего Fe. Степень окисления рения и железа в стеклах определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре Kratos Axis Ultra DLD с использованием монохроматического AlK_α-излучения ($h\nu = 1486.7$ эВ) при мощности рентгеновской трубки 150 Вт и давлении 1.3×10^{-7} Па при комнатной температуре. Энергии связи (E_b) измеряли относительно $E_b(C 1s)$ электронов углеводородов, адсорбированных на поверхности образца, которая была принята равной 285.0 эВ. Фон, связанный с вторично рассеянными электронами, вычитали по методу Ширли [10].

Водоустойчивость стекол определяли в соответствии с стандартными тестами РСТ [11] и

Таблица 1. Химический состав синтезированных образцов НАЖФ стекла

Компоненты	Содержание в образце, мас%		
	1	2	3
Na ₂ O	21.31	19.91	20.17
Al ₂ O ₃	7.99	8.15	8.15
SiO ₂	1.17	2.12	0.59
P ₂ O ₅	49.59	47.75	48.00
K ₂ O	0.63	1.00	1.39
Fe ₂ O ₃	18.63	18.20	17.68
Re ₂ O ₇ ^a	0.69 (53)	2.88 (74)	4.01 (52)

^a В скобках – степень включения Re от введенного в шихту количества, %.

ГОСТ Р 52126–2003 [12] при $90 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 7 и 28 сут соответственно.

В тесте РСТ использовали образцы стекол, измельченные до размера частиц от 0.071 до 0.15 мм. Удельная поверхность используемых в данном тесте порошков принята равной 0.02 м²/г. Навески порошка массой около 1 г помещали в тefлоновые контейнеры, заливали бидистиллированной водой объемом 10 мл и выдерживали в термостатируемом шкафу.

В тесте ГОСТ Р 52126-2003 использовали монолитные образцы стекла, при этом проводили смену контактного раствора через 1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 сут от начала опыта.

Содержание компонентов стекла в растворах после выщелачивания определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС–ИСП) на спектрометре iCAP-6500 Duo (Thermo Scientific, Великобритания).

Скорость выщелачивания элементов рассчитывали по формуле

$$LR_i = \frac{m_{ni}}{M_{0,i} S \Delta t}, \quad (1)$$

где m_{ni} – масса элемента, выщелоченная за n -й период сут, г; $M_{0,i}$ – массовая концентрация элемента в образце в начале испытаний, г/г; S – площадь поверхности образца, см²; Δt – временной промежуток выщелачивания, сут.

Механизм выщелачивания Na и Re оценивали согласно модели де Гроота и ван дер Слоота [13], которую можно представить в виде уравнения линейной зависимости (2)

$$\lg Y_i = A \lg t + \text{const}, \quad (2)$$

где Y_i – суммарный выход элемента i из образца за время контакта с водой, мг/м²; t – время контакта, сут.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовый состав и структура образцов НАЖФ стекла. При исследовании химического состава полученных образцов НАЖФ стекла (табл. 1) установлено, что не менее 52% (в образце 2 до 74%) от введенного в шихту количества рения оказалось иммобилизовано в стеклах. Содержание оксидов структурообразующих компонентов матрицы (Na_2O , Al_2O_3 , P_2O_5 , Fe_2O_3) соответствует расчетным данным. В образцах обнаружена примесь SiO_2 до 2.12 мас%, что связано с переходом кремния в расплавы из кварцевых тиглей, используемых при синтезе стекла.

При исследовании фазового состава стекол методом РД установлено, что образцы 1 и 2 рентгеноаморфны; на рис. 1 в качестве примера приведена дифрактограмма образца 2. В то же время показано, что образец 3 состоит из двух фаз – матричной стеклофазы и примесной фазы, структура которой соответствует KReO_4 (рис. 1). По данным СЭМ подтверждено, что образцы 1 и 2 являются практически однородными стеклами с незначительным количеством пор, наличие которых видно на рис. 2, а на примере образца 2. При этом в образце 3 кроме стеклофазы наблюдается в малом количестве примесная кристаллическая фаза, очевидно, на основе KReO_4 (рис. 2, б), однако по причине рассеянного распределения этой фазы уточнение ее состава методом СЭМ/ЭДС затруднено.

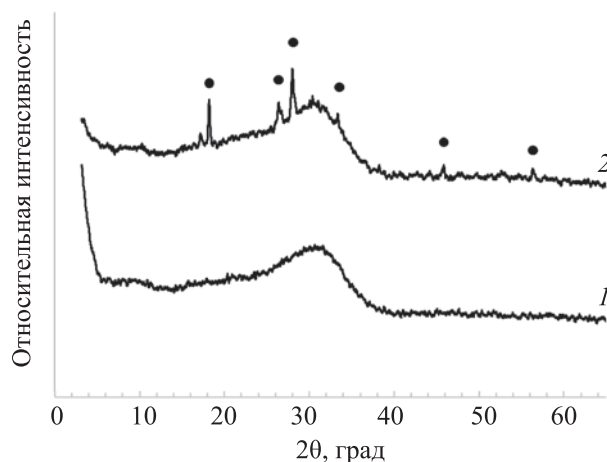


Рис. 1. Дифрактограммы исследованных образцов НАЖФ стекла: (1) образец 2, (2) образец 3, (●) KReO_4 .

Общий вид ИК спектра на примере образца 2 представлен на рис. 3, а; спектры других образцов практически идентичны. Колебания, непосредственно связанные со строением анионной матрицы полученных стекол, лежат в интервале от 1500 до 400 см^{-1} . Полосы поглощения в диапазонах 700–800 и 900–950 см^{-1} относятся соответственно к симметричным и антисимметричным валентным колебаниям мостиковых связей O-P-O и P-O-Al , связывающих тетраэдры PO_4 друг с другом и с тетраэдрами AlO_4 . Полосы поглощения в диапазонах 950–1050, 1050–1150, 1150–1250 и 1250–1350 см^{-1} отвечают колебаниям связей O-P-O в тетраэдрах PO_4 с числом мостиковых ионов кислорода 0, 1, 2

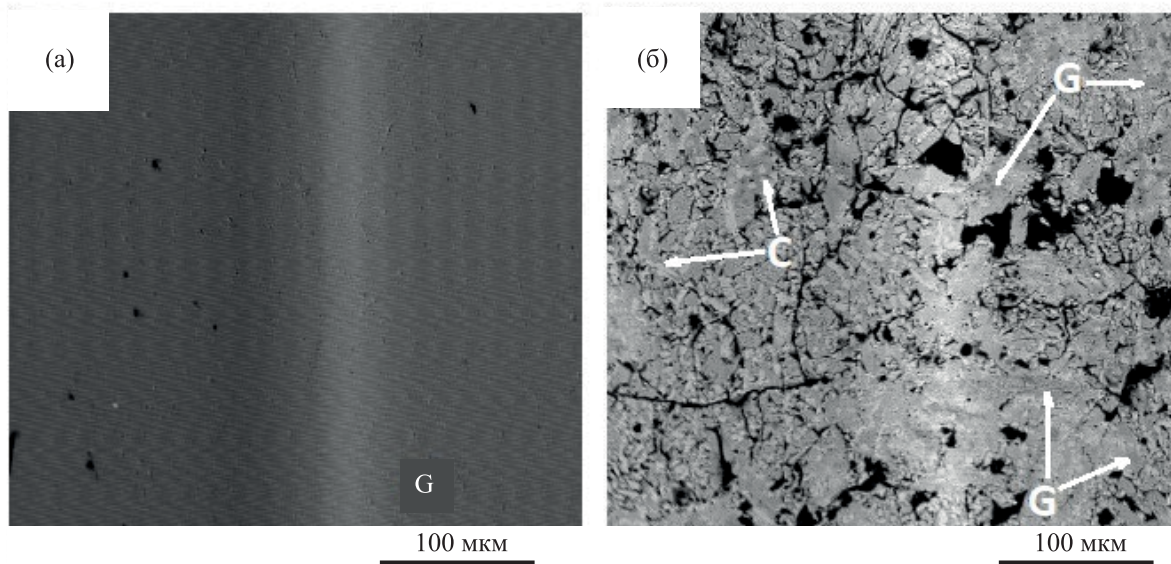


Рис. 2. СЭМ-изображения исследованных НАЖФ стекол: а – образец 2, б – образец 3. G – стеклофаза, С – примесная кристаллическая фаза.

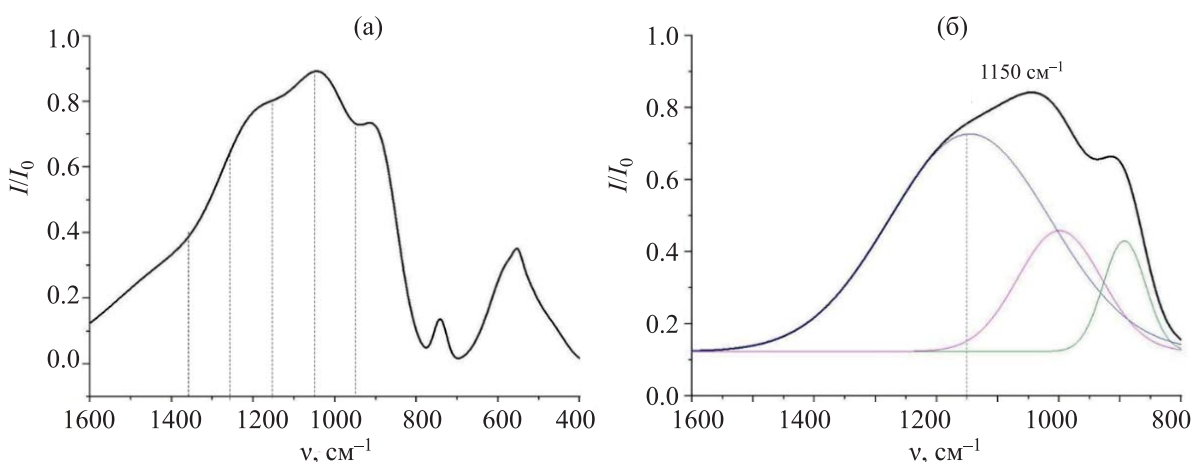


Рис. 3. Общий вид ИК спектра образца 2 НАЖФ стекла (а) и его компьютерное разложение (б).

и 3 соответственно, а в области $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ – колебаниям двойных связей $\text{P}=\text{O}$ [14]. Полосы поглощения в диапазоне $750\text{--}600\text{ см}^{-1}$ обусловлены валентными колебаниями связей $\text{Al}\text{--}\text{O}$ в полиэдрах AlO_n ($750\text{--}700$, $700\text{--}650$ и $650\text{--}600\text{ см}^{-1}$ в полиэдрах AlO_4 , AlO_5 и AlO_6 соответственно) [14]. Для колебаний связей $\text{O}\text{--}\text{Fe}\text{--}\text{O}$ в тетраэдре Fe^{3+}O_4 характерен интервал $550\text{--}650\text{ см}^{-1}$ [15]. Результаты компьютерного разложения ИК спектра образца 2 представлены на рис. 3, б. Спектру свойственны широкие полосы поглощения, что подтверждает аморфное стеклообразное состояние образца 2. Наиболее интенсивная полоса имеет максимум в точке 1150 см^{-1} и относится к валентным симметричным колебаниям тетраэдров фосфора с одним мостиковым ионом кислорода, что соответствует целевой пиррофосфатной структуре стекла.

Таким образом, на основании полученных данных изучения состава и структуры синтезированных НАЖФ стекол показано, что введение в состав стекла оксида рения в количестве до 2.88 мас% (образец 2, табл. 1) не влияет на устойчивость стеклообразующего каркаса.

Степень окисления рения и железа в НАЖФ стекле. Степень окисления компонентов НАЖФ

стекла методом РФЭС определяли на примере однородного аморфного образца 2. В обзорном РФЭС спектре (рис. 4, табл. 2) наблюдаются линии элементов стекла и Оже-спектры углерода (*C KLL*), кислорода (*O KLL*), железа (*Fe LMM*) и натрия (*Na KLL*). Диапазон спектра можно разделить на две части: низкоэнергетическую область спектра валентных электронов от 0 до 50 эВ и область спектра остовных электронов от 50 эВ и выше по энергии связи.

При анализе РФЭС спектра $\text{Fe } 2p$ -электронов (рис. 5, а) установлено, что стекло имеет сложную структуру. Так, в этих спектрах вместо ожидаемого спин-дублета с $\Delta E_{\text{sl}} = 13.2\text{ эВ}$ наблюдается суперпозиция спектров ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} [18]. Предполагается, что ионы $\text{Fe}^{2+}(3d^6)$ находятся в низкоспиновом ($S = 0$) состоянии $\text{Fe}^{2+}(t_{2g}^6 e_g^0)$, а ионы $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ – в высокоспиновом ($S = 5/2$) состоянии $\text{Fe}^{2+}(t_{2g}^3 e_g^2)$. Таким образом, ионный состав железа в образце соответствует 97% Fe^{3+} и 3% Fe^{2+} . Данное соотношение разных степеней окисления железа отличается от их соотношения в базовом составе стекла: $\text{Fe(III)/Fe(II)} = 85/15$ [6]. Это указывает на прохождение окислительно-восстановительной реакции на поверхности стекла, что требует дальнейшего исследования.

Таблица 2. Энергии связи электронов E_b (эВ) и ширины линий Γ^a (эВ) образца 2 НАЖФ стекла в сравнении с литературными данными

Образец	$\text{Re}4f_{7/2}$	$\text{Re}4d_{5/2}$	$\text{Fe}2p_{3/2}$	$\text{O}1s$	$\text{C}1s$
Образец 2	46.4 (1.1), $\Delta E_{\text{sl}} = 2.4$	266.1 (4.5), $\Delta E_{\text{sl}} = 13.5$	712.3 (3.1), 3.7 sat, 109%, $\Delta E_{\text{sl}} = 13.8$	531.2 (1.6), 532.6 (1.6)	285.0 (1.3), 289.1 (1.6)
Re_2O_7 [16]	46.9				
KReO_4 [17]	46.1				
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [16]			711.0		284.8

^a Значения Γ приведены в скобках.

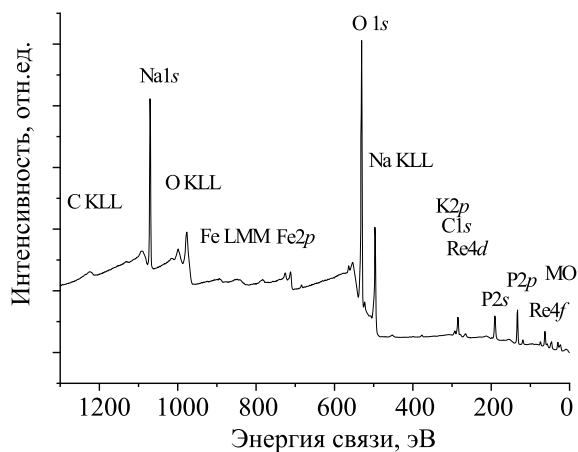
Таблица 3. Скорость выщелачивания компонентов НАЖФ стекла: тест РСТ

Элемент	Скорость выщелачивания, г/(см ² ·сут), из образца	
	1	2
Al	2.6×10^{-6}	1.9×10^{-6}
Fe	1.1×10^{-6}	1.3×10^{-6}
Na	4.8×10^{-6}	4.8×10^{-6}
P	4.2×10^{-6}	5.1×10^{-6}
Re	6.0×10^{-6}	3.8×10^{-6}

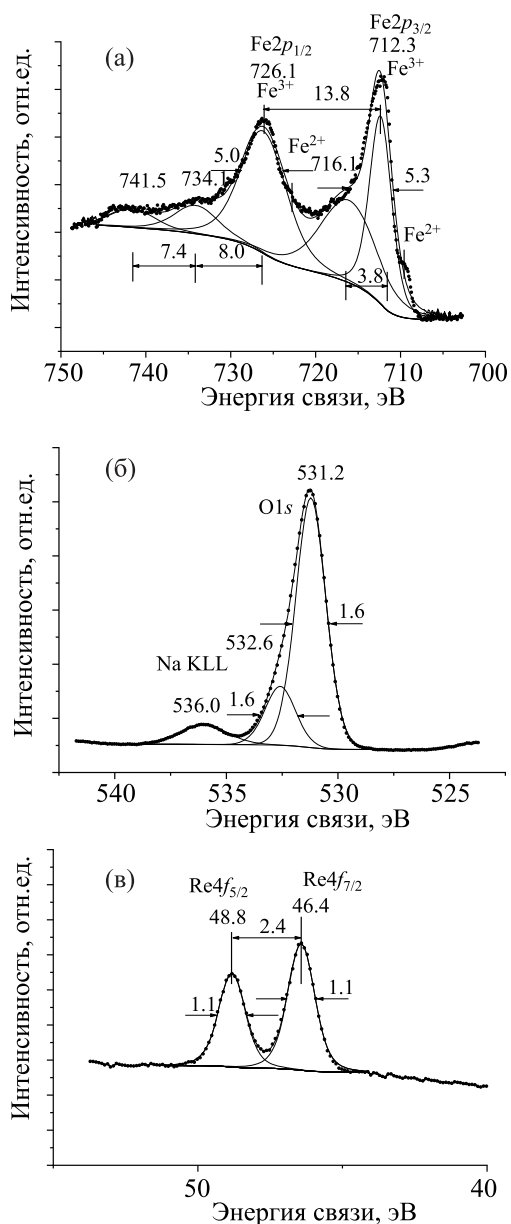
Отмечено, что линия O 1s-электронов изученного образца уширена и асимметрична (рис. 5, б). Величины энергии связи 531.2 эВ относятся к мостиковым, а 532.6 эВ – к мостиковым ионам кислорода, преимущественно связям P–O–P при наличии определенного вклада связей P–O–Al и P–O–Fe. Соотношение площадей пиков мостиковых и немостиковых атомов кислорода составляет 4 к 1, что также подтверждает пирофосфатную структуру стекла.

Для определения степени окисления рения использовались линии Re 4f-электронов (рис. 5, в). В полученном спектре наблюдаются линии дублета, связанного со спин-орбитальным расщеплением с $\Delta E_{sl}(Re\ 4f) = 2.4$ эВ. Установлено, что энергия связи 4f_{7/2}-электронов составляет 46.4 эВ и соответствует энергии связи рения в KReO₄ [17].

Водоустойчивость НАЖФ стекла. Результаты теста РСТ для исследования водоустойчивости образцов 1 и 2 НАЖФ стекла представлены в табл. 3. Из данных табл. 3 видно, что скорость выщелачивания структурообразующих элементов (Na, Al, Fe, P) не зависит от количества иммобилизованного рения и составляет значения в диапазоне $(1-5) \times 10^{-6}$ г/(см²·сут), что соответствует скоро-

**Рис. 4.** Обзорный РФЭС-спектр образца 2 НАЖФ стекла.

сти выщелачивания компонентов из базового состава стекла [3]. Скорость выщелачивания рения из изученных образцов составляет не более 6.0×10^{-6} г/(см²·сут), что сравнимо со скоростью выщелачивания технеция из боросиликатного стекла с 0.1 мас% Tc: $LR_{Tc} > 10^{-6}$ г/(см²·сут) [19, 20]. При этом отмечено, что повышение содержания оксида рения с 0.69 мас% в образце 1 до 2.28 мас% в образце 2 не приводит к росту скорости его выщелачивания, а наоборот, снижает скорость с 6.0×10^{-6} до 3.8×10^{-6} г/(см²·сут).

**Рис. 5.** РФЭС спектры: а – Fe 2p-электронов, б – O 1s-электронов, в – Re 4f-электронов.

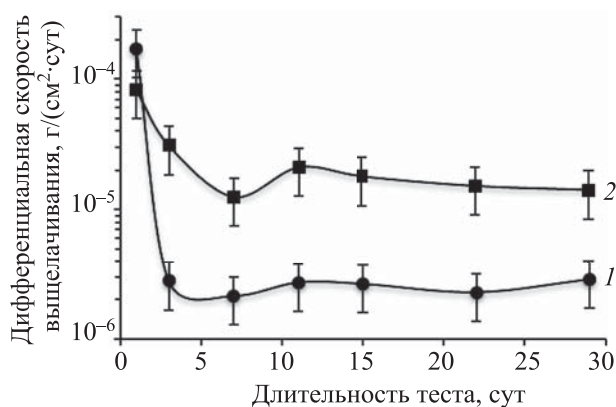


Рис. 6. Кинетические кривые выщелачивания (1) Re и (2) Na из образца 2 НАЖФ стекла при 90°C в соответствии с ГОСТ Р 52126–2003.

Результаты полудинамического теста ГОСТ Р 52126–2003 на примере образца 2 представлены на рис. 6. Из рис. 6 видно, что в первые сутки контакта с водой скорость выщелачивания рения составляет около 1.7×10^{-4} г/(см²·сут), а затем резко снижается на 2 порядка величины. Из литературы известно, что повышенная скорость выщелачивания компонентов стекла в первые дни теста характерна для стеклоподобных компаундов и связана со смывом компонентов с поверхности стекла [21, 22]. При этом более высокая скорость выщелачивания Re в первые сутки контакта с водой в сравнении с Na (рис. 6) может быть связана с растворением примеси перрената натрия, который образовался при изоморфном замещении калия на натрий и имеет большую растворимость в сравнении с перренатом калия. Из рис. 6 также видно, что в течение первой недели теста продолжается снижение скорости выщелачивания Re и Na до значений около 2.1×10^{-6} и 1.2×10^{-5} г/(см²·сут) соответственно, а затем стабилизируется около 2.5×10^{-6} и 1.5×10^{-5} г/(см²·сут) соответственно, что, очевидно, связано с изменением механизма выщелачивания этих металлов. Также следует отметить, что нормативных требований к скорости выщелачивания этих металлов из компаундов для ВАО не существует, но, например, по причине схожести химического поведения натрия и цезия возможно ориентироваться на нормы для ¹³⁷Cs: скорость выщелачивания ¹³⁷Cs из стеклоподобного компаунда при 25°C не должна превышать 1×10^{-5} г/(см²·сут) [23]. Из данных на рис. 6 видно, что скорость вы-

РАДИОХИМИЯ том 62 № 6 2020

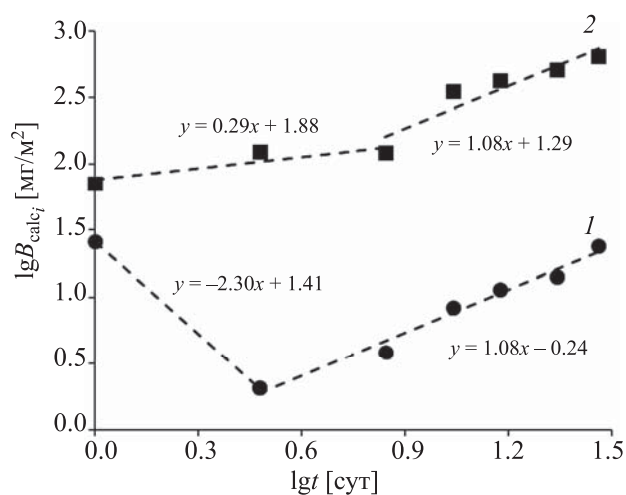


Рис. 7. Логарифмическая зависимость выхода Re и Na из НАЖФ стекла от времени контакта с водой, согласно модели [13].

щелачивания натрия в течение испытаний снижается до значений около этого предела, что указывает на высокую водоустойчивость исследованного НАЖФ стекла даже при повышенной температуре 90°C.

Для выяснения механизма выщелачивания рения и натрия из НАЖФ стекла построена зависимость согласно модели де Гроота и ван дер Слоота (рис. 7). Ранее в работах [24–27] было показано, что значениям коэффициента A в уравнении (2) соответствуют следующие механизмы выщелачивания элементов: <0.35 – вымывание с поверхности компаунда; $0.35–0.65$ – диффузия из внутренних слоев; >0.65 – растворение поверхностного слоя компаунда. Из данных рис. 7 видно, что выщелачивание рения и натрия в первые 3 и 7 сут соответственно происходит за счет их вымывания с поверхности стекол, так как коэффициент A составляет -2.3 и 0.29 соответственно. При продолжении теста механизм выщелачивания рения и натрия изменяется и соответствует начавшемуся растворению поверхностного слоя стекла: коэффициент A составляет 1.08 . При этом следует отметить, что, несмотря на растворение стекла, скорость выщелачивания натрия на 28-е сутки ниже, чем для модельного фосфатного стекла при повышенной температуре [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированы и изучены образцы НАЖФ стекла, содержащие рений как имитатор технеция. Установлено, что полученные стекла имеют амор-

фный стеклообразующий каркас, а доля иммобилизованного рения составляет не менее 52% (до 74%) от его количества, введенного в шихту. Рений и железо в стеклах находятся в степени окисления VII и преимущественно III соответственно. Установлено, что НАЖФ стекло обладает высокой устойчивостью к выщелачиванию при повышенной температуре, соответствующей нормативным требованиям к стеклоподобному компаунду для иммобилизации ВАО. Показано, что при повышенной температуре основным механизмом выщелачивания компонентов стекла является растворение поверхностного слоя стекла.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования проведены в рамках государственного задания ГЕОХИ РАН (0137-2019-0022). В исследованиях использовали оборудование, приобретенное за счет средств Программы развития Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Спицын В.И., Кузина А.Ф.* Технеций. М.: Наука, 1981. 147 с.
2. *Soderquist Ch.Z., Schweiger M.J., Kim D.S., Lukens W.W., McCloy J.S.* // J. Nucl. Mater. 2014. Vol. 449. P. 173.
3. *Стефановский С.В., Стефановская О.И., Винокуров С.Е., Данилов С.С., Мясоедов Б.Ф.* // Радиохимия. 2015. Т. 57, № 4. С. 295.
4. *Danilov S.S., Stefanovsky S.V., Stefanovskaya O.I., Vinokurov S.E., Myasoedov B.F., Teterin Yu.A.* // Radiochemistry. 2018. Vol. 60, N 4. P. 434.
5. *Стефановский С.В., Маслаков К.И., Тетерин Ю.А., Калмыков С.Н., Данилов С.С., Тетерин А.Ю., Иванов К.Е.* // Докл. АН. 2018. Т. 478, № 2. С. 175.
6. *Стефановский С.В., Стефановская О.И., Семенова Д.В., Кадыко М.И., Данилов С.С.* // Стекло и керамика. 2018. № 3. С. 9.
7. *Stefanovsky S.V., Sefanovsky O.I., Myasoedov B.F., Vinokurov S.E., Danilov S.S., Nikonov B.S., Maslakov K.I., Teterin Yu.A.* // J. Non-Cryst. Solids. 2017. Vol. 471. P. 421.
8. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Stefanovsky S.V., Kalmykov S.N., Teterin A.Yu., Ivanov K.E., Danilov S.S.* // J. Non-Cryst. Solids. 2018. Vol. 482. P. 23.
9. *Mysen B.O., Finger L.W., Virgo D., Seifert F.A.* // Am. Mineral. 1982. Vol. 67, N 7–8. P. 686.
10. *Shirley D.A.* // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 5, N 12. P. 4709.
11. ASTM Standard C 1285-94: Standard Test Methods for Determining Chemical Durability of Nuclear Waste Glasses: The Product Consistency Test (PCT). Philadelphia: ASTM, 1994.
12. ГОСТ Р 52126–2003. Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания. М.: Госстандарт России, 2003. Т. 3.
13. *De Groot G.J., Van der Sloot H.A.* // Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes / Eds T.M. Gilliam, C.C. Wiles. Philadelphia: ASTM, 1992. Vol. 2. P. 149.
14. *Лазарев А.Н., Миргородский А.П., Игнатъев И.С.* Колебательные спектры сложных окислов. Л.: Наука, 1975. 296 с.
15. *Плюснина И.И.* Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1977. 175 с.
16. *Naumkin A., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S., Powell C.* NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. US Secretary of Commerce. 2012. URL: <https://srdata.nist.gov/xps/Default.aspx>. (дата обращения: 04.03.2020)
17. *Thorn R. J., Carlson K.D., Crabtree G.W., Wang H.H.* // J. Phys. C: Solid State Phys. 1985. Vol. 18, N 28. P. 5501.
18. *Maslakov K.I., Teterin Yu.A., Stefanovsky S.V., Kalmykov S.N., Teterin A.Yu., Ivanov K.E.* // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 712. P. 36.
19. *Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Омеляненко Б.И.* // Геология рудн. месторождений. 2009. Т. 51, № 4. С. 291.
20. *Pirlet V., Lemmens K., Van Iseghem P.* // Proc. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVIII. Warrendale: MRS, 2004. Vol. 824. P. 385.
21. *Власова, Н.В., Ремизов М.Б., Козлов П.В., Беланова Е.А.* // Вопр. радиац. безопасности. 2017. № 3. С. 32.
22. *Frugier, P. Gin S., Minet Y., Chave T., Bonin B., Gordon N., Lartigue J.-E., Jollivet P., Ayral A., De Windt L., Santarini G.* // J. Nucl. Mater. 2008. Vol. 380. P. 8.
23. НП-019-15: Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии. Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности. Ростехнадзор, 2015.
24. *Al-Abed S. R., Hageman P. L., Jegadeesan G., Madhavan N., Allen D.* // Sci. Total Environ. 2006. Vol. 364. P. 14.
25. *Moon D.H., Dermatas D.* // Eng. Geol. 2006. Vol. 85. P. 67.
26. *Torras J., Buj I., Rovira M., de Pablo J.* // J. Hazard. Mater. 2011. Vol. 186. P. 1954.
27. *Xue Q., Wang P., Li J.-S., Zhang T.-T., Wang S.-Y.* // Chemosphere. 2017. Vol. 166. P. 1.
28. *Мартынов К.В., Константинова Л.И., Захарова Е.В.* // Вопр. радиац. безопасности. 2015. № 4. С. 10.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ТЕХНЕЦИЯ НА НАНОАЛМАЗАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗОТОПОВ $^{99,99m}\text{Tc}$

© 2020 г. А. Г. Казаков^{a,*}, Б. Л. Гаращенко^a, Р. Ю. Яковлев^a,
С. Е. Винокуров^a, Б. Ф. Мясоедов^{a,b}

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

^b Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии РАН, 117997, Москва, ул. Профсоюзная, д. 65, стр. 6

*e-mail: adeptak92@mail.ru

Получена 04.06.2020, после доработки 04.06.2020, принята к публикации 02.07.2020

Наноалмазы (НА) исследованы в качестве потенциальных носителей ^{99m}Tc , широко используемого для диагностики заболеваний в ядерной медицине. Изучена сорбция $^{99}\text{Tc(VII)}$, $^{99m}\text{Tc(VII)}$ и $^{99m}\text{Tc(IV)}$ коммерческими НА, а также их восстановленной, аминированной и окисленной формами. Определены физико-химические параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для сорбции $^{99}\text{Tc(VII)}$ использованными образцами НА. Установлено оптимальное отношение $\text{Sn(II)} : \text{Tc(VII)}$ для количественного восстановления Тс до степени окисления IV. Показано, что исходные (коммерческие) и окисленные НА являются перспективными носителями $^{99m}\text{Tc(IV)}$ для ядерной медицины.

Ключевые слова: технеций-99, технеций-99m, наноалмазы, ядерная медицина, сорбция, изотермы сорбции, спектрофотометрия

DOI: 10.31857/S0033831120060088

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время методы ядерной медицины становятся все более актуальными для диагностики и лечения социально-значимых заболеваний. Одним из основных методов диагностики в ядерной медицине является однофотонная компьютерная эмиссионная томография (ОФЭКТ) с применением ^{99m}Tc [1]. Широкое применение ^{99m}Tc обусловлено оптимальным периодом его полураспада ($T_{1/2} = 6$ ч) и малым периодом полувыведения из организма (не более 1 сут) [2], а также широкой доступностью генераторов $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$. Изотоп ^{99}Mo с высокой вероятностью образуется при делении урана в ядерных реакторах; при этом его $T_{1/2}$ составляет 60 ч, что позволяет доставлять генераторы в научные и медицинские учреждения, в том числе на значительные расстояния. Из генераторов ^{99m}Tc выделяют в виде пертехнетат-ионов, которые в водных растворах существуют в широком диапазоне pH [2]. Для диагностики возможно использовать ^{99m}Tc как непосредственно в

форме пертехнетат-ионов, так и в форме катионов $^{99m}\text{Tc(I,III,IV,V)}$, которые при хелатировании образуют более устойчивые в биологических средах комплексные соединения в отличие от $^{99m}\text{Tc(VII)}$ [3].

Ранее была изучена сорбция пертехнетат-ионов различными углеродными наноматериалами (УНМ), в том числе активированными углями [4–6], мезопористым углеродом [7] и оксидом графена [8], для целей радиэкологического мониторинга объектов окружающей среды. В настоящее время УНМ также рассматриваются в качестве носителей изотопов медицинского назначения [9–20]. Наноалмазы (НА) являются перспективными носителями для ^{99m}Tc благодаря своим структурным и физико-химическим свойствам, прежде всего их высокой химической и радиационной устойчивости, биосовместимости, высокоразвитой поверхности и наличию на ней функциональных групп, состав которых возможно целенаправленно варьировать для изменения физико-химических свойств материала [21]. Кроме того, ранее показано, что

Таблица 1. Основные физико-химические свойства использованных образцов НА

Характеристики	НА	НА–Н	НА–NH ₂	НА–COOH
Размер агрегатов частиц в гидрозолях, нм	100	50	80	95
Элементный состав поверхности (по данным РФЭС), %	C 91.3, O 7.7, N 1.0	C 93.3, O 5.5, N 1.2	C 91.0, O 6.9, N 2.1	C 88.7, O 9.9, N 1.4
Количество групп –COOH или –NH ₂ групп (по данным титрования), мкмоль/г	330 (–COOH)	20 (–COOH)	120 (–NH ₂)	990 (–COOH)

НА характеризуются быстрой кинетикой сорбции, высокой сорбционной способностью и эффективностью в широком диапазоне pH [22]. В отдельных исследованиях подтверждено, что НА преимущественно накапливаются в пораженных опухолями органах и тканях [23, 24]. В настоящее время НА – доступный коммерческий продукт, прежде всего НА детонационного синтеза, получаемые при утилизации взрывчатых веществ. НА применяются для различных целей, в том числе адресной доставки лекарственных веществ [25–27], однако сведения о применении НА и их производных для целей ядерной медицины крайне ограничены. Так, в работе [9] показано, что НА с аминокруппами можно использовать в качестве носителей ¹⁸F, причем такой препарат может изменять свое биораспределение при добавлении поверхностно-активных веществ и изменении заряда поверхности наночастиц. Нами в работе [10] установлено, что образцы НА, модифицированные производными аминокислот или ЭДТА, эффективно сорбируют ²¹¹Pb.

Основной целью настоящей работы являлось определение оптимальных условий сорбции форм ^{99,99m}Tc(VII) и ^{99m}Tc(IV) коммерческими и модифицированными НА в зависимости от различных факторов, а также устойчивости в модельных биологических средах для поиска оптимального носителя ^{99m}Tc для ядерной медицины.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

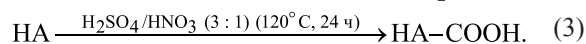
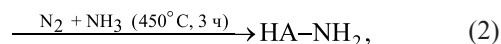
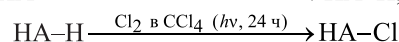
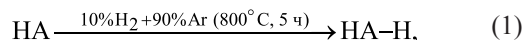
Все использованные в работе химические реагенты имели чистоту не ниже «х.ч.».

Использованные изотопы Tc. В исследованиях использовали изотопы ⁹⁹Tc ($T_{1/2} = 2.1 \times 10^5$ лет, 100% β^-) и ^{99m}Tc ($T_{1/2} = 6$ ч, 100% γ). Весовые количества ⁹⁹Tc применяли для построения изотерм сорбции Tc(VII) образцами НА, а также для оптимизации условий восстановления Tc(VII) до катионной формы Tc(IV) при добавлении в раствор Sn(II).

Содержание ⁹⁹Tc в растворах определяли спектрофотометрически (Varian Cary 100 Scan, Австралия) по линиям 245 и 290 нм [28], а также методом жидкостной сцинтилляционной спектрометрии (СКС-07П-Б11, GreenStar, Россия). ^{99m}Tc выделяли из генератора ⁹⁹Mo/^{99m}Tc, производитель – НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Обнинск, Россия). Содержание ^{99m}Tc в растворах определяли методом γ -спектрометрии при использовании спектрометра с детектором из высокочистого германия GR 1020 (Canberra, США).

Использованные образцы НА и их физико-химические свойства. В исследованиях использовали коммерческие образцы детонационных НА марки УДА-ТАН (ФГУП СКТБ «Технолог», Россия), которые предварительно очищали от производственных примесей путем кипячения в 12 М HCl в течение 2 ч при соотношении 1 г НА/40 мл HCl; при этом порошок НА образует суспензию, которую центрифугировали 5 мин при 6500 g, а затем получали порошок очищенных НА в результате упаривания полученного центрифугата на ротационном испарителе при 60°C.

Модифицированные образцы НА – гидрированные (НА–Н), аминированные (НА–NH₂) и окисленные НА (НА–COOH) – получали в результате модифицирования очищенных НА по реакциям (1)–(3) соответственно.



Физико-химические свойства использованных в настоящей работе коммерческих и модифицированных НА были определены нами ранее в работе [29]. В табл. 1 представлены основные характеристики НА, представляющих собой кристаллические частицы сферической формы с размером

от 3 до 10 нм, окруженные некристаллической оболочкой со структурой нарушенной алмазной решетки в sp^3 -гибридизации. Было установлено, что в водных суспензиях НА образуют агрегаты частиц размером около 100 нм. Из данных табл. 1 видно, что НА, модифицированные различными группами, отличаются по составу поверхности от исходных, что может влиять на степень сорбции различных форм Тс. Модификация НА приводит также к уменьшению размера агрегатов их частиц в водных суспензиях, например, в 2 раза в случае НА–Н (до 50 нм).

Условия сорбции и десорбции Тс(VII) и Тс(IV). Сорбцию $^{99,99m}\text{Tc(VII)}$ и $^{99m}\text{Tc(IV)}$ проводили из водных растворов с pH 6 или из фосфатно-солевого буфера (ФБ) с pH 7.3 вышеописанными образцами НА при соотношении m/V не более 1 мг/мл. В полипропиленовые пробирки с крышкой Eppendorf вносили раствор изучаемой среды, к которому добавляли аликвоты суспензии НА и раствора Тс (общий объем полученного раствора составлял в каждом случае 1 мл), затем проводили перемешивание на шейкере (TS-100, Biosan, Латвия) при скорости 1100 об/мин в течение выбранного в экспериментах времени. Исследования выполняли при 25 или 37°C, температуру при этом контролировали термодатчиком шейкера. Фазы разделяли центрифугированием в течение 15 мин при 15000 g (CM-50, Eppendorf, США) и в полученном растворе определяли содержание Тс методами, указанными выше.

Полученные данные о сорбции с использованием изотопа ^{99}Tc применяли для построения изотерм сорбции Тс(VII) и определения их параметров по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха.

Для исследования сорбции $^{99m}\text{Tc(IV)}$ получаемый из генератора $^{99m}\text{Tc(VII)}$ предварительно восстанавливали при использовании Sn(II) [30]. Для этого навеску SnCl_2 растворяли в 0.02 М растворе HCl, из которого предварительно удаляли кислород путем пропускания через него аргона, а затем аликвоту полученного раствора вносили в раствор Тс(VII). Условия количественного восстановления Тс(VII) оловом при различных отношениях Sn : Тс предварительно определяли при использовании раствора, содержащего весовое количество ^{99}Tc . Для приготовления этого раствора навеску $^{99}\text{TcO}_2$ (8.7 мг) растворяли в растворе, содержащем стехиометрическое количество NaOH (330 мкл 0.2 М раствора) и двукратный избыток H_2O_2 для получе-

ния пертехнетата натрия; концентрация $^{99}\text{Tc(VII)}$ в полученном растворе составляла 2×10^{-3} М. Затем в суспензию НА вносили аликвоты приготовленного раствора Тс(VII) и раствора SnCl_2 с различной концентрацией металла так, чтобы объем раствора с pH 6 составлял 2 мл. Фазы разделяли центрифугированием в течение 15 мин при 15000 g. Соотношение Sn : Тс, необходимое для количественного восстановления технеция в полученном растворе, определяли спектрофотометрически по отсутствию характерных пиков Тс(VII) при 245 и 290 нм.

Изучение десорбции $^{99m}\text{Tc(VII)}$ и $^{99m}\text{Tc(IV)}$ с различных образцов НА проводили с использованием физиологического раствора (0.9% NaCl), а также растворов ФБ и ФБ, содержащего 40 г/л бычьего сывороточного альбумина (БСА). Для этого образцы НА с сорбированным $^{99m}\text{Tc(VII)}$ или $^{99m}\text{Tc(IV)}$ приводили в контакт с указанными растворами при перемешивании.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами изучена сорбция $^{99,99m}\text{Tc(VII)}$ и $^{99m}\text{Tc(IV)}$ образцами НА, НА–Н, НА– NH_2 и НА–COOH, а также исследована устойчивость полученных конъюгатов $^{99m}\text{Tc(VII)}$ и $^{99m}\text{Tc(IV)}$ с использованными образцами НА в модельных биологических средах.

Исследование сорбционного поведения $^{99}\text{Tc(VII)}$ и $^{99m}\text{Tc(VII)}$. Изучена сорбция $^{99m}\text{Tc(VII)}$ из водного раствора с pH 6 различными образцами НА при 25°C и соотношении $m/V = 100$ мкг/мл. Установлено, что равновесное распределение $^{99m}\text{Tc(VII)}$ в случае НА, НА–Н и НА– NH_2 достигается практически за 5 мин, и при этом НА–Н сорбирует до 65–70% Тс, а НА и НА– NH_2 – около 50 % (рис. 1), тогда как на НА–COOH сорбция $^{99m}\text{Tc(VII)}$ не обнаружена даже в течение 60 мин. Для образца НА–Н увеличение сорбции $^{99m}\text{Tc(VII)}$ в сравнении с исходным НА может быть связано с увеличением ζ -потенциала поверхности этого сорбента, что способствует более прочному удерживанию пертехнетат-ионов. Что касается образцов НА– NH_2 , то известно, что первичная аминогруппа способна протонироваться и давать положительный заряд поверхности, за счет которого возможна сорбция пертехнетат-ионов при pH 1–9 [31], однако нами не наблюдалось преимущество в сорбционной способности НА– NH_2 по сравнению с исходным НА.

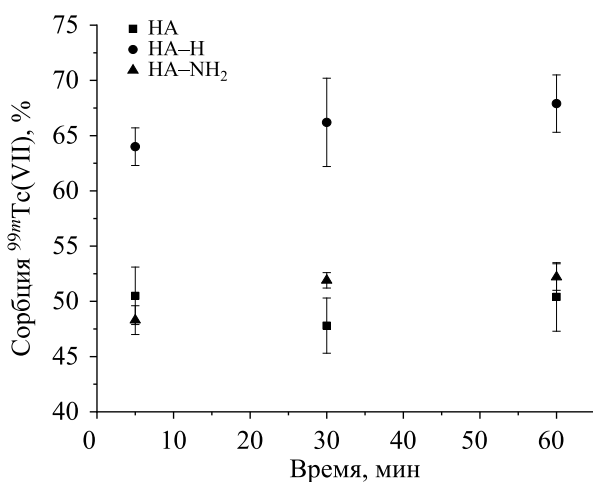


Рис. 1. Сорбция ^{99m}Tc(VII) различными НА из водной среды с рН 6 при 25°C при соотношении m/V 100 мкг/мл.

Известно, что степень сорбции элементов зависит от отношения массы сорбента к объему раствора. Зависимость сорбции ^{99m}Tc(VII) из водных растворов с рН 6 при 25°C от соотношения m/V исследовали на примере образцов НА, НА–Н, НА–NH₂, полученные данные приведены на рис. 2. Из данных рис. 2 видно, что для всех образцов НА величина сорбции при соотношении m/V 50 и 100 мкг/мл в условиях равновесия отличается незначительно. В то же время при увеличении m/V до 500 мкг/мл наблюдается рост сорбции до значений около 70% для НА и НА–NH₂ и 82 % для НА–Н.

Изучение механизма сорбции ⁹⁹Tc(VII) проводили при использовании образцов НА, НА–Н и НА–NH₂. Экспериментальные данные по изотермам сорбции ⁹⁹Tc(VII) на исследуемых образцах представлены на рис. 3, а; при этом для математического описания статического равновесия, устанавливающегося в процессе сорбции, приме-

Таблица 2. Параметры изотерм сорбции ⁹⁹Tc(VII) исходными и модифицированными НА по моделям Фрейндлиха и Ленгмюра

Параметр	НА	НА–Н	НА–NH ₂
Изотермы Фрейндлиха			
K_f , мг ¹⁻ⁿ ·л ⁿ /г	5.0	5.2	4.1
n	1.37	1.7	1.4
R^2	0.992	0.928	0.951
Изотермы Ленгмюра			
q_{max} , мг/г	8.3	5.3	5.5
b , л/мг	1.24	4.2	1.9
R^2	0.991	0.995	0.992

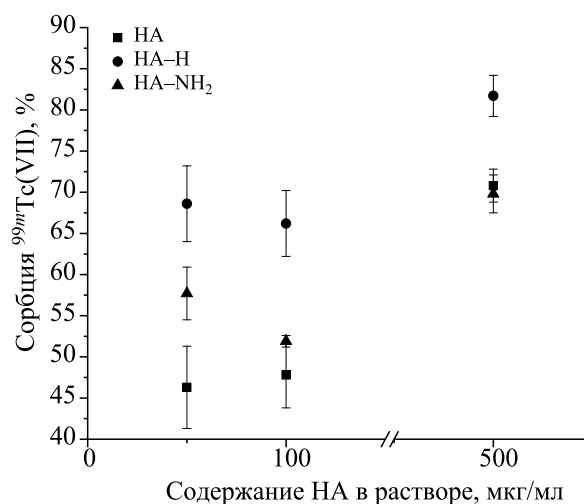


Рис. 2. Зависимость сорбции ^{99m}Tc(VII) из водных растворов с рН 6 при 25°C от соотношения m/V .

нены модели Фрейндлиха (рис. 3, б) и Ленгмюра (рис. 3, в). Параметры изотерм вычисляли по формулам (4) и (5) соответственно

$$\lg q_e = \lg K_f + \frac{1}{n} \lg C_e, \quad (4)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{1}{q_{max}} C_e, \quad (5)$$

где q_e – равновесная концентрация ⁹⁹Tc в твердой фазе (мг/г); C_e – равновесная концентрация ⁹⁹Tc в жидкой фазе (мг/л); q_{max} – максимальная адсорбционная емкость (мг/г); b – константа, связанная с аффинностью адсорбционных центров и энергией адсорбции (л/мг); K_f (мг¹⁻ⁿ·лⁿ/г) и n – константы, связанные с интенсивностью адсорбции и адсорбционной емкостью соответственно.

Рассчитанные константы, относящиеся к адсорбционной емкости и коэффициентам адсорбционного равновесия, а также коэффициенты корреляции приведены в табл. 2. Из рис. 3, б, в видно, что изотерма сорбции ⁹⁹Tc(VII) исходными НА, имеющими на поверхности полифункциональный слой химических групп, хорошо описывается обеими рассмотренными моделями сорбции, что может говорить о незначительном влиянии различия энергии связи адсорбционных центров, а изотерма сорбции образцами НА–Н и НА–NH₂ – моделью Ленгмюра, что обусловлено унификацией функциональных групп на При изучении устойчивости приготовленных конъюгатов ^{99m}Tc(VII) с образцами НА, НА–Н и НА–NH₂ в среде 0.9% NaCl при 25°C установлено, что в данной среде происходит количественная десорбция ^{99m}Tc(VII) со всех об-

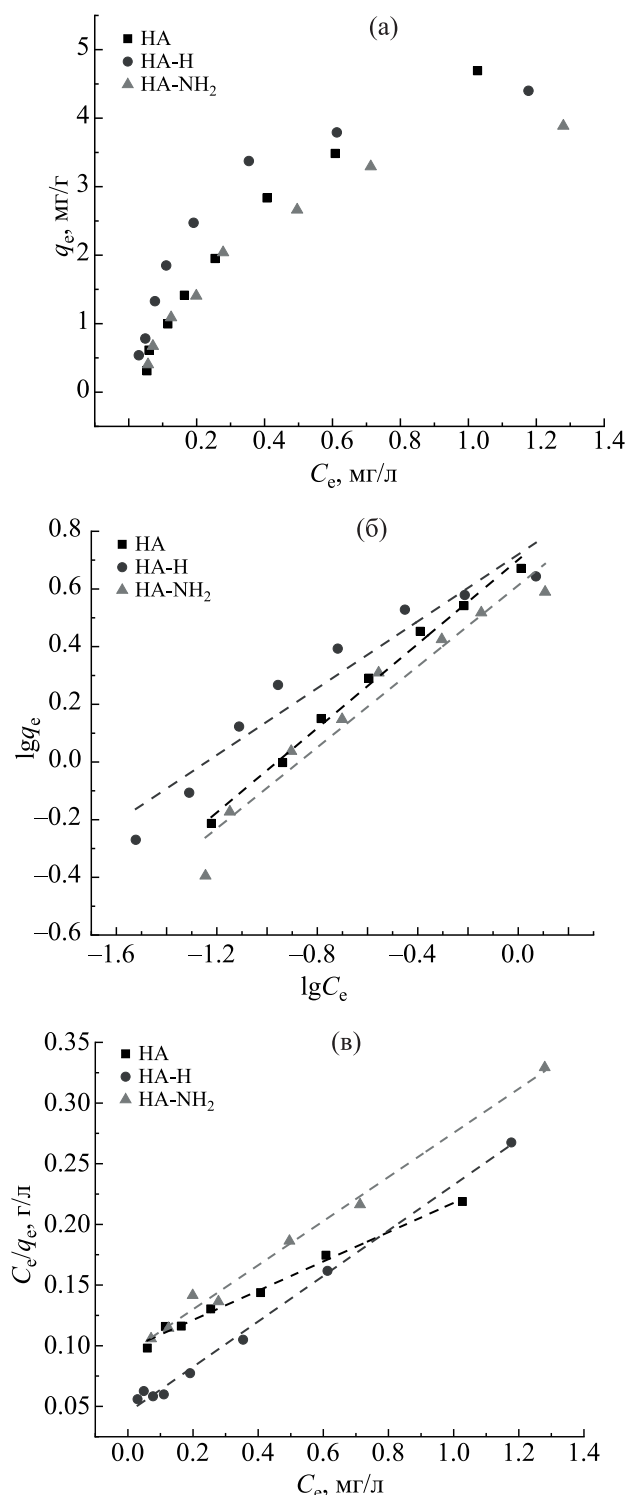


Рис. 3. Изотермы сорбции $^{99m}\text{Tc(VII)}$ исходными и модифицированными НА (а) и их представление согласно моделям Фрейндлиха (б) и Ленгмюра (в).

разцов за 30 мин. Эти результаты свидетельствует о слабых электростатических взаимодействиях между поверхностью исследованных НА и пер-

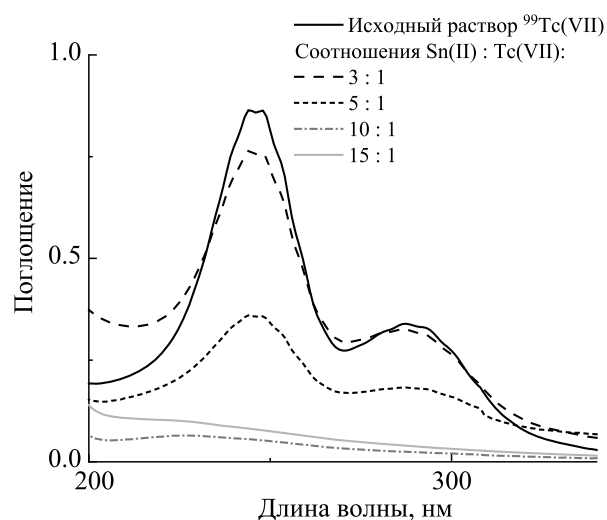


Рис. 4. Спектры поглощения растворов $^{99m}\text{Tc(VII)}$ в зависимости от соотношения исходных концентраций Sn(II) : Tc(VII). Исходная концентрация $^{99m}\text{Tc(VII)} \times 10^{-3}$ М.

технетат-ионами. К тому же, видимо, десорбция $^{99m}\text{Tc(VII)}$ может быть обусловлена снижением положительного ζ -потенциала поверхности НА в среде физиологического раствора, как было ранее продемонстрировано в работе [32]. Вероятно, устойчивость синтезированных конъюгатов технеция с НА в биологических средах может быть повышена путем введения дополнительных комплексообразующих веществ, связывающих пертехнетат-ионы с НА, или проведением дополнительного модифицирования поверхности НА для обеспечения ее высокого положительного заряда в солевых средах.

Исследование сорбционного поведения $^{99m}\text{Tc(IV)}$. Форму $^{99m}\text{Tc(IV)}$ получали из элюата генератора $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ путем восстановления $^{99m}\text{Tc(VII)}$ двухвалентным оловом. Предварительно были определены оптимальные условия получения Tc(IV); эти исследования проводили с использованием долгоживущего изотопа ^{99}Tc . Полноту восстановления Tc(VII) до Tc(IV) определяли спектрофотометрически по изменению интенсивности светопоглощения при длинах волн семивалентного технеция при различных отношениях содержания Sn(II) и Tc(VII). Спектрофотометрические данные по изменению светопоглощения раствора Tc(VII) приведены на рис. 4. Как видно из полученных данных, практически полное исчезновение поглощения Tc(VII) при длинах волн 245 и 290 нм свидетельствует о его количественном восстановлении до состояния Tc(IV), которое достигается при соотношении концентраций Sn(II) :

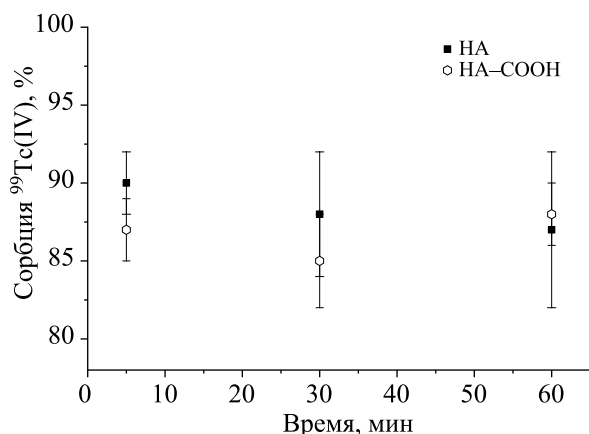


Рис. 5. Сорбция $^{99m}\text{Tc(IV)}$ образцами НА и НА-СООН в фосфатно-солевом буфере при 25°C и m/V 100 мкг/мл.

Tc(VII) не менее 10 : 1. Таким образом, в последующих экспериментах по изучению сорбционного поведения $^{99m}\text{Tc(IV)}$ использовали данное соотношение.

Исследована сорбция $^{99m}\text{Tc(IV)}$ из раствора ФБ с рН 7.3 при соотношении m/V 100 мкг/мл и 25°C образцами НА и НА-СООН (рис. 5), содержащими максимальное количество карбоксильных групп среди изученных образцов НА (по данным табл. 1). При этом было также установлено, что в отсутствие НА при добавлении ^{99m}Tc наличие олова в растворе не изменяет распределение ^{99m}Tc при центрифугировании. Из приведенных на рис. 5 данных видно, что НА и НА-СООН сорбируют около 90% $^{99m}\text{Tc(IV)}$, а равновесное распределение Tc достигается за 5 мин. Это предположительно связано с тем, что катионы $^{99m}\text{Tc(IV)}$ в растворе прочно связываются с карбоксильными группами по механизму хемосорбции.

Данные о влиянии отношения m/V на эффективность сорбции $^{99m}\text{Tc(IV)}$ образцами НА и НА-СООН приведены на рис. 6. Показано, что при увеличении соотношения m/V от 10 до 100 мкг/мл для обоих изученных образцов наблюдается незначительный рост сорбции (в пределах 10%), и в случае 100 мкг/мл сорбция $^{99m}\text{Tc(IV)}$ составляет около 90%.

При изучении десорбции $^{99m}\text{Tc(IV)}$ с образцов НА и НА-СООН раствором БСА в ФБ установлено, что степень десорбции $^{99m}\text{Tc(IV)}$ для обоих образцов не превышает 5% за 24 ч при 37°C . Таким образом, при изучении десорбции в модельном растворе среды крови человека показано, что при введении в организм конъюгаты $^{99m}\text{Tc(IV)}@\text{НА}$ и

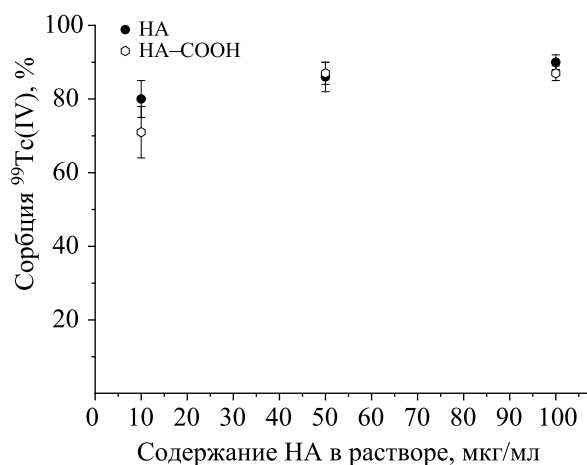


Рис. 6. Сорбция $^{99m}\text{Tc(IV)}$ в фосфатно-солевом буфере при 25°C при различных отношениях m/V .

$^{99m}\text{Tc(IV)}@\text{НА-СООН}$ предположительно будут устойчивы и могут быть использованы для адресной доставки ^{99m}Tc .

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующее заключение: наибольшая сорбция $^{99m}\text{Tc(VII)}$ наблюдается на НА, НА-Н и НА- NH_2 , однако при контакте изученных образцов с 0.9%-ным раствором NaCl наблюдается количественная десорбция $^{99m}\text{Tc(VII)}$. В то же время $^{99m}\text{Tc(IV)}$ сорбируется образцами НА и НА-СООН на 90%, и при этом полученные конъюгаты устойчивы в среде БСА в ФБ в течение 24 ч. В этой связи более перспективно для адресной доставки ^{99m}Tc использовать $^{99m}\text{Tc(IV)}$, который можно получать в элюате генератора $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ путем восстановления $^{99m}\text{Tc(VII)}$ до $^{99m}\text{Tc(IV)}$ двухвалентным оловом. Для определения оптимальных условий применения изученных конъюгатов Tc(IV) с НА в составе радиофармпрепаратов необходимо дальнейшее исследование устойчивости таких конъюгатов *in vivo*.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят НИФХИ им. Л.Я. Карпова (Россия) за предоставленную возможность использовать генератор $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-13-00413).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. World Nuclear Association. Radioisotopes in Medicine [Electronic resource]. 15.05.2020. URL: <http://www.world-nuclear.org/>.
2. Schwochau K. Technetium: Chemistry and Radiopharmaceutical Applications. Wiley, 2000. 458 p.
3. Blower P.J. // Dalton Trans. 2015. Vol. 44, N 11. P. 4819.
4. Daňo M., Víglašová E., Galamboš M., Rajec P., Novák I. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Vol. 314, N 3. P. 2219.
5. Wang Y., Gao H., Yeredla R., Xu H., Abrecht M. // J. Colloid Interface Sci. 2007. Vol. 305, N 2. P. 209.
6. Rajec P., Galamboš M., Daňo M., Roszkopfová O., Čaplovičová M., Hudec P., Horňáček M., Novák I., Berek D., Čaplovič L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2015. Vol. 303, N 1. P. 277.
7. Petrović Đ., Đukić A., Kumrić K., Babić B., Momčilović M., Ivanović N., Matović L. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. Vol. 302, N 1. P. 217.
8. Romanchuk A.Y., Slesarev A.S., Kalmykov S.N., Kossynkin D.V., Tour J.M. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15, N 7. P. 2321.
9. Rojas S., Gispert J.D., Martín R., Abad S., Menchón C., Pareto D., Víctor V.M., Álvaro M., García H., Herance J.R. // ACS Nano. 2011. Vol. 5, N 7. P. 5552.
10. Garashchenko B.L., Dogadkin N.N., Borisova N.E., Yakovlev R.Y. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. Vol. 318, N 3. P. 2415.
11. Jeon J. // Int. J. Mol. Sci. 2019. Vol. 20, N 9. Article 2323.
12. Kamkaew A., Ehlerding E.B., Cai W. // Radiopharm. Chem. 2019. P. 187.
13. Qi W., Li Z., Bi J., Wang J., Wang J., Sun T., Guo Y., Wu W. // Nanoscale Res. Lett. 2012. Vol. 7. P. 1.
14. Peltek O.O., Muslimov A.R., Zyuzin M. V., Timin A.S. // J. Nanobiotechnology. BioMed Central. 2019. Vol. 17, N 1. P. 1–34.
15. Chen L., Zhong X., Yi X., Huang M., Ning P., Liu T., Ge C., Chai Z., Liu Z., Yang K. // Biomaterials. 2015. Vol. 66. P. 21.
16. Zhang S., Yang K., Feng L., Liu Z. // Carbon. 2011. Vol. 49, N 12. P. 4040.
17. Vardharajula S., Ali S.Z., Tiwari P.M., Eroğlu E., Vig K., Dennis V.A., Singh S.R. // Int. J. Nanomedicine. 2012. Vol. 7. P. 5361.
18. Hartman K.B., Hamlin D.K., Wilbur D.S., Wilson L.J. // Small. 2007. Vol. 3, N 9. P. 1496.
19. Rosenblat T.L., McDevitt M.R., Mulford D.A., Pandit-Taskar N., Divgi C.R., Panageas K.S., Heaney M.L., Chanel S., Morgenstern A., Sgouros G. // Clin. Cancer Res. 2010. Vol. 16, N 21. P. 5303.
20. Hong S.Y., Tobias G., Al-Jamal K.T., Ballesteros B., Ali-Boucetta H., Lozano-Perez S., Nellist P.D., Sim R.B., Finucane C., Mather S.J. // Nat. Mater. 2010. Vol. 9, N 6. P. 485n.
21. Schrand A.M., Hens S.A.C., Shenderova O.A. // Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. 2009. Vol. 34, N 1–2. P. 18.
22. Yang K., Zhu L., Xing B. // Environ. Sci. Technol. 2006. Vol. 40, N 6. P. 1855.
23. Chow E.K., Zhang X.Q., Chen M., Lam R., Robinson E., Huang H., Schaffer D., Osawa E., Goga A., Ho D. // Sci. Transl. Med. 2011. Vol. 3, N 73. Article 73ra21.
24. Li Y., Tong Y., Cao R., Tian Z., Yang B., Yang P. // Int. J. Nanomedicine. 2014. Vol. 9, N 1. P. 1065.
25. Shenderova O.A., McGuire G.E. // Biointerphases. 2015. Vol. 10, N 3. P. 030802.
26. Edgington R., Spillane K.M., Papageorgiou G., Wray W., Ishiwata H., Labarca M., Leal-Ortiz S., Reid G., Webb M., Foord J. // Sci. Rep. 2018. Vol. 8, N 1. P. 728.
27. Chauhan S., Jain N., Nagaich U. // J. Pharm. Anal. 2020. Vol. 10, N 1. P. 1.
28. Paquette J., Lawrence W.E. // Can. J. Chem. 1985. Vol. 63, N 9. P. 2369.
29. Kazakov A.G., Garashchenko B.L., Yakovlev R.Y., Vinokurov S.E., Kalmykov S.N., Myasoedov B.F. // Diam. Relat. Mater. 2020. Vol. 104. P. 107752.
30. Motaleb M.A. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2007. Vol. 272, N 1. P. 95.
31. Hercigonja R. V., Maksin D.D., Nastasović A.B., Trifunović S.S., Glodić P.B., Onjia A.E. // J. Appl. Polym. Sci. 2012. Vol. 123, N 2. P. 1273.
32. Petrova N., Zhukov A., Gareeva F., Koscheev A., Petrov I., Shenderova O. // Diam. Relat. Mater. 2012. Vol. 30. P. 62.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ОБЛУЧЕННОГО ГРАФИТА, ВЛИЯЮЩИХ НА МЕХАНИЗМЫ ВЫХОДА ДОЛГОЖИВУЩИХ РАДИОНУКЛИДОВ ПРИ КОНТАКТЕ С ЖИДКИМИ СРЕДАМИ

© 2020 г. А. О. Павлюк^a, С. Г. Котляревский^a, Р. И. Кан^a, А. Г. Волкова^b, Д. А. Золотов^c, А. В. Пахневич^{d,e}, Е. В. Захарова^b, А. А. Ширяев^{b,*}

^a Опытнo-демонстрационный центр вывода из эксплуатации уран-графитовых реакторов, 636000, Северск Томской обл., Автодорога 13, зд. 179А

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

^c Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 119333, Москва, Ленинский пр., д. 59

^d Палеонтологический институт им. А.А. Борисьяка РАН, 117997, Москва, ул. Профсоюзная, д. 123

^e Лаборатория нейтронной физики им. И. М. Франка Объединенного института ядерных исследований, 141980, Дубна Московской обл., ул. Жолио-Кюри, д. 6
*e-mail: a_shiryayev@mail.ru; shiryayev@phycs.ac.ru

Получена 05.11.2019, после доработки 21.12.2019, принята к публикации 28.12.2019

Проанализированы особенности пористой структуры облученного и необлученного реакторного графита отечественных марок. Определены параметры пористости, влияющие на процесс выщелачивания радионуклидов из графитовых РАО: доля открытой пористости, функция распределения пор по радиусу проходного сечения, площадь поверхности открытых пор. Оценен объем открытых пор в облученном графите, доступных для насыщения выщелачивающими водными средами. С учетом влияния пористости предложена модель процесса выщелачивания радионуклидов из облученного графита. Определены параметры, численно характеризующие графитовые РАО по стойкости к выщелачиванию и не зависящие от геометрических форм отдельных фрагментов (образцов).

Ключевые слова: облученный графит, пористая структура, распределение пор, открытая пористость, выщелачивание радионуклидов

DOI: 10.31857/S003383112006009X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире насчитывается более 100 энергетических и промышленных уран-графитовых реакторов (УГР), преимущественно расположенных на территориях Российской Федерации, Франции, Великобритании, США. Большинство реакторов данного типа остановлено. Остающиеся в эксплуатации энергоблоки с УГР планируется остановить в ближайшие 20 лет. Общая масса облученного графита (блоки, втулки, кольца, крошка и др.), накопившегося в РФ в результате работы

промышленных (ПУГР) и энергетических УГР, составляет около 60 тыс. тонн. В настоящее время активно обсуждаются вопросы его захоронения [1]. Проблема обращения с облученным графитом остается актуальной не только в России, так как принятые нормативные показатели не позволяют отправлять графит в существующие приповерхностные пункты захоронения радиоактивных отходов (РАО) без предварительной дезактивации для снижения содержания долгоживущих радионуклидов (критерии приемлемости действуют

не во всех странах) [2]. В рамках международного проекта GRAPA, организованного МАГАТЭ, с участием специалистов из РФ продолжается анализ свойств графита и технологий обращения с ним с целью разработки практических рекомендаций по решению проблемы [3]. Значительный объем работ по оценке свойств графита, особенно в части исследования процессов выщелачивания из зарубежного графита, был выполнен в рамках Европейского проекта CAST, основные результаты которого опубликованы в специальном выпуске журнала Radiocarbon [4].

Степень потенциальной опасности основной массы графитовых РАО (~95%) определяется наличием преимущественно долгоживущих радионуклидов ^{14}C и ^{36}Cl . Часть графита (~5%) содержит значительное количество изотопов «топливного» происхождения (актиниды и продукты деления), которые определяют потенциальную опасность этой доли графитовых РАО. Изотоп ^{14}C (период полураспада 5.37×10^3 лет) является доминирующим по удельной активности радионуклидом. Его удельная активность в графите российских УГР составляет 10^4 – 2.5×10^6 Бк/г. Для ^{36}Cl (период полураспада 3.1×10^5 лет) значение удельной активности изменяется в диапазоне 10^1 – 2×10^3 Бк/г.

Одной из отличительных особенностей облученного графита как типа радиоактивных отходов (РАО) является его развитая пористая структура, отсутствующая в других типах РАО (остеклованных, керамических и др.). Пористость графита существенно влияет как на пространственное распределение радионуклидов в процессе эксплуатации реактора, так и на выход радионуклидов из графита при контакте с внешними средами на различных этапах обращения с ним, включая хранение, захоронение или переработку.

Результаты исследований накопления и распределения радионуклидов в облученном графите показывают, что за время эксплуатации реактора в графите формируется сложная картина загрязнения радионуклидами [5]. На ее формирование оказывают влияние как эксплуатационные факторы, так и структурные особенности самого графита, в частности характеристики пористой структуры (объем открытой пористости, совокупность сообщающихся между собой каналов пор, распределение пор по радиусам максимального проходного сечения и др.). Следует отметить, что развитая пористая структура графитовых РАО может суще-

ственно повлиять на характер выхода радионуклидов из облученного графита на различных этапах обращения с ним, включая хранение [6], захоронение, жидкостную и/или термическую дезактивацию [7–9].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Особенности формирования объемного содержания основных долгоживущих радионуклидов в графите в условиях эксплуатации в УГР. Графитовые кладки отечественных УГР эксплуатируются (эксплуатировались) либо в атмосфере газообразного азота (ПУГР, АМБ, АМ), либо в азотно-гелиевой атмосфере (РБМК). При этом газ заполняет все полости в графитовой кладке, включая зазоры между графитовыми деталями, а также весь объем открытой пористости. Особенности накопления ^{14}C в графите рассмотрены в работах [7, 10]. Отмечено, что значительная доля (50–80%) ^{14}C образуется по каналу $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ из газообразного азота и фиксируется в приповерхностном слое графитовых деталей, стенок открытых для газа пор, поверхностей графитовых кристаллитов, доступных для газообразного азота.

По расчетам, глубина имплантации ядер отдачи ^{14}C (реакция $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$) в кристаллическую решетку монокристалла графита может достигать 150–200 нм при среднем значении 90–130 нм [11]. Отметим, однако, что энергия смещения атома углерода в графите уменьшается с 24 до 5 эВ с ростом количества радиационных дефектов [12], а также температуры облучения [13]. Таким образом, глубина имплантации ^{14}C в зерна графита будет зависеть как от общего времени облучения материала, так и от температурного режима. В любом случае глубина проникновения имплантированных ядер существенно превышает характерные размеры кристаллитов графита. При этом очевидно, что полученные значения относятся к случаю имплантации ядер отдачи с любой поверхности (внешняя поверхность облучаемого изделия, поверхность стенок пор и т.п.)

Данный эффект подтверждается экспериментально по изменению содержания ^{14}C в приповерхностном слое графитового блока реактора РБМК-1000 энергоблока № 2 Ленинградской АЭС. Содержание ^{14}C определяли в механически удаленных с поверхности блока слоях (рис. 1). Обнаруженный эффект объясняется тем, что для тонкого приповерхностного слоя (толщиной

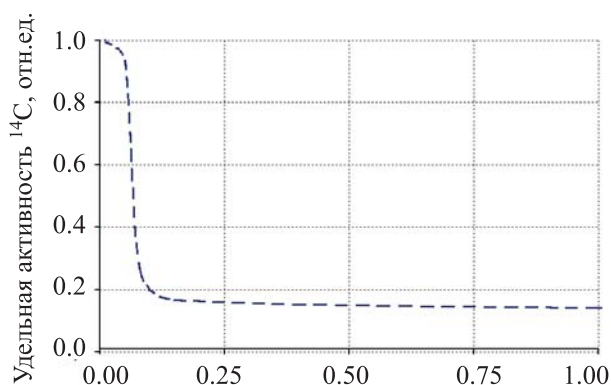


Рис. 1. Характерное распределение активности ^{14}C в приповерхностном слое графитового блока реактора РБМК-1000 Ленинградской АЭС.

<0.05 мм) площадь поверхности графитового блока преобладает по отношению к площади поверхности открытых пор, находящихся в этом тонком слое, и эффект повышенного удельного (на единицу массы) содержания изотопа на поверхности облученного блока заметен. При увеличении толщины стачиваемого слоя удельное содержание ^{14}C в нем будет уже в большей степени определяться активностью изотопа, локализованного в приповерхностном слое стенок пор, и эффект повышенного содержания на поверхности графитового блока будет уже менее заметен.

Существует два основных источника хлора в необлученном графите. Во-первых, хлор присутствует в исходных компонентах для получения графита – нефтяном коксе и пековом связующем – и частично остается в конечном продукте после отжига при 1000–1300°C. Помимо этого при газовой очистке графита на последней стадии производственного цикла используются хлорсодержащие реагенты. Вторым источником является нейтронная активация преимущественно по каналу $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$. Остаточное содержание хлора обусловлено его локализацией в наиболее труднодоступных для контакта с окружающей средой (в том числе и с контактной жидкостью при испытаниях на выщелачивание) структурных образованиях графита (закрытые поры, границы кристаллитов).

Экспериментальные и теоретические исследования распределения и содержания ^{36}Cl в графите [14] выявили значительный разброс величины удельной активности ^{36}Cl по объему графитовой кладки (эффект «самородка»). Можно предположить, что в значительной степени неоднородность пространственного распределения хлора связана с неоднородностью микроструктуры исходного ре-

акторного графита вследствие его высокой пористости. Пористость оказывает существенное влияние на процессы объемной миграции ^{36}Cl (или материнских атомов ^{35}Cl) в графите и их удержание в особенностях структуры материала при изготовлении и/или в условиях эксплуатации в УГР.

Таким образом, можно констатировать, что пористая структура графита в значительной степени определяет особенности пространственного распределения, механизмы (прочность) фиксации основных долгоживущих радионуклидов (и/или их физико-химических форм) в структуре графитовых деталей кладок УГР.

Особенности пористой структуры облученного графита и ее влияние на процесс выщелачивания основных долгоживущих радионуклидов. Важная особенность облученного реакторного графита, отличающая его от многих типов твердых РАО, является его сравнительно высокая пористость. Характеристики пористой структуры облученного графита зависят от его марки, а также от условий, длительности и особенностей истории облучения конкретных графитовых деталей в кладках УГР. Марки графита отличаются исходным сырьем, видами и последовательностью технологических операций при его производстве (с пропиткой или без пропитки пеком), параметрами отдельных технологических операций и т.п. [15]. На основании данных малоуглового рентгеновского рассеяния (МУР), дифракции и измерений проницаемости было показано, что общей тенденцией изменения пористой структуры графита в процессе облучения является снижение доли объема открытой пористости за счет частичного закрытия пор и соответственно увеличение доли закрытой пористости [5, 15, 16]. Отметим, однако, что интерпретация данных МУР в упомянутых выше работах не является однозначной. Исследования пористой структуры реакторного графита методом рентгеновской томографии показывают, что открытые поры в объеме графита представляют собой развитую трехмерную сеть, связанную сообщающимися каналами с поперечным сечением неправильной формы [17, 18]. На основании данных выводов можно предположить, что сквозная пропитка (заполнение объема открытых пор) объемных фрагментов графита выщелачивающими жидкими средами принципиально возможна.

Ряд факторов, связанных с развитой пористой структурой, может влиять на процесс выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl из графитовых РАО, а именно:

– следует учитывать особенности пространственного распределения и механизмов фиксации ^{14}C и ^{36}Cl и соответственно наличие различных форм их нахождения в облученном графите;

– процесс выщелачивания ^{14}C и ^{36}Cl в большей степени может носить объемный характер, а не поверхностный (как в случае монолитного материала), так как доступная для выщелачивающих агентов площадь пор может существенно превышать геометрическую поверхность фрагментов реальных графитовых РАО;

– при анализе выщелачивания помимо учета площади внешней поверхности графитовых образцов (изделий и их фрагментов) необходимо учитывать площадь поверхности каналов пор. Таким образом, площадь контакта с выщелачивающим раствором зависит от объемной доли открытой пористости графита и функции распределения пор по величине проходного сечения (эффективного радиуса).

Время стабилизации процесса выщелачивания радионуклидов из образцов графита может быть существенно больше, чем для образцов РАО с монолитной структурой, из-за замедленного проникновения и распространения раствора по пористой структуре графита и ограниченной скорости массообмена раствора. Также возможны процессы сорбции/десорбции радионуклидов из раствора в процессе перемещения по порам к поверхности образца.

В соответствии с традиционно применяемыми для определения скорости выщелачивания в РФ стандартами [19, 20] основным параметром, характеризующим устойчивость материала к выщелачиванию радионуклидов и не зависящим от геометрической формы образца (фрагмента), является скорость выщелачивания, отнесенная к геометрической площади поверхности образца или фрагмента [выражение (1)]:

$$R_n^i = \frac{a_n^i}{A^i F_0 t_n}, \quad (1)$$

где R_n^i – скорость выщелачивания i -го радионуклида в течение n -го периода выщелачивания, отнесенная к геометрической площади поверхности образца или фрагмента, $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$; a_n^i – активность i -го радионуклида, вышедшего в раствор в течение n -го периода выщелачивания, Бк; A^i – удельная активность i -го радионуклида в графите, Бк/г; F_0 – геометрическая площадь поверхности образца или фрагмента, см^2 ; t_n – продолжительность n -го периода выщелачивания, сут.

Анализируя выражение (1), отметим, что хотя параметр R_n^i будет характеризовать устойчивость облученного графита к выщелачиванию радионуклидов, он зависит от геометрической формы образца, поскольку в данном выражении пористость не учитывается. Однако данный ГОСТ разработан для отвержденных РАО (фактически монолитных образцов), и при расчетах скорости выщелачивания учитывается только площадь открытой поверхности. В случае пористого материала, каким является облученный графит, необходимо учитывать также площадь внутренних поверхностей, доступных для контакта с выщелачивающей средой.

Наиболее вероятно, что по окончании заполнения раствором всех доступных полостей в структуре графита (поры, межкристаллитные пространства и т.п.) площадь эффективной поверхности выщелачивания и интенсивность массообмена выщелачивающего раствора стабилизируются. Также приходит в равновесие интенсивность сорбции/десорбции радионуклидов в процессе перемещения по порам к поверхности образца. Далее динамика выщелачивания начинает носить монотонный характер с тенденцией медленного снижения.

После установления стабильного характера выщелачивания площадь эффективной поверхности выщелачивания определяется выражением

$$F_{\text{eff}} = F_0 + F_S, \quad (2)$$

где F_{eff} – площадь эффективной поверхности выщелачивания образца, см^2 ; F_0 – геометрическая площадь поверхности образца, см^2 ; F_S – доступная для раствора площадь поверхности (открытые поры, межкристаллитные пространства и т.п.), см^2 .

При этом параметром, характеризующим устойчивость графитовых РАО, будет являться скорость выщелачивания радионуклида, отнесенная к эффективной поверхности выщелачивания (эффективная скорость выщелачивания – R_{eff}). Величина R_{eff} определяется выражением

$$R_{\text{eff}n}^i = \frac{a_n^i}{A^i (F_0 + F_S) t_n}, \quad (3)$$

где $R_{\text{eff}n}^i$ – скорость выщелачивания i -го радионуклида в течение n -го периода выщелачивания, отнесенная к эффективной поверхности выщелачивания, $\text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{сут})$.

В случае если весь объем открытых пор доступен для заполнения контактным раствором, F_S принимается равной суммарной геометрической

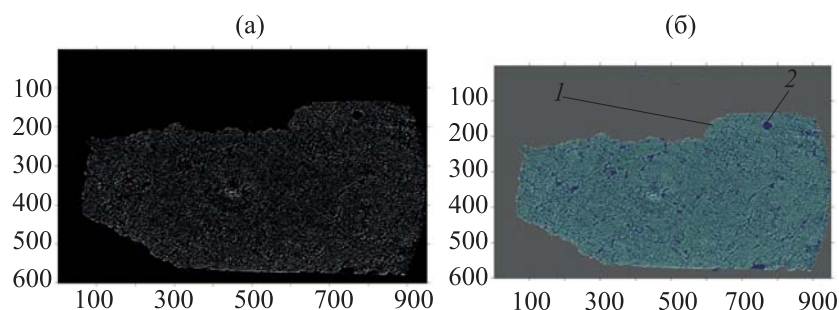


Рис. 2. Результат сегментации томографического изображения сечения образца облученного графита марки ГР-220. а – пример восстановленного томографического среза; б – результат сегментации: 1 – основной объем, 2 – объем, содержащий поры/включения.

ской площади поверхности открытых пор образца/фрагмента. Параметр R_{eff} не будет зависеть от геометрических характеристик образца/фрагмента, а будет определять устойчивость испытываемого материала к выщелачиванию радионуклидов в зависимости от особенностей их пространственного распределения в структуре графита, прочности удержания радионуклидов (их соединений) в графите и их способности образовывать водорастворимые формы.

Таким образом, как следует из выражений (2) и (3), необходим анализ структурных особенностей пористой структуры облученного и необлученного реакторного графита отечественных марок, что позволит определить ряд параметров, влияющих на выщелачивание радионуклидов из графитовых РАО: долю открытой пористости, функцию распределения пор по радиусу проходного сечения, площадь поверхности открытых пор, а также оценить доступность открытых пор в облученном графите для выщелачивающих растворов. Исследованию пористости образцов реального облученного графита УГР и посвящена настоящая работа.

Результаты исследований пористой структуры облученного и необлученного реакторного графита отечественных марок и определение ее параметров, влияющих на процесс выщелачивания радионуклидов из графитовых РАО. В ходе настоящей работы проведены исследования пористой структуры необлученного и облученного графита некоторых отечественных марок: блочный графит марки ГР-220 (используется на ПУГР); втулочный графит марки ГР-76 (используется на ПУГР); графит колец КТК марки ГР-93 (используется на РБМК).

Суммарную объемную долю пор (v) определяли путем анализа и обработки восстановленных томографических изображений образцов, полу-

ченных на приборе SkyScan 1172. Для получения представительной картины исследованы образцы размером до 4×8 мм с пространственным разрешением 7.4 мкм/пиксель. Пористость оценивали по общему алгоритму, состоящему из следующих основных этапов: выделение границ образца, расчет по томографическим сечениям полного объема образца, проведение сегментации отдельных пор, затем расчет для каждого сечения соотношения полученных объемов. Данный подход детально описан в работе [21]. Характерные примеры анализа и обработки восстановленных томографических изображений образцов представлены на рис. 2, 3. Результаты определения объемной доли пор для исследованных образцов сведены в табл. 1.

Для ряда образцов определена доля объема открытых пор, доступных для насыщения в водной среде. Эксперименты проводили путем водной пропитки с использованием методики [22]. Образцы выдерживали в водной среде при нормальных условиях в течение 30 сут. Результаты сведены в табл. 2.

На рис. 4 представлена динамика изменения доли открытой пористости в условиях облучения в ПУГР втулочного графита марок ГР-76 и экспериментального графита, близкого по технологии получения графиту ГР-76, но с пропиткой пеком. Использованы результаты экспериментов и данные по истории облучения втулок.

Сопоставление результатов определения суммарной и открытой пористости двумя независимыми методами (рентгеновская томография и водная пропитка, табл. 1 и 2), показывает, что для облученного и необлученного графита марок ГР-220 и ГР-76 эти характеристики существенно не различаются, что указывает на незначительность доли закрытых пор. Некоторые расхождения в полученных значениях между этими аналитически-

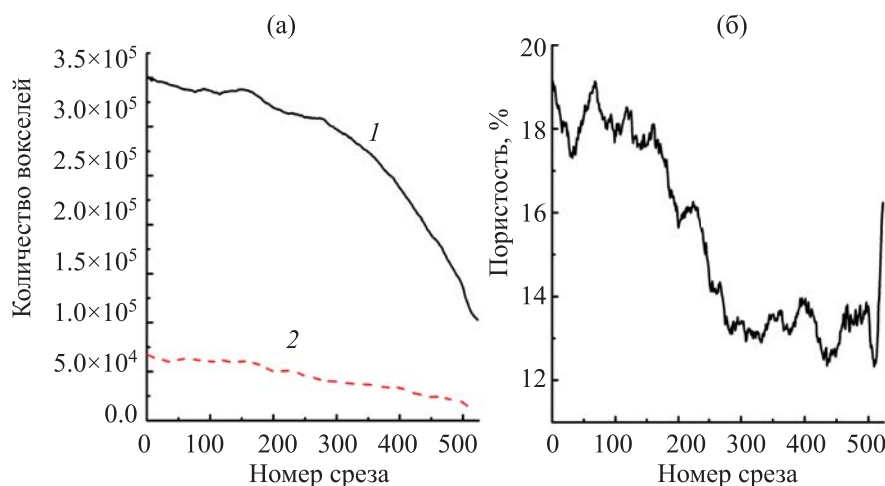


Рис. 3. Результат обработки томографических изображений срезов по толщине образца облученного графита марки ГР-220 и определение доли объема открытой пористости. а – зависимость объема материала (1) и пор (2) от номера томографического сечения; б – пористость в разных томографических срезах.

ми методами, вероятно, объясняются как разбросом свойств индивидуальных образцов, так и тем, что в использованной схеме томографического эксперимента теряется информация о порах диаметром менее 4–5 мкм. Следовательно, практически весь объем пор во всем объеме образцов графита, включая глубинные области, доступен для насыщения водными растворами. Таким образом, экспериментальные результаты настоящей работы подтверждают сформулированный в работе [17] вывод о том, что открытые поры в объеме графита представляет собой единый объем в виде развитой трехмерной сети каналов, сообщающихся между собой. Пропитка водой пористой структуры графитовых образцов по сути представляет собой процесс вытеснения воздуха и заполнения водой системы сообщающихся сосудов.

Облучение в реакторе (на примере образцов блочного и втулочного графита марок ГР-220 и ГР-76) в течение всего срока эксплуатации приводит к незначительному снижению объема пористости (табл. 1, 2, рис. 4). С учетом исходного разброса доли открытой пористости между индивидуальными образцами показано, что для блочного графита ГР-220 объем открытой пористости снижается на 15–25 отн% за весь период эксплуатации реактора, а для графита втулок (срок облучения ~9 лет) марки ГР-76 уменьшение составляет 5–15 отн%.

Расчет распределения открытых пор в зависимости от радиуса максимального проходного сечения из томографических данных более сложен и может быть проведен различными методами. В нашей работе использован алгоритм, состоящий

из следующих основных шагов: 1) бинаризация объема пор/включений; 2) поиск отдельных пор/включений (среднее количество пор в одном сечении составило 5×10^3); 3) определение координат положения для каждой поры/включения и максимального радиуса вписанной в нее окружности.

Результаты поиска пор и определения их максимальных проходных сечений в одном из сечений образца представлены на рис. 5.

По результатам подобной обработки для всех сечений были получены гистограммы распределения пор по максимальным радиусам, а также их средние значения для всех четырех образцов (рис. 6).

После томографических исследований образцы изучали методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) на специализированном дифрактометре SAXSess. Измерения проведены в вакууме в квазиточечной геометрии с использованием монохроматического CuK_α -излучения, диапазон векторов рассеяния q от 0.25 до 27 nm^{-1} . Известно несколько работ по изучению отечественных ядерных графитов методом МУРР [23,

Таблица 1. Результаты определения объемной доли пор графита различных марок методом анализа и обработки восстановленных томографических изображений

Характеристики образцов (марка, облучение)	Объемная доля пор v , %
ГР-220 (облученный)	15.338
ГР-220 (необлученный)	18.367
ГР-76 (облученный)	16.746
ГР-93 (необлученный)	16.102

Таблица 2. Результаты определения доли открытых пор графита различных марок методом водной пропитки

Характеристики образцов (марка, облучение, количество)	Доля открытых пор, доступных для водного насыщения, %
ГР-220 (необлученный), 10 образцов	18–22
ГР-220 (облученный), 1 образец	17.1 ^a
ГР-76 (необлученный), 25 образцов	17–23
ГР-76 (облученный), 5 образцов	15–20
Экспериментальный втулочный графит с пропиткой пеком (необлученный), 25 образцов	12–18
Экспериментальный втулочный графит с пропиткой пеком (облученный), 7 образцов	11–14

^a Объемное содержание воды в объеме графитового зерна (диаметр ~8 мм, длина ~57 мм), измерено после выдержки в воде при комнатной температуре в течение ~1,5 лет.

24]. В этих исследованиях весь сигнал МУРР был отнесен к рассеянию на порах, хотя существенный вклад могут давать и другие неоднородности структуры на наноуровне, например, дислокационные петли и кластеры точечных дефектов. На рис. 7 приведены кривые, полученные методом МУРР для изученных образцов. Для втулочного графита наблюдается довольно равномерный спад интенсивности рассеяния [11], при этом отсутствует четко выраженный прямолинейный участок на графике Гинье ($\lg I - q^2$), что свидетельствует о полидисперсности рассеивателей. Расчет распределения неоднородностей по размерам дает весьма широкий диапазон значений от ~10 до 40–60 нм, что близко к выводам работы [23]. Отметим, однако, что такой же интервал размеров характерен для вакансионных скопления в различных видах облученного графита [24], и вполне вероятно, что

эти дефекты дают значительный вклад в интенсивность МУРР.

В случае блочного графита с осторожностью можно предположить существование так называемой иерархической системы рассеивателей, т.е. двух независимых типов неоднородностей. На это указывают слабые перегибы около $q = 0.4$ и 0.75 нм^{-1} . Если соотнести одну из этих подсистем с нанопорами (типичный случай для углеродных адсорбентов), то радиус гирации (инерции) этих пор составляет ~1.3 нм для блочного графита, 1.4 нм для исходного и 1.5 нм для облученного втулочного графита. Однако расчет объемной доли пор по данным малоуглового рассеяния является весьма неоднозначным [25]. Сравнение данных рентгеновской томографии и малоуглового рассеяния показывает, что изменения пористой структуры в процессе облучения изученных образцов достаточно малы.

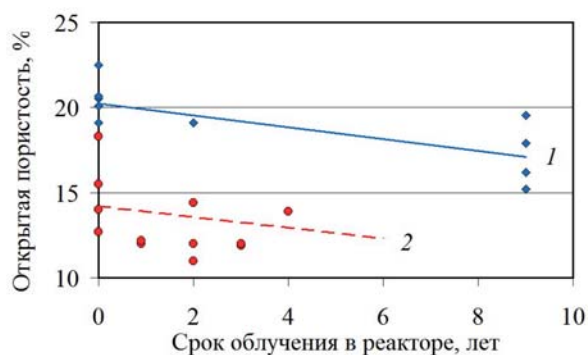


Рис. 4. Динамика изменения доли открытой пористости втулочного графита марки ГР-76 (1) и экспериментального втулочного графита (близкого по технологии получения графиту ГР-76, но с пропиткой пеком) (2) при облучении в ПУГР.

ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований показывают, что такие показатели характеристик пористой структуры, как функция распределения пор по радиусам максимального проходного сечения и средний радиус максимального проходного сечения, не имеют существенных различий между образцами графита изученных марок. При этом облучение в реакторе (для ГР-220 — даже в течение всего срока эксплуатации) не приводит к статистически значимым изменениям данных параметров.

Если рассматривать пористую структуру графита как сеть сообщающихся между собой каналов с круглым поперечным сечением, то площадь их поверхности можно оценить по формуле

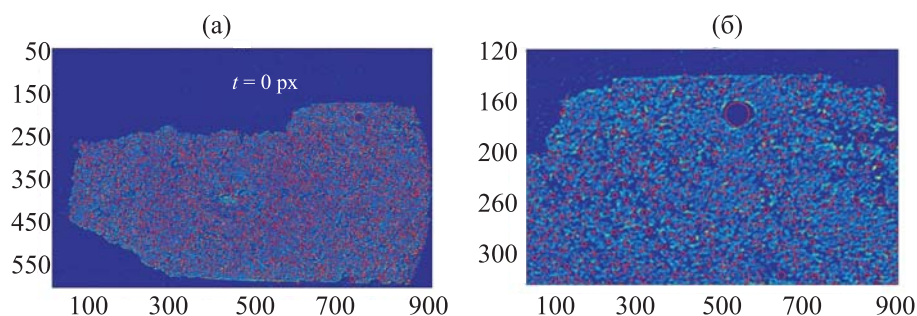


Рис. 5. Изображение одного из сечений образца облученного графита марки ГР-220 и максимальные проходные сечения пор: а – полное сечение образца, б – увеличенный фрагмент сечения образца.

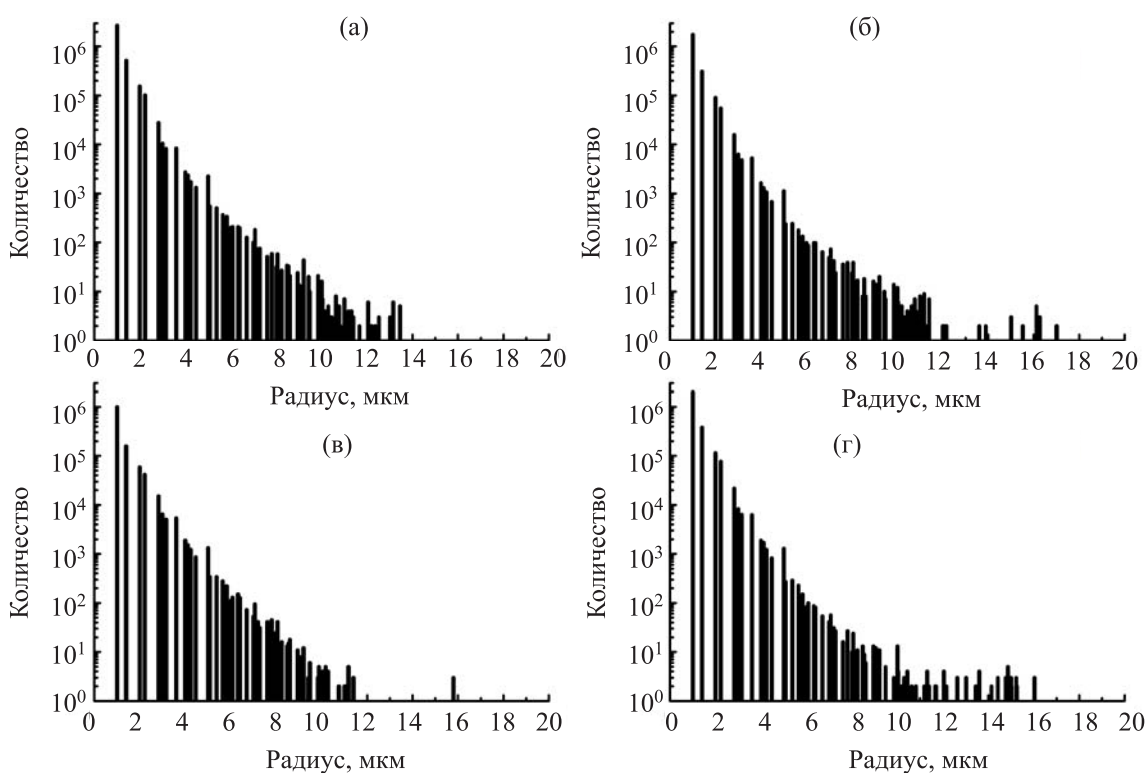


Рис. 6. Гистограммы распределения пор по радиусам максимального проходного сечения и результаты расчета среднего радиуса максимального проходного сечения. а – ГР-220 (блок) исходный, $R_{cp} = 8.90$ мкм, б – ГР-220 облученный, $R_{cp} = 8.78$ мкм, в – ГР-76 (втулка) исходный, $R_{cp} = 9.10$ мкм, г – ГР-76 облученный, $R_{cp} = 8.91$ мкм.

$$F_S = \frac{2vV}{r}, \quad (4)$$

где v – объемная доля открытых пор в графите; V – объем образца, $см^3$; r – средний радиус поперечного сечения открытых пор, $см$.

Согласно выражению (4), для исследованных марок графита при среднем радиусе пор $r \sim 9$ мкм (рис. 6), средней доле объема открытой пористости $v \sim 0.17$ и плотности ~ 1.7 г/ $см^3$ удельная (на единицу массы) площадь поверхности открытых пор F_S составит ~ 225 $см^2/г$. Следует также отметить, что

поперечное сечение пор имеет неправильную форму, а величина r является радиусом максимального проходного сечения круглой формы, вписанного в границы сечения реальной формы (рис. 5), поэтому реальная величина будет несколько больше. В занижение расчетной величины F_S также вносят вклад мелкие поры с размерами меньше разрешения томографического эксперимента. Для образцов с объемом ~ 1 $см^3$ (такие образцы облученного графита наиболее часто используются при испытаниях на выщелачивание) согласно выражению (4),

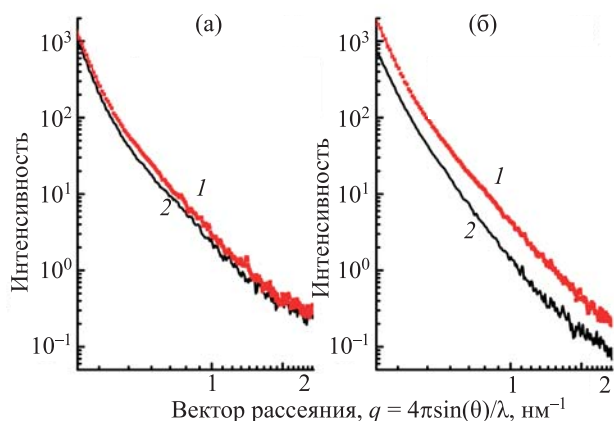


Рис. 7. Кривые малоуглового рассеяния изученных образцов. (а) ГР-220, (б) ГР-76. (1) Исходный, (2) облученный.

площадь поверхности открытых пор F_S составит $\sim 380 \text{ см}^2$. При этом площадь поверхности образца составит (в зависимости от формы) $F_0 \approx 4.5\text{--}6 \text{ см}^2$. Таким образом, площадь поверхности открытых пор F_S существенно (почти на 2 порядка) превышает площадь внешней поверхности образцов F_0 . При увеличении объема образца (фрагмента графитовых РАО) отношение F_S/F_0 будет только расти.

В предположении, что весь объем открытых пор (или значительная его часть) в образце заполнен выщелачивающим раствором и $F_S \gg F_0$, выражение (3) можно записать в виде:

$$R_{\text{eff}n}^i = \frac{a_n^i}{A^i F_S t_n}. \quad (5)$$

Таким образом, эффективная скорость выщелачивания $R_{\text{eff}n}^i$ будет определяться характеристиками пористой структуры (площадь поверхности открытых пор F_S), удельной активностью графита A^i и активностью a_n^i радионуклидов, вышедших в раствор в течение n -го периода выщелачивания t_n .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование показало, что практически весь объем пор (включая глубинные области) как в исходном, так и в облученном графите исследованных марок является открытым и доступен для насыщения водой при водной выдержке. Прослеживается тенденция к незначительному снижению доли открытой пористости при эксплуатации в реакторе. С учетом исходной вариации данной величины снижение наблюдается не более чем на 25% для блочного графита ГР-220 и на 15% для втулочного графита ГР-76. Вероятным объясне-

нием является распухание решетки графита из-за накопления радиационных дефектов. Площадь поверхности открытых пор для графита исследованных марок даже в случае малых ($\sim 1 \text{ см}^3$) объемов графита существенно (более чем на 2 порядка) превышает площадь поверхности графитовых фрагментов. Данный факт определяет характер процесса выщелачивания основных объемно распределенных долгоживущих радионуклидов, как приближенный к «объемному». При этом вклад поверхности открытых пор в интенсивность процесса выщелачивания будет доминировать по сравнению с вкладом открытой поверхности фрагментов.

При определении параметров, характеризующих стойкость к выщелачиванию радионуклидов, необходимо учитывать развитую структурную пористость графита и объемный характер распределения радионуклидов, для чего введено понятие эффективной поверхности выщелачивания F_{eff} и эффективной скорости выщелачивания R_{eff} . Параметр R_{eff} в соответствии с предложенной моделью процесса определяет устойчивость материала (облученного графита) к выщелачиванию и не зависит от геометрических характеристик образца/фрагмента.

Следует отметить, что предложенная модель процесса выщелачивания радионуклидов из облученного графита справедлива после:

- окончания периода процесса заполнения контактным раствором всех доступных полостей в структуре графита (поры, межкристаллитные пространства и т.п.) и, соответственно, стабилизации площади эффективной поверхности выщелачивания;
- стабилизации интенсивности массообмена выщелачивающего раствора в объеме пор с объемом над открытой поверхностью графитового фрагмента;
- наступления равновесия по интенсивности процессов сорбции/десорбции радионуклидов в процессе их распространения по каналам пор к поверхности фрагмента.

Для проверки адекватности предложенной модели авторами проводятся серии экспериментов по длительному выщелачиванию радионуклидов на реальных образцах графитовых РАО различных марок и геометрии. Полученные результаты

будут предложены для использования в расчетах по оценке длительной динамики скорости выхода радионуклидов в процессе выщелачивания из графитовых РАО различных типов при возможных вариантах захоронения.

БЛАГОДАРНОСТИ

В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования физическими методами исследования ИФХЭ РАН. Авторы признательны А.В. Бузмакову за помощь в обработке томографических данных.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Исследования по выщелачиванию частично поддерживаются Программой Президиума РАН № 14П. В части обработки томографических данных работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорощев А.Н., Комаров Е.А., Захарова Е.В., Волкова А.Г., Мартынов К.В., Линге И.И., Иванов А.Ю., Уткин С.С., Павлюк А.О., Котляревский С.Г. // Радиоактивные отходы. 2019. № 2(7). С. 18. doi 10.25283/2587-9707-2019-2-18-30
2. IAEA TECDOC No. 1790 "Processing of Irradiated Graphite to Meet Acceptance Criteria for Waste Disposal. Results of a Coordinated Research Project." Vienna: IAEA, 2016.
3. Wickham A., Steinmetz H.-J., O'Sullivan P., Ojovan M.I. // J. Environ. Radioact. 2017. Vol. 171. P. 34. doi 10.1016/j.jenvrad.2017.01.022
4. <https://www.cambridge.org/core/journals/radiocarbon/issue/B16E687954999C131670CC8705D8A2B0>
5. Бушуев А.В., Кожин А.Ф., Петрова Е.В., Зубарев В.Н., Алеева Т.Б., Гирке Н.А. Радиоактивный реакторный графит. М.: МИФИ, 2015.
6. Павлюк А.О., Котляревский С.Г., Марков С.А., Шатров М.В. // Радиоактивные отходы. 2018. № 3(4). С. 69.
7. Павлюк, А.О., Котляревский С.Г., Беспала Е.В., Волкова А.Г., Захарова Е.В. // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. № 8. С. 328.
8. Волкова А.Г., Захарова Е.В., Павлюк А.О., Ширяев А.А. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 5. С. 477. doi 10.1134/S0033831118050143
9. Волкова А.Г., Захарова Е.В., Родыгина Н.И., Павлюк А.О., Ширяев А.А. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 558. doi 10.1134/S0134347518060141
10. Беспала Е.В., Павлюк А.О., Загуменнов В.С., Котляревский С.Г. // Изв. вузов. Ядерн. энергетика. 2017. № 4. С. 116. doi 10.26583/npe.2017.4.11
11. Ширяев А.А., Волкова А.Г., Захарова Е.В., Никольский М.С., Аверин А.А., Долгополова Е.А., Янакурт В.О. // Радиохимия. 2018. Т. 60, № 6. С. 564. doi 10.1134/S0033831118060151
12. Vukovic F., Leyssale J.-M., Aurel P., Marks N.A. // Phys. Rev. Appl. 2018. Vol. 10, N 6. P. 064040. doi 10.1103/PhysRevApplied.10.064040
13. Gurovich B.A., Prikhodko K.E. // Radiat. Effects Defects Solids. 2001. Vol. 154, N 1. P. 39. doi 10.1080/10420150108214042
14. Nicaise G.O., Poncet B. // Kerntechnik. 2016. Bd 81, Hf. 5. S. 565. doi 10.3139/124.110732
15. Виргильев Ю.С. // ХТТ. 2000. № 2. С. 67.
16. Виргильев Ю.С. // ХТТ. 1973. № 5. С. 102.
17. Kane J.J., Carroll M., Windes W.E. // Int. Nuclear Graphite Specialists' Meeting INGS-17. IAEA, Sept. 4-8, 2016.
18. Laudone G.M., Gribble C.M., Matthews G.P. // Carbon. 2014. Vol. 73. P. 61.
19. ГОСТ 29114-91: Отходы радиоактивные. Метод измерения химической устойчивости отвержденных радиоактивных отходов посредством длительного выщелачивания.
20. ГОСТ 52126-2003: Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания.
21. Shiryayev A.A., Kaminsky F.V., Ludwig W., Zolotov D.A., Buzmakov A.V., Titkov S.V. // Геохимия (Geochem. Int.). 2019. Т. 57(9). P. 1015. doi 10.1134/S0016702919090106
22. ГОСТ 18898-89: Изделия порошковые. Методы определения плотности, содержания масла и пористости.
23. Виргильев Ю.С., Куроленин Е.И., Шуришакова Т.Н. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1977. Т. 13, № 4. С. 752.
24. Shtrombakh Ya.I., Gurovic B.A., Platonov P.A., Alekseyev V.M. // J. Nucl. Mater. 1995. Vol. 225. P. 273. doi 10.1016/0022-3115(95)00060-7
25. Shiryayev A.A., Voloshchuk A.M., Volkov B.B., Awerin A.A., Artamonova S.D. // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. Vol. 848. P. 012009. doi 10.1088/1742-6596/848/1/012009.

РЕКОНСТРУКЦИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ И ОЧИЩЕНИЯ ВОД БЕЛОГО МОРЯ ОТ ГЛОБАЛЬНОГО ^{90}Sr

© 2020 г. Н. А. Бакунов, Д. Ю. Большианов, С. А. Правкин*, А. С. Макаров

Арктический и Антарктический научно-исследовательский институт, 199397, Санкт-Петербург, ул. Беринга, 38

*e-mail: s.pravkin@aari.ru

Получена 05.06.2019, после доработки 08.07.2019, принята к публикации 09.07.2019

Реконструировано с использованием трехкомпонентной экспоненциальной модели загрязнение глобальным ^{90}Sr вод Белого моря на время миграции 50 лет. T_1 , T_2 и T_3 – периоды получищения беломорских вод от ^{90}Sr – составили 0,8, 15,4 и 29 лет соответственно. За 50 лет миграции уровни ^{90}Sr в воде снизились с 41 до 2–3 Бк/м³. Максимальное снижение ^{90}Sr пришлось на 1965–1968 гг. Вынос ^{90}Sr в 1970 г. из Белого моря составил 37,5, а привнос с баренцевоморскими водами – 25,5 ТБк. Вынос частично компенсировался поступлением 4 ТБк ^{90}Sr с водами рек Сев. Двина, Онега, Мезень. Беломорские воды являются для Баренцева моря слабым источником ^{90}Sr . Влияние этого источника на загрязнение номинально, так как объем вод Белого моря в 40 раз меньше Баренцева моря. Привнос глобального ^{90}Sr со стоком рек замедляет процесс замены более загрязненных беломорских вод на более «чистые» воды Баренцева моря. Определения ^{90}Sr в воде Белого моря (1965–2015 гг.) по экспоненциальной модели подтверждены данными экспериментальных наблюдений за ^{90}Sr в заливах моря. В течение 50 лет в полузамкнутом Белом море сохранялись в 1,5–2 раза более высокие уровни ^{90}Sr , чем в Баренцевом море.

Ключевые слова: ^{90}Sr , море, сток рек, полупериод очищения, реконструкция

DOI: 10.31857/S0033831120060106

^{90}Sr является одним из основных компонентов загрязнения вод Мирового океана искусственными радионуклидами (ИРН) [1–5]. В геохимии океана элемент Sr относится к консервативным. Его содержание в океане 8 мг/л, концентрации элемента в море согласуются с изменением солености вод. Время миграции ^{90}Sr ($T_{1/2} = 29$ лет) в гидросфере Земли превысило 60 лет. Эта величина несоизмерима с временем жизни 10^5 лет в океане стабильных нуклидов элемента Sr [6]. В геохимии суши ^{90}Sr относят к водным мигрантам. Сток ^{90}Sr глобальных выпадений достигал 0,5% его запаса на водосборах рек [7, 8].

Загрязнение северных морей России обусловлено выпадениями ИРН из атмосферы после экспериментальных ядерных взрывов, дампинга ИРН в воды Северного моря и стока ^{90}Sr с водами рек европейского Севера и Сибири [2, 3, 9–12]. Глобальные выпадения ^{90}Sr до настоящего времени [4, 11, 13] доминируют среди источников загрязнения морей ^{90}Sr . В тоже время для другого компонента загрязнения морей ^{137}Cs допускается,

что в толще вод (0–250 м) Северного Ледовитого океана около 40% радионуклида имеет промышленное происхождение [13]. Наиболее отчетливо загрязнение гидросферы ИРН проявилась в морях средиземноморского типа из-за ограниченного обмена вод с океаном [1, 2, 5] и небольших глубин. В них небольшого запаса глубинных чистых от ИРН вод было недостаточно для разбавления радиоактивного загрязнения моря водами глубин.

Поэтому в Балтийском и Каспийском морях [4, 14–16] наблюдались более высокие уровни ИРН, чем в океане. Априорно можно принять, что Белое море как полузамкнутый водоем [17] характеризовался в 1961–1966 гг. повышенным загрязнением ИРН вод и накоплением их в отложениях дна. Этому способствовали небольшие глубины моря и значительный речной сток.

Актуальность изучения миграции ИРН в морях средиземноморского типа связана с использованием вод в системах охлаждения АЭС и низкой устойчивости к загрязнениям из-за небольших глубин и замедленного обмена вод с океаном. Результаты

исследований миграции ИРН в таких морях необходимы для прогноза на случаи аварийных ситуаций на АЭС и для мониторинга регламентируемых сбросов ИРН в морскую среду.

В сводке уровней ^{90}Sr в водах морей Северного Ледовитого океана [18, 19] загрязнению Белого моря уделено значительное внимание. Мониторинг вод Белого моря не включал одновременного определения ^{90}Sr в водах четырех заливов (Кандалакшский, Онежский, Двинский, Мезенский), принимающих сток рек от ~ 5 до 105 км^3 в год. Поэтому на оценки средних уровней ^{90}Sr в водах моря [18] могли повлиять такая особенность гидрологии водоема и обмен его вод с Баренцевым морем. Предстояло выяснить, будут ли результаты мониторинга глобального ^{90}Sr в воде Белого моря согласовываться с результатом реконструкции загрязнения его вод ^{90}Sr , выполненной с учетом сложившегося знания миграции глобального ^{90}Sr в пресных и морских водах.

Задача исследования состояла в реконструкции уровней глобального ^{90}Sr в водах Белого моря, проводимой в целях изучения особенностей формирования загрязнения и очищения вод моря от ^{90}Sr . Объектом исследования стали уровни ^{90}Sr в воде Белого, Баренцева морей и реках (Сев. Двина, Онега, Мезень), обеспечивающих основной сток ^{90}Sr с водосбора в Белое море. Предполагалось на основе реконструкции содержания ^{90}Sr в воде Белого моря выявить особенности загрязнения и естественного очищения вод этого полузамкнутого водоема от ^{90}Sr за 50-летний период миграции. В отличие от работ, посвященных вопросам мониторинга ^{90}Sr в водах Белого моря [5, 18–20], нами изучалось формирование загрязнения его вод, выяснялась роль речного стока и обмена водных масс между морями на миграцию ^{90}Sr .

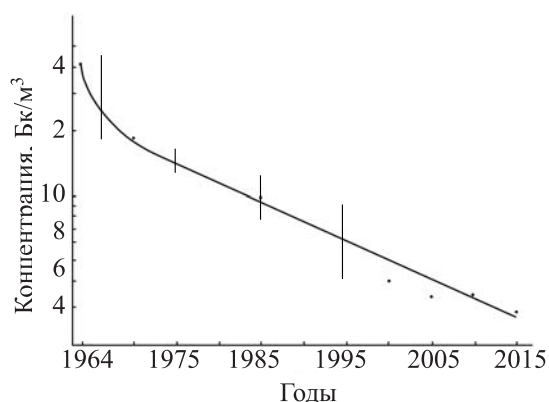
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Мониторинг ^{90}Sr в атмосфере, водах морей и рек России проводили с использованием аппаратурно-методического комплекса, обеспечившего определение низких уровней ^{90}Sr в контролируемых средах. Из пресных и морских вод ^{90}Sr выделяли радиохимическим методом с последующим измерением препаратов на низкофономом бета-спектрометре [21]. В основе реконструкции загрязнения ^{90}Sr вод Белого моря – данные кумулятивного выпадения глобального ^{90}Sr на широ-

те моря [9], уровни ^{90}Sr в стоке его рек [8, 10] и морфогидрологические характеристики водоема [6, 17]. В реконструкции использовали сложившиеся представления об очищении атмосферы от глобального ^{90}Sr и динамике его уровней в морских и пресных водах [5, 7, 8, 10–14]. Результаты реконструкции уровней глобального ^{90}Sr в водах Белого моря сравнивались с данными загрязнения вод Баренцева и Балтийского морей [11, 14, 15].

Конспективно остановимся на отдельных характеристиках Белого моря и данных поступления ^{90}Sr в море с водами рек. Площадь моря составляет 90 тыс. км^2 , объем вод 4.4 тыс. км^3 . Средняя глубина моря равна 49 м . Белое море ежегодно принимает 2020 км^3 баренцевоморских вод и возвращает ему 2200 км^3 распресненных беломорских вод. Сток рек составляет 4% от объема вод моря. Наблюдения за ^{90}Sr в $1996\text{--}2015$ гг. относятся к поверхностным водам Двинского залива [20]. Плотность выпадений ^{90}Sr на широте Белого моря составила 2.0 кБк/м^2 [9]. При площади моря 90 тыс. км^2 на его поверхность выпало 180 ТБк глобального ^{90}Sr . При таком запасе ^{90}Sr в море и допущении его моментального осреднения в объеме вод уровень ^{90}Sr 41 Бк/м^3 . Этот уровень ^{90}Sr в воде Белого моря на 1964 год в ~ 1.6 раза больше экспериментально определенного уровня ^{90}Sr в воде Баренцева моря [19]. Более высокий уровень ^{90}Sr в Белом море обусловлен небольшой глубиной водоема и задержкой в обмене вод с Баренцевым морем. В Белом море воды сменяются за ~ 1 год. Уровень ^{90}Sr 41 Бк/м^3 принят за начальную концентрацию C_0 в море на 1964 г. То, насколько правомерным является привлечение к расчетам $C_0 = 41 \text{ Бк/м}^3$, проверяли путем сравнения с данными загрязнения ^{90}Sr вод Финского залива.

Белое море и Финский залив имеют близкие средние глубины, оба водоема замерзают и принимают значительный речной сток. В 1964 и 1965 гг. концентрация ^{90}Sr в Финском заливе [15] составила 59.2 и 43.8 Бк/м^3 соответственно. Последнее значение уровня согласуется с нашей оценкой ^{90}Sr в Белом море. При реконструкции уровней ^{90}Sr в воде Белого моря учитывалось относительно быстрое снижение выпадений ^{90}Sr из атмосферы на поверхность земли и уменьшение вклада азрального канала в загрязнение поверхностных вод [4, 5, 7–9].



^{90}Sr в водах Белого моря в 1964–2015 гг., Бк/м³, результат реконструкции. Вертикальные линии – экстремумы [18] ^{90}Sr в воде, Бк/м³. Точки на графике – ^{90}Sr в воде Двинского залива [19, 20].

Снижение содержания ^{90}Sr в водах Белого моря с 1965 по 2015 гг. аппроксимировано суммой трех экспонент с быстрой и медленной компонентой

$$C_t = C_0 \{ (K_1 \exp(-0.693t/T_1) + K_2 \exp(-0.693t/T_2) + K_3 \exp(-0.693t/T_3)) \},$$

где C_t – концентрация ^{90}Sr в воде на время t , Бк/м³; C_0 – начальная концентрация ^{90}Sr в воде, Бк/м³; K_1 , K_2 , K_3 – вклады (в долях) компонент, равные 0.4, 0.55, 0.05 соответственно; T_1 , T_2 , T_3 – период полуочистки вод 0.8, 15.4, 29 лет. Выбор значения T_1 определялся фактом быстрого очищения атмосферы от глобального ^{90}Sr в первые годы после прекращения испытаний. На начальном этапе очищение атмосферы от ИРН оценивалось полупериодом T около года [1, 7, 9]. Полуобмен вод с Баренцевым морем 0.5 года. В отличие от морей юга страны и Баренцева моря, выпадения глобального ^{90}Sr в течение 6–7 месяцев приходились на снежно-ледяной покров Белого моря. Поэтому часть ^{90}Sr включалась в водную миграцию с запаздыванием после таяния льда. С учетом влияния упомянутых факторов на миграцию ^{90}Sr полупериод T_1 очищения вод принят равным 0.8 года. Полупериод T_2 выбирали с учетом динамики очищения от глобального ^{90}Sr вод рек бассейна Белого моря [8, 10, 22]. Полупериод T очищения вод рек Онеги и Сев. Двины от ^{90}Sr с 1964 по 1994 гг. составил 15.0 и 15.4 лет [22]. T_2 принят равным 15.4 лет. Полупериод T_3 равен $T_{\text{физ}}$ ^{90}Sr 29 лет.

Трехкомпонентная экспоненциальная модель применялась в оценках уровней ^{90}Sr в озерах Урала [23], но она не показала лучшего прогноза, чем

двухкомпонентная модель. Сложный гидрологический режим Белого моря [6, 17] затрудняет определение загрязнения вод ^{90}Sr . При мониторинге не проводилось одновременных наблюдений за ^{90}Sr в центральном районе моря и его четырех заливах. Поэтому в сводке уровней ^{90}Sr в Белом море [18] его концентрация представлена не средним значением, а экстремумом, относящимся к ~5 и 10-летним интервалам наблюдений за ^{90}Sr . На рисунке приведены результаты расчета динамики ^{90}Sr в Белом море. Рисунок дополнен значениями экстремумов ^{90}Sr в воде [18] по наблюдениям 1963–1996 гг. в целях проверки направленности тренда уровней ^{90}Sr в море за ~30 лет миграции в водоеме.

В тренде уровней ^{90}Sr в водах моря интегрально отразился результат воздействия разнообразных по своей природе факторов на поступление глобального ^{90}Sr в водоем и на его длительную миграцию. Концентрация ^{90}Sr в море снизилась с 41 до 2–3 Бк/м³. Наибольшее снижение ^{90}Sr пришлось на 1965–1968 гг. Здесь на фоне уменьшения выпадений ^{90}Sr из атмосферы возросла роль обмена вод Белого моря на баренцевоморские воды с меньшим уровнем загрязнения. В модели этот период изменений содержания ^{90}Sr в воде моря связан с «быстрой» компонентой экспоненты и полупериодом T_1 . Дальнейшее снижение ^{90}Sr в воде моря было постепенным, тогда как на Балтике до 1975 г. сохранялся уровень 23–25 Бк/м³ [4, 14, 15]. Отдельные наблюдения за ^{90}Sr в Белом море в 1970 и 1985 гг. [5, 19] и в водах Двинского залива (1995–2015 гг.) привлечены к обсуждению результатов реконструкции ^{90}Sr в водах моря.

В 1970 и 1985 гг. [5, 19] в водах Белого моря ^{90}Sr содержалось 17–19 и 10.3, а по данным реконструкции – 17.5 и 9.2 Бк/м³ соответственно. В конце временного ряда (см. рисунок) уровни ^{90}Sr в воде моря близки к наблюдаемым в Двинском заливе 2.8–4.3 Бк/м³. При сравнении результатов расчета уровней ^{90}Sr по модели с опытными данными следует иметь в виду, что данные расчета ^{90}Sr (см. рисунок) характеризуют среднее значение для вод моря, а опыта – уровни в поверхностном слое вод в районе наблюдений [5, 19, 20].

Белое море сопряжено по стоку с Баренцевым. Поэтому обмен вод между морями влиял на формирование уровней ^{90}Sr в воде Белого моря. В Баренцевом море [11, 19] концентрация ^{90}Sr в 1970 г. (8.0 Бк/м³) была в два раза меньше, чем в Белом –

Таблица 1. Вынос ^{90}Sr из Белого моря и поступление в море со стоком рек (1966–2015 гг.)

Потоки ^{90}Sr	1966–1970	1971–1975	1976–1980	2001–2005	2011–2015
Вынос из моря, ТБк	221.5	167.8	135.9	47.9	31.8
Привнос в море со стоком рек, ТБк	102.5	79.2	67.4	5.3	4.2

Таблица 2. Поступление ^{90}Sr в 1970 г. в Белое море с водами Баренцева моря и возврат ему беломорских вод

^{90}Sr в воде моря, Бк/м ³ [19, 24]		Поступление ^{90}Sr , ТБк (расчет)	
Белое	Баренцево	в Белое море из Баренцева	в Баренцево море из Белого
17.0	12.6	25.5	37.5

17 Бк/м³ [5, 19]. По другим данным (7 проб), в 1970 г. в Баренцевом море уровень ^{90}Sr составил 12.6 Бк/м³ [24]. В баренцевоморских водах с 1963 по 1970 гг. уровни ^{90}Sr снижались с 24 до 8 [19], а в беломорских – с ~41 до 20 Бк/м³ (см. рисунок). В конце временного ряда уровни ^{90}Sr в Двинском заливе удовлетворительно согласуются с расчетной линией тренда ^{90}Sr . В 2000, 2005, 2010 и 2015 гг., по данным опыта [20], уровни ^{90}Sr в воде Двинского залива составили 4.0, 3.4, 3.5 и 2.8, а расчету – 4.9, 4.0, 3.3 и 2.7 Бк/м³ соответственно. С увеличением времени миграции ^{90}Sr его уровни в воде становятся ближе к уровням в Баренцевом море [20]. Коэффициент корреляции (R) между уровнями ^{90}Sr в водах Белого и Баренцева морей для интервала 1996–2015 гг. составил 0.57.

Результаты реконструкции ^{90}Sr в водах Белого моря использованы в определениях выноса ^{90}Sr в баренцевоморский бассейн (табл. 1). Вынос ^{90}Sr из Белого моря в Баренцево сравнялся с поступлением в море ^{90}Sr с водами рек, что позволило оценить роль речного стока в загрязнении моря. За 1966–2015 гг. привнос ^{90}Sr в Белое море с речным стоком уменьшился в ~25, а вынос ^{90}Sr из моря – в 7 раз. Во времени (1966–2015 гг.) изменялось отношение между потоками ^{90}Sr . Если в первое десятилетие после выпадения ^{90}Sr на поверхность земли отношение между потоками ^{90}Sr вынос из моря–привнос стоком рек составило ~2 : 1, то в дальнейшем отношение увеличилась до ~10 : 1. Истощение запасов ^{90}Sr в водах и донных отложениях Белого моря в совокупности с уменьшением поступления с водами рек обусловили наблюдаемые изменения в миграции ^{90}Sr . Если в интервале 1966–1975 гг. вынос ^{90}Sr из Белого моря на половину восполнялся притоком ^{90}Sr с водами рек, то к 2011–2015 гг. речной сток компенсировал не более 13% потерь, обусловленных выносом ^{90}Sr в Баренцево море.

Для выяснения привноса ^{90}Sr в Белое море с водами Баренцева моря (2020 км³/год) и возврата ему распресненных (2200 км³/год) беломорских вод выбраны данные наблюдений за 1970 год. Этот год предшествует максимальному сбросу ^{90}Sr в Северное море (1972–1975 гг.). На этот год имеются экспериментальные определения ^{90}Sr в обоих морях [11, 19, 24]. Предполагалось, что при таких условиях можно корректней оценить обмен между морями ^{90}Sr (табл. 2). Вынос ^{90}Sr из Белого моря в 1.5 раза выше поступления в него ^{90}Sr с водами Баренцева моря. Часть этого превышения обусловлена разницей (1.1 раза) в объемах поступающих и выносимых вод, тогда как другая – более высоким содержанием ^{90}Sr в водах Белого моря. Из балансовой оценки следует, что Белое море для Баренцева является дополнительным источником ^{90}Sr . Роль Белого моря в загрязнении Баренцева моря номинальна, объем вод Белого моря в 40 раз меньше Баренцева моря. Вынос ^{90}Sr из Белого моря в 1970 г. превысил поступление на 12.0 ТБк.

Потери ^{90}Sr из Белого моря частично восполняются привносом ^{90}Sr со стоком рек. В 1971–1975 гг. средние концентрации ^{90}Sr в водах Сев. Двины, Онеги и Мезени изменялись от 29.1 до 23.6 Бк/м³ [8, 10]. Осредненная величина равна 26.4 Бк/м³. В Белое море с водами трех рек (154 км³) в 1970 г. поступило 4.0 ТБк ^{90}Sr . Сток рек на одну треть компенсировал потери (12 ТБк) ^{90}Sr из Белого моря. В 1970 году в Белое море с баренцевоморскими водами поступило ^{90}Sr в 6 раз больше, чем с речным стоком. Воды рек служат для Белого моря долговременным источником глобального ^{90}Sr , а обмен вод с Баренцевым морем – каналом естественного очищения вод. Обмен более «чистых» от ^{90}Sr баренцевоморских вод на более «грязные» воды Белого моря приводит к постепенному очищению беломорских вод. Сток рек поддерживает уровни ^{90}Sr в водах Белого моря. Однако не сток,

а обмен загрязненными ^{90}Sr водными массами между Белым и Баренцевым морями формирует современные уровни ^{90}Sr в водах Белого моря. ^{90}Sr является водным мигрантом. Поэтому наблюдаемый перенос ^{90}Sr из Белого моря в Баренцево согласуется с аналогичной миграцией и очищением беломорских вод от трития [25].

В Белом море уровни ^{90}Sr в воде удовлетворительно прогнозировались на срок 50 лет с помощью трехкомпонентной экспоненциальной модели. Сравнение расчетных уровней ^{90}Sr в воде с данными опыта подтвердили адекватность модели и возможность ее применения в оценках миграции ^{90}Sr . Анализ 50-летней миграции ^{90}Sr в сопряженной по стоку системе Белое море–Баренцево показал, что обмен водных масс между морями определяет процесса постепенного очищения вод Белого моря от глобального ^{90}Sr .

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шведов В.П., Патин С.А. Радиоактивность океанов и морей. М.: Атомиздат, 1966. 272 с.
2. Громов В.В., Москвин А.И., Сапожников Ю.А. Техногенная радиоактивность Мирового океана. М.: Атомэнергоиздат, 1985. 272 с.
3. Матишов Г.Г., Матишов Д.Г. Радионуклиды в системе региона Баренцева и Карского морей. Апатиты, 1994. 237 с.
4. Voipio A., Salo A. // *Nordic Hydrol.* 1971. Vol. 2. P. 57.
5. Вакуловский С.М., Никитин А.И., Чумичев В.Б. // *Атом. энергия.* 1988. Т. 65, № 1. С. 66.
6. Алекин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. Л.: Гидрометеоздат, 1984. 343 с.
7. Махонько А.П., Авраменко А.С., Бобовникова Ц.И., Чумичев В.Б. // *Метеорология и гидрология.* 1977. № 10. С. 62.
8. Бакунов Н.А. // *Вод. ресурсы.* 1999. Т. 26, № 2. С. 198.
9. Болтнева Л.И., Израэль Ю.А., Ионов В.А., Назаров И.М. // *Атом. энергия.* 1977. Т. 42, № 5. С. 355.
10. Chumichev V.B. Sr-90 Discharge with Main Rivers of Russia into Arctic Ocean during 1961–1990. Osteras, Norway: Scientific Committee of the Environmental Radioactivity in the Arctic and Antarctic, 1995. P.79-83.
11. Вакуловский С.М. // *Атом. энергия.* 2013. Т. 114, № 5. С. 296.
12. Kershaw P, Baxter A. // *Deep-Sea Res.*, 1995. Vol. 42, N 6. P. 1413.
13. Никитин А.И., Катрич И.Ю., Кабанов А.И., Чумичев В.Б., Смагин В.М. // *Атом. энергия.* 1991. Т. 71, № 2. С. 169.
14. Гедеонов Л.И., Блинов В.А., Иванова Л.И., Цариковская И.М. // *Атомные электрические станции.* М.: Энергоатомиздат, 1981. С. 159.
15. Чумичев В.Б. // *Тр. ИЭМ.* 1974. № 3(42). С. 63.
16. Бакунов Н.А. // *Метеорология и гидрология.* 2003. № 7. С. 69.
17. Добровольский А.Д., Залогин Б.С. *Моря СССР.* М.: Изд-во МГУ, 1982. 191 с.
18. Chumichev V. // *Third Int. Conf. on Environmental Radioactivity in the Arctic.* Tromse, Norway, June 1–5, 1997. Vol. 2. P. 189.
19. Сивинцев Ю.В., Вакуловский С.М., Васильев А.П., Высоцкий В.Л., Губин А.Т., Данилян В.А., Кобзев В.И., Крышев И.И., Лавковский С.А., Мазокин В.А., Никитин А.И., Петров О.И., Пологих Б.Г., Скорик Ю.И. Техногенные радионуклиды в морях, омывающих Россию: Белая книга 2000. М.: ИздАТ, 2005. P. 214.
20. Радиационная обстановка на территории России и сопредельных государств: Ежегодник. Гидрометеоздат, 1996–2015.
21. Методические рекомендации по определению радиоактивного загрязнения водных объектов / Под ред. С.М. Вакуловского. М.: Гидрометеоздат, 1986. 78 с.
22. Бакунов Н.А., Большианов Д.Ю., Макаров А.С. // *Радиохимия.* 2012. Т. 54, № 2. С. 188.
23. Левина С.Г., Шагина Н.Б., Аклеев А.В., Захаров С.Г., Шибкова Д.З., Дерягин В.В., Удачин В.Н., Попова И.Я., Земерова З.П. // *Радиационная биология. Радиоэкология.* 2008. Т. 48, № 5. С. 616.
24. Буянов Н.П., Лаптев М.И., Прудников Л.В., Осколкова Н.М. // V Всесоюз. науч. симпоз. «Вопросы смешения сточных вод и самоочищения водоемов». М.: 18–21 ноября 1975. С. 36.
25. Соيفер В.Н., Горячев В.А., Вакуловский С.М., Катрич И.Ю. Тритиевые исследования природных вод России. М.: ГЕОС, 2008. 286 с.