

**ЕРМОЛАЕВ**

**Вячеслав Михайлович**

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПЕРЕРАБОТКИ  
ГЕТЕРОГЕННЫХ ОТХОДОВ (ПУЛЬП)  
РАДИОХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

**02.00.14 – Радиохимия**

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

**диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Москва-2007

Работа выполнена в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина Российской академии наук

Научные руководители:

кандидат химических наук  
Е.В.Захарова

доктор химических наук,  
профессор В.П.Шилов

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник  
Ю.А.Сапожников

доктор технических наук  
В.М.Гелис

Ведущая организация:

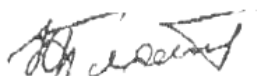
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского  
Российской академии наук  
(ГЕОХИ)

Защита диссертации состоится 31 мая 2007 года в 16-30 часов на заседании диссертационного совета Д 002.259.02 по присуждению ученой степени доктора наук в Институте физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН по адресу: 119991 Москва, Ленинский проспект, д. 31, стр. 4, конференц-зал; телефон для справок: 8(495)-955-46-56.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИФХЭ РАН (Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4).

Автореферат разослан 26 апреля 2007 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук



Н.П.Платонова

### **Актуальность работы**

Развитие атомной энергетики во многом зависит от успешного решения проблемы обращения с радиоактивными отходами, как постоянно образующимися, так и накопленными в процессе производства оружейного плутония. Существует группа радиоактивных отходов, для которой не была в свое время разработана технология переработки – это гетерогенные радиоактивные отходы (пульпы). К таким отходам относятся технологические пульпы, отличающиеся микро- и макрокомпонентными составами, илы бассейнов выдержки твэлов реакторных заводов, пульпы, образовавшиеся в процессе эксплуатации наземных хранилищ радиоактивных отходов (РАО) (пульпохранилищ, бассейнов, водохранилищ), а также речные иловые отложения, загрязнение которых произошло в результате работы проточных промышленных реакторов. Наибольшую опасность представляют технологические пульпы, образовавшиеся при производстве оружейного плутония. Значительные количества таких отходов накоплены на радиохимических предприятиях ПО «Маяк», ФГУП «ГХК» и ФГУП «СХК». В течение нескольких десятков лет отходы, содержащие взвеси, поступали в специальные емкости, и за время хранения произошло накопление в емкостях твердых фаз, содержащих значительные количества долгоживущих радионуклидов - продуктов деления, урана и трансураниевых элементов (ТУЭ). Наиболее трудным объектом для исследований являются пульпы, которые в процессе длительного хранения в условиях повышенных температур и полей ионизирующего излучения претерпели существенные изменения фазового состава.

В настоящее время обращению с такими отходами уделяют большое внимание. В частности, решение проблемы обезвреживания радиоактивных пульп выделено в отдельный пункт в перечне первоочередных задач Росатома.

Проблема обращения с радиоактивными отходами, накопленными в ходе выполнения оборонных ядерных программ, является важной задачей не только для России, но и для других стран, обладающих технологиями получения делящихся материалов. Ситуация с гетерогенными РАО в России и США имеет много общего: отсутствие разработанной на начальном этапе производства стратегии обращения с отходами, окончание срока эксплуатации емкостей-хранилищ и связанные с этим экологические проблемы. В США разработка технологии обезвреживания высокоактивных гетерогенных отходов Хэнфорда считается одной из приоритетных проблем ДОО США. На решение задачи ликвидации наземных хранилищ гетерогенных отходов (танков) Хэнфорда в США выделяются большие средства, над проблемой работают Национальные лаборатории.

Для разработки технологии утилизации таких отходов необходима достоверная информация о макро- и макрокомпонентных составах, химических формах существования плутония и других долгоживущих радионуклидов в подобных системах. Такие данные позволят оптимизировать способы извлечения радионуклидов из твердых фаз пульп и определить способ их последующего долговременного хранения.

Переработка гетерогенных РАО является не только важной экологической задачей, но и сложной технологической проблемой, которая не может быть успешно решена без научно-обоснованного подхода к обращению с такими отходами. Отсюда очевидна научная и практическая актуальность работы.

**Целью работы является** определение составов и свойств гетерогенных радиоактивных отходов (пульп), хранящихся в емкостях ГХК, установление форм нахождения в твердых фазах долгоживущих радионуклидов (продуктов деления, урана и плутония) и разработка методов их извлечения, включая:

- изучение химического, радиохимического и фазового составов реальных пульп, накопленных за время эксплуатации емкостей-хранилищ (30-40 лет);
- термодинамическое и химическое моделирование составов твердых фаз гетерогенных отходов, формирующихся в течение длительного времени в гидро-термальных условиях;
- исследование межфазного распределения полимерного плутония на оксидно-гидроксидных фазах, входящих в состав пульп;
- изучение окислительно-восстановительных реакций полимерного плутония (IV);
- исследование кинетики реакций извлечения плутония из реальных пульп при взаимодействии с восстановительными растворами;
- разработку способов выделения плутония из реальных пульп.

### **Научная новизна**

Проведен систематический анализ химического и радиохимического составов твердой фазы гетерогенных отходов, хранящихся в течение длительного времени в емкостях-хранилищах, и иловых отложений из бассейнов выдержки твэлов.

Разработан методический подход и проведено моделирование процесса формирования осадков в емкости, оценено изменение фазового состава осадков, в том числе содержащих уран и плутоний, в зависимости от температуры и времени хранения.

Впервые проведено исследование фазового состава реальных гетерогенных отходов. Установлено, что при их длительном хранении происходит образование минералоподобных фаз. Показано, что присутствующие в реальных отходах фазы, идентичны определенным при моделировании.

Проведено спектроскопическое исследование поведения полимерного Pu(IV) в различных окислительно-восстановительных системах. Разработаны способы перевода «состаренного» полимерного плутония в ионную форму с использованием реагентов, обладающих окислительными или восстановительными свойствами, в присутствии катализаторов.

На основании результатов термодинамического и химического моделирования, данных кинетических экспериментов на реальных осадках были разработаны схемы извлечения плутония, урана и других радионуклидов из гетерогенных систем и проведена их проверка на пульпах, отобранных из емкости-хранилища.

### **Практическая значимость работы**

Основные результаты, полученные автором, использованы в разрабатываемой технологии обращения с гетерогенными отходами. Предлагаемые методы позволяют в зависимости от типа гетерогенных отходов извлечь от 60 до 99% плутония, находящегося в твердой фазе. Эти методы технологичны и могут быть использованы при переработке пульп на радиохимических предприятиях. Проведены опытно-промышленные испытания предложенных методов на ГХК.

## На защиту выносятся

- результаты термодинамического и химического моделирования процессов образования фаз в составе осадков гетерогенных отходов различных типов, формирующихся в течение длительного времени в гидротермальных условиях;
- установленные закономерности трансформации реальных радиоактивных пульп на основе оксидно-гидроксидных соединений железа, марганца, хрома, никеля, алюминия, уран- и кремнийсодержащих фаз в условиях длительного хранения при повышенных температурах;
- результаты исследования окислительно-восстановительных реакций плутония(IV) в полимерной форме;
- изучение эффективности извлечения плутония из твердой фазы гетерогенных отходов восстановительными и окислительными растворами различного состава;
- данные исследований по извлечению плутония, урана и долгоживущих продуктов деления из гетерогенных систем разных типов.

**Апробация работы:** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на первой, второй, третьей и пятой Российских конференциях по радиохимии (г. Дубна, 17-19 мая 1994 г., г. Дмитровград, 27-31 октября 1997 г., г. Санкт-Петербург, 28 ноября - 1 декабря 2000 г., г. Дубна, 23-27 октября 2006 г.); на конференции Института физической химии на рубеже веков. Москва, 21-23 марта 2000; на международных конференциях: 1) SPECTRUM'94 Atlanta, Georgia, USA, August 14-18, 1994; 2) Fifth international conference on radioactive waste management and environmental remediation (ICEM'95) Berlin, Germany, September 3-7, 1995; 3) HLW, LLW, Mixed Wastes and Environmental Restoration - Working Towards a cleaner Environment (WM'96), Tucson, Arizona, February 25-29, 1996; 4) Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation (ICEM'97), Singapore, October 12-16, 1997 г.

**Публикации.** По материалам диссертации опубликовано 4 статьи.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из 7 глав, введения и выводов, изложенных на страницах машинописного текста, включая рисунков, таблиц. Библиография содержит наименований.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** показана актуальность работы, сформулированы основные цели, обоснована научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**Обзор литературы** (главы I, II, III).

В обзоре приведены общие сведения об основных видах гетерогенных отходов, хранящихся на отечественных радиохимических предприятиях, их составах, условиях хранения, предлагаемых методах извлечения отходов из емкостей, и их последующей переработки, связанной с выделением плутония, урана и других радиоактивных элементов. Описан также зарубежный опыт обращения с гетерогенными отходами, хранящимися в Хэнфорде и на других предприятиях США. Далее обсуждаются реакции трансформации в гидротермальных условиях гидроксидов железа, хрома, алюминия и др., входящих в состав гетерогенных отходов, в том числе синтез минералоподобных фаз.

Во второй части обзора рассмотрены различные химические процессы, в том числе, происходящие в гетерогенных системах, позволяющие переводить в жид-

кую фазу уран, плутоний и долгоживущие продукты деления, а также окислительно-восстановительные реакции с участием плутония, находящегося в полимерной форме. Приводятся данные по физическим методам разрушения осадков и интенсификации гетерогенных реакций.

На основании анализа литературных данных определены основные направления исследований, обоснован выбор объектов и методов исследований.

#### ГЛАВА IV. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАЛЬНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ОТХОДОВ

За время работы ГХК в емкости-хранилища (объем 3200 м<sup>3</sup>) поступали различные типы гетерогенных отходов: гидроксидные (Fe, Mn, Cr и т.д.) пульпы, образовавшиеся при нейтрализации дренажно-десорбирующих растворов; ферроцианидные пульпы; кубовые остатки после выпаривания щелочных производственных растворов; осадки гидроксида алюминия, образовавшиеся при разложении щелочно-алюминатных растворов; марганцево-ниобиевые пульпы; силикагель; отработанные ионообменные смолы; осадки фторида кальция; продукты деструкции экстрагента и т. д. Эти отходы содержали твердую фазу в виде взвесей, которые после отстаивания накапливались в нижней части емкостей, что привело к образованию пульп. В процессе работы радиохимических заводов изменялись технологии выделения плутония, соответственно, менялся состав отходов, поступающих в емкости-хранилища. Сформировавшаяся твердая фаза пульп имеет сложный и неоднородный состав, так как в емкости поступали разные отходы и осадки не перемешивались.

В течение длительной эксплуатации хранилищ происходило старение осадков, наиболее интенсивно - в нижнем слое осадка. Развитию этих процессов способствовали действие полей ионизирующего излучения и повышенные температуры. В результате за 20-30 лет хранения в нижней части емкостей сформировались плотные структурированные осадки.

Исходя из химического и радиохимического составов поступавших отходов и режима эксплуатации хранилищ, пульпы, находящиеся в емкостях, можно условно разделить на три слоя: верхний подвижный слой, средний малоподвижный слой и нижний, достаточно прочный слой труднорастворимого осадка.

##### *Исследование химического и радиохимического составов пульп*

В процессе проведения исследований проанализировано более 20 образцов реальных пульп, извлеченных из одной емкости в разные периоды времени. Для выполнения химического и радиохимического анализов проводили последовательное растворение твердых фаз при 95°С в концентрированных растворах минеральных кислот, содержащих фторид-ионы, и щелочи. Труднорастворимую часть осадка переводили в раствор после сплавления с карбонатом щелочного металла (табл. 1).

В 1990 и 1994 гг. извлечены пробы из верхнего слоя пульпы, а проба в 1999г. - после начала работы пульпоподъемного оборудования (гидроэлеватора). Установлены значительные различия в содержании плутония, урана и уровнях β- и γ-активности. При переходе от верхнего к нижнему слою содержание плутония возрастает, аналогичная закономерность наблюдается для Fe, Cr, Mn и Ni. Для урана наблюдается обратная зависимость, что связано с растворением урансодержащих соединений в процессе извлечения пульпы. Основной вклад в β-активность

твердой фазы вносит  $^{90}\text{Sr}$ , а в общую  $\gamma$ -активность -  $^{137}\text{Cs}$ . Кроме того, в осадках присутствовали короткоживущие радионуклиды:  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ ,  $^{125}\text{Sb}$  и  $^{144}\text{Ce}$ .

Таблица 1 - Химический и радиохимический составы проб пульпы

Компонент	Единица измерения	Год отбора пробы пульпы из слоя				
		верхнего			нижнего	
		1990	1994	1999	2005	2005
Pu	мг/дм <sup>3</sup>	27,7	60,1	111	207	236
U	г/дм <sup>3</sup>	33,4	13,0	18,4	12,5	3,6
Fe	-"-	0,8	1,8	7,2	28,7	36,5
SiO <sub>2</sub>	-"-	7,1	2,7	5,1	9,0	1,1
Al	-"-	5,3	1,2	1,5	9,1	9,9
Cr	-"-	0,2	0,2	7,2	3,0	3,4
Mn	-"-	5,4	1,3	6,2	42,8	51,6
Ni	-"-	0,9	0,2	2,4	15,9	17,8
МЭД	мкР/с·л	20	11,6	19,6	43,4	58,0
$\beta$ -изл.	Ки/дм <sup>3</sup>	12	3,5	2,8	2,5	2,6
$\rho$	г/см <sup>3</sup>	1,13	1,20	1,41	1,44	1,49

Результаты химического анализа не позволяют сделать вывод о фазовом составе осадков.

#### *Исследование фазового состава пульпы*

На рентгенограммах исходной пульпы множество отражений имеют близкие углы и накладываются друг на друга, для всех рентгенограмм наблюдается наличие при малых углах отражения сильного гало, что характерно для аморфных соединений.

Сравнение рентгенограммы исходного образца осадка с рентгенограммами того же осадка после многократной обработки твердой фазы горячей водой или разбавленной кислотой позволило выделить наборы отражений, соответствующих кристаллическим фазам диураната натрия ( $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ) или минерала кларкеита ( $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Pb})_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), минералов гематита ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), таковита ( $\text{Ni}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), канкринита -  $(\text{Na}-\text{Ca})_{7-8}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \times (\text{CO}_3, \text{SO}_4, \text{Cl})_{1.5-2} \cdot 1-5\text{H}_2\text{O}$  и байерита -  $\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$ .

Уранаты щелочных и щелочноземельных металлов в виде индивидуальных соединений в емкости не направляли. В основном, уран присутствовал в отходах как в форме простых и полимеризованных катионов уранила, так и в виде различных сложных гидролизированных форм урана (VI). В системе  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2\text{-NaOH-NaNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при значениях  $\text{pH} > 8$  образуется диуранат натрия. В составе поступивших в емкость отходов среди катионов преобладает ион натрия,  $\text{pH}$  жидкой фазы в системе поддерживается на уровне  $\sim 10$ , таким образом, постоянно существовали условия для образования этой фазы.

Природный гематит всегда содержит примеси Ti, Al, Mn, Cr, Ni, Co, SiO<sub>2</sub> и Fe(II), что приводит к некоторому изменению параметров кристаллической решетки и, как следствие, к небольшому изменению в величинах межплоскостных расстояний и относительной интенсивности отражений. Видимо, именно этим объясняются некоторые различия между рентгенограммами исследованных образцов пульпы и эталонным образцом  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Таковит образует в природе глиноподобные агрегаты, ассоциированные с гиббситом, в них присутствуют примеси оксидов Ca, Fe и Si. Содержание таковита в твердой фазе пульпы ниже, чем гематита. Байерит и канкринит были обнаружены не во всех образцах.

Таким образом, в образцах пульп, хранящихся в емкостях, не были обнаружены фазы, которые первоначально направляли на хранение, но одновременно зафиксированы кристаллические фазы, имеющие структуру минералов, таких как кларкеит, гематит, байерит и таковит. Образование подобных фаз происходит вследствие перехода макрокомпонетов декантата с высоким содержанием солей в твердую фазу, а также длительного воздействия на осадки повышенных температур и полей ионизирующего излучения.

#### *Исследование химического, радиохимического составов донных отложений и илов*

Другой тип пульп представляют собой донные отложения бассейнов выдержки твэлов, которые находятся под слоем обессоленной воды при нормальной температуре. Оценивая состав кристаллических фаз, присутствующих в этих осадках, можно отметить, что они представляют собой смесь большого количества распространенных порообразующих минералов (кварц, хлорит, биотит, каолинит, ортоклаз). Формирование этих осадков произошло в результате попадания в бассейн тонкодисперсных минеральных частиц. Эти минералы не претерпели каких-либо существенных изменений своей структуры в составе отложений за время эксплуатации бассейнов.

#### ГЛАВА V. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И ХРАНЕНИЯ ПУЛЬП В ЕМКОСТЯХ

При выполнении рентгенофазовых исследований реальных пульп были идентифицированы не все образовавшиеся кристаллические фазы, что связано с фазовой неоднородностью осадка в объеме емкости, сложностью отбора проб и проведения исследований, учитывая высокий уровень активности пульп. Однако, для определения способов переработки пульп необходима более детальная информация о фазовом составе осадков и его изменении в процессе хранения. С этой целью выполнено термодинамическое и химическое моделирование происходящих в емкости процессов.

##### *Термодинамическое моделирование*

Реакции, происходящие при длительном хранении радиоактивных пульп в условиях повышенных температур, во многом сходны с процессами, наблюдаемыми в геологической среде в гидротермальных условиях. Поэтому для оценки фазового состава осадков выполнен компьютерный расчет равновесного состава многокомпонентных систем, применяемый для геохимического моделирования процессов минералообразования.

При расчете химических взаимодействий использован комплекс для геохимического моделирования GEOCHEQ, состоящий из программы расчета равновесий методом минимизации свободной энергии и сопряженной с ней базы термодинамических данных. Основу ее составляет база данных SUPCRT92 с рядом изменений и дополнений. В частности, были введены в базу термодинамические данные по соединениям урана и плутония, полученные в последние годы. Для описания химических взаимодействий растворов и осадков была взята 14-ти ком-



понентная система: **O - H - Ca - Al - U - C - Si - N - Pu - Cr - Na - Mn - Fe - Ni**. В качестве возможных рассматривали 72 твердые фазы, 6 компонентов газовой фазы и 108 компонентов водного раствора.

В реальных условиях в промежуточной емкости проводили нейтрализацию кислых и щелочных отходов до pH 10-11. Такие отходы с образовавшимися взвешью поступали в емкость-хранилище.

Для моделирования этого процесса использованы растворы следующего состава (г/дм<sup>3</sup>): кислый - HNO<sub>3</sub> – 30; Al – 3,0; Fe – 10,0; Cr – 2,0; Mn – 3,0; Ni – 2,0; Ca – 0,7; U – 10,0; Pu – 0,1 и щелочной - NaOH – 200; SiO<sub>2</sub> – 3,0. Расчеты показали, что значение pH равное 11 достигается при соотношении объемов кислого и щелочного растворов 1:0,4, при 100°С образуется осадок, состоящий из гематита (31%об.), андрадита (Ca<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>) (9,4%), гибсита (23%), диураната натрия (12,9%), окиси хрома (9,8%), нефелина (NaAlSiO<sub>4</sub>) (0,4%), пиролюзита (MnO<sub>2</sub>) (8,1%), оксида никеля (4,6%) и диоксида плутония. Общий объем осадка при нейтрализации 1 м<sup>3</sup> модельного отхода составляет 8,13 дм<sup>3</sup>. Такой минеральный состав осадка использован в дальнейших расчетах.

Изменения минерального состава осадка рассчитаны, исходя из режима эксплуатации емкости при долговременном хранении пульп в зависимости от температуры (80-180°С) и объема раствора, контактировавшего с осадком (25, 100, 500 и 1000 м<sup>3</sup>). Расчеты при температуре выше 140°С позволяют уточнить направленность развития гидротермальных преобразований. В обоих случаях состав модельного раствора, контактировавшего с осадком, соответствовал составу реального декантата (г/дм<sup>3</sup>): NaOH – 8; NaNO<sub>3</sub> – 150; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – 4; Al – 2; SiO<sub>2</sub> – 0,05.

Результаты термодинамических расчетов (рис. 1, 2) дают представление о возможном фазовом составе осадка, формирующегося при различных температурах (от 80 до 180°С). Изменение состава осадка в зависимости от времени хранения пульп в емкостях моделировали путем увеличения объема декантата, контактировавшего с осадком (Т:Ж=0,008:25 и 0,008:1000). Температурный диапазон и соотношения фаз выбраны с учетом условий формирования верхнего и нижнего слоев пульпы в емкости. Такой подход позволяет оценить закономерности изменения минерального состава осадков в процессе долговременного хранения.

Всего в рассмотренных системах в результате химических реакций между осадком и декантатом образовалось 14 твердых фаз. Во всех случаях плутоний находился в виде PuO<sub>2</sub>. На диаграммах он не обозначен в связи с относительно малым вкладом в объем осадков (~0,05%).

Из представленных результатов следует, что при увеличении объема декантата число твердых фаз уменьшается с 14 до 9: гематит (32,1%об.), нефелин (32,7%), диуранат натрия (12,4%), MnO<sub>2</sub> (7,8%), кальцит (7,5%), NiO (4,4%), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,8%), андрадит (0,2%) и диоксид плутония (0,05%) (рис. 2). Практически неизменным остается объем фаз гематита, диураната натрия, MnO<sub>2</sub> и NiO. Образование фаз родохрозита (MnCO<sub>3</sub>) и эпидота (Ca<sub>2</sub>FeAl<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>OH) наблюдаются в условиях, моделирующих формирование верхнего слоя осадка, а при 120-140°С гиббсит трансформируется в диаспор (рис. 1). В условиях, моделирующих формирование нижнего слоя осадка, с повышением температуры исчезают фазы гиббсита, андрадита и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, появляется кальцит, увеличивается вклад нефелина (рис. 2).

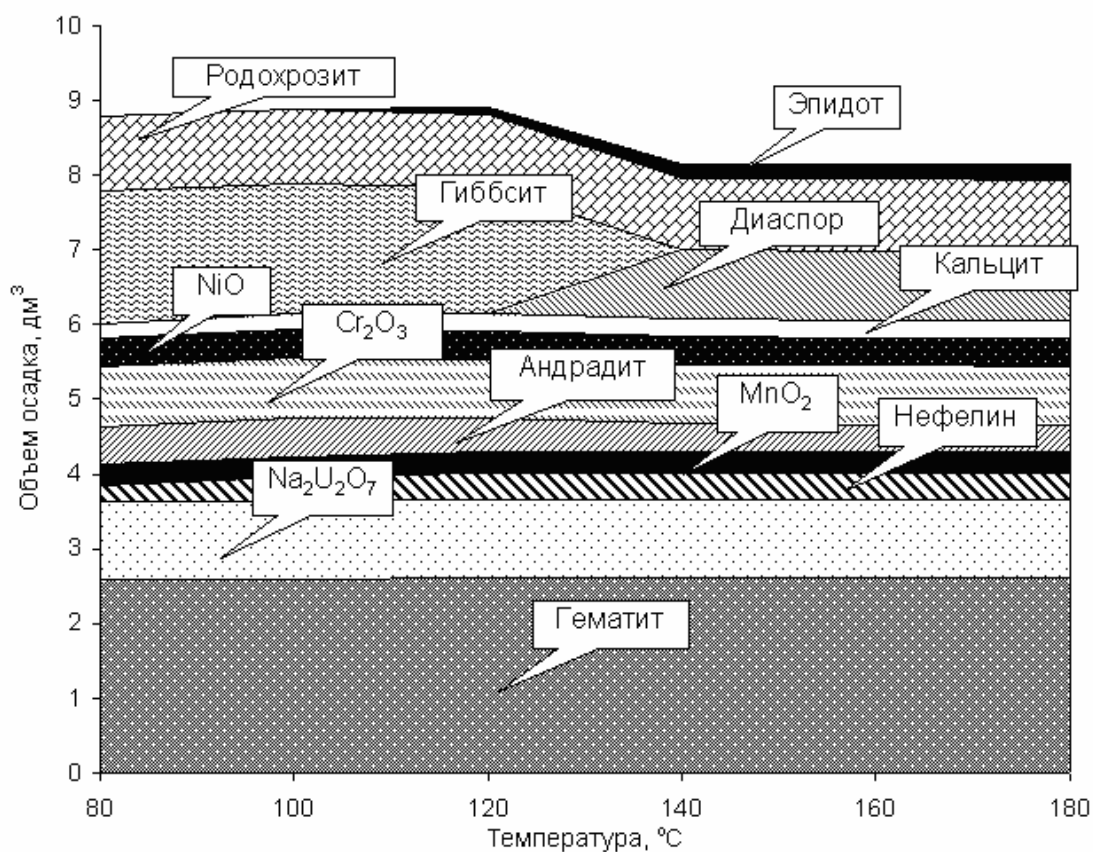


Рис. 1 – Изменения равновесного минерального состава осадков (дм<sup>3</sup>) в зависимости от температуры (Т:Ж=0,008:25, верхний слой пульпы)

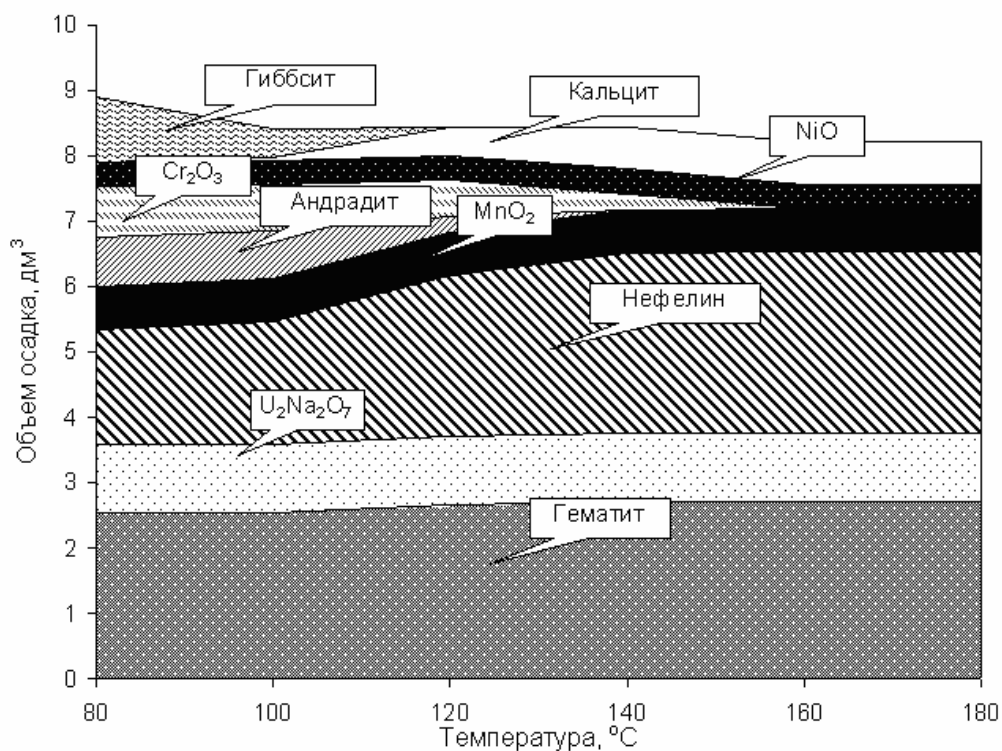


Рис. 2 – Изменения равновесного минерального состава осадков (дм<sup>3</sup>) в зависимости от температуры (Т:Ж=0,008:1000, нижний слой пульпы)

Необходимо отметить, что выполненные расчеты не учитывают возможность образования твердых растворов и смешанных минералов. Поэтому в условиях емкости-хранилища более вероятно образование не нефелина и оксида хрома, а канкринита  $(\text{Na-Ca})_{7-8}[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}] \times (\text{CO}_3, \text{SO}_4, \text{Cl})_{1.5-2} \cdot 1-5\text{H}_2\text{O}$  и хромитов (хромшпинелидов) с общей формулой  $(\text{Mg,Fe})(\text{Cr,Al,Fe})_2\text{O}_4$ .

Таким образом, по результатам термодинамического моделирования в емкости-хранилище могли образоваться три группы минералов:

оксиды и другие кислородные соединения - гематит (гетит), гиббсит (бемит), хромит, диоксид марганца, бунзенит ( $\text{NiO}$ ) и диуранат натрия;

карбонаты - кальцит и родохрозит;

алюмосиликаты – канкринит, эпидот, андрадит.

### Химическое моделирование

Исследования фазовых превращений в модельных осадках проведены в гидротермальных условиях, используя те же составы кислого и щелочного растворов и режим осаждения, что и при термодинамическом моделировании, а также модельные составы с повышенным содержанием одного или нескольких компонентов (табл. 2).

Таблица 2 - Характеристика твердых фаз, полученных при химическом моделировании процесса формирования осадков в гидротермальных условиях

№ опыта	Компоненты, исключенные из состава	Компоненты, концентрация которых увеличена	Условия опыта		Характеристика твердой фазы
			t, °C	τ, ч	
1	нет	нет	150	100	аморфный осадок
2	-"-	-"-	150	200	низкая степень кристалличности осадка
3	-"-	-"-	230	100	-"-
4	Si	U	150	100	$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$
5	Si	U	230	100	-"-
6	Si	U, Fe	150	100	$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
7	U	нет	150	100	аморфный осадок
8	Si	-"-	150	100	-"-
9	U, Si	-"-	150	100	-"-
10	U, Si	Fe	150	100	следы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
11	U, Si	Fe	150	200	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}(\text{OH})$
12	U, Si	Fe	230	100	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
13	U, Si	Al, Ni	230	100	$\text{Ni}_5\text{Al}_4\text{O}_3(\text{OH})_{10} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

По данным РФА в твердой фазе модельной пульпы, выдержанной в течение 210 ч при  $110^\circ\text{C}$ , не происходит фазовых превращений, но при этом наблюдается увеличение плотности осадка ( $1,086-1,102 \text{ г/см}^3$ ), связанное с вытеснением неструктурной воды. С ростом температуры до  $150^\circ\text{C}$  плотность осадка возрастает до  $1,199 \text{ г/см}^3$  с одновременным началом кристаллизации фаз. При повышении температуры до  $230^\circ\text{C}$  плотность осадка через 210 ч достигает  $1,29-1,32 \text{ г/см}^3$ .

В реальных условиях плотность осадков в пробах, отобранных из одной емкости, существенно отличается и изменяется в диапазоне от  $1,13$  до  $1,49 \text{ г/см}^3$  (табл. 1). Такое изменение не может быть следствием только структурных преоб-

разований. Установлено, что с увеличением содержания урана (от 0 до 96,6 г/дм<sup>3</sup>) плотность модельной пульпы, выдержанной при 95°C в течение 210 ч, возрастает с 1,087 до 1,266 г/дм<sup>3</sup>. Таким образом, в реальной системе плотность осадков зависит от температуры, времени старения и содержания урана.

В исследуемой системе процесс образования кристаллических фаз протекает очень медленно, если все компоненты формирующихся фаз находятся в сопоставимых концентрациях. Поэтому для получения фаз, присутствие которых установлено по результатам РФА реальных пульп и при термодинамическом моделировании, исследованы системы, в которых концентрация одного или двух компонентов существенно превышает концентрации других. Такой прием позволил провести направленный синтез фаз, образование которых в реальных условиях происходит в течение длительного времени.

Увеличение продолжительности взаимодействия или повышение температуры не приводит к формированию в твердой фазе модельной пульпы кристаллических фаз (табл. 2, опыты 1-3). При повышении на порядок в системе содержания урана в отсутствие силикат-ионов образуется кристаллическая фаза диураната натрия Na<sub>2</sub>U<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (оп. 4, 5). При одновременном увеличении содержания урана и железа образуются две кристаллические фазы: диуранат натрия и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематит) (оп. 6). Последовательное исключение из модельной системы соединений урана и кремния приводит к образованию аморфных осадков (оп.7-9).

Увеличение содержания Fe в системе в отсутствие U и Si приводит к формированию кристаллической фазы  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (оп.10-12). Если раствор над осадком имеет pH > 10, то наряду с  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствует FeO(OH) (гетит) (оп. 11).

При десятикратном избытке Al, Ni в отсутствие U, Si и дополнительном введении в систему карбоната натрия обнаружен минерал таковит (оп.13).

Оценена также возможность образования в гидротермальных условиях новых кристаллических фаз, содержащих плутоний и железо. Для этого проводили нейтрализацию раствора, содержащего нитраты Fe и Pu (мольное соотношение 1:5), раствором 1 моль/л NaOH; образовавшийся осадок гидроксидов Fe и Pu промывали раствором NaOH и в контакте с новой порцией такого раствора выдерживали при 200°C в автоклаве 3 сут. Методом РФА (камера Гинье  $\varnothing$ 100 мм, CuK $\alpha_1$ ) показано, что осадок является смесью кристаллического диоксида плутония и гематита (слабые широкие линии, соответствующие отдельным соединениям). Таким образом, гидроксиды железа и плутония в условиях опыта общей кристаллической фазы не образуют.

Направляющиеся на хранение в емкости отходы являются практически бесструктурными системами, их дисперсная фаза состоит преимущественно из аморфных частиц. Начальным этапом структурообразования в таких системах является формирование коагуляционных структур в процессе старения аморфных частиц. Для емкостей-хранилищ этот процесс соответствует естественному уплотнению осадка в результате постепенного вытеснения адсорбционной воды. При долговременном старении осадков эти процессы получают дальнейшее развитие под действием температуры и полей ионизирующего излучения, что приводит к повышению степени кристаллическости осадков и формированию индивидуальных кристаллических фаз.

Таким образом, процессы, происходящие в твердой фазе при хранении пульпы, сопровождаются уменьшением содержания структурной и неструктурной

воды и образованием соединений с упорядоченными кристаллическими структурами, преимущественно на основе оксидов-гидроксидов металлов.

#### *Моделирование процессов распределения плутония на отдельных фазах, составляющих осадки*

Межфазное распределение плутония в емкости определяется возможностью его фиксации частицами осадка, способностью к перераспределению между фазами в процессе хранения пульпы, возможно также образование соединений Pu.

Изучено поведение плутония (исходные формы – ионная и полимерная) в присутствии или при формировании основных соединений, входящих в состав пульпы: оксидов железа и марганца, силикагеля, гидроксида ниобия и ферроцианида калия-никеля в интервале pH 1,5-7,5. Фазы оксидов железа и марганца получены при проведении экспериментального моделирования пульпы в гидротермальных условиях.

Показано, что помимо образования собственной фазы гидроксида плутония, на гематите происходит его сорбция. В присутствии диоксида марганца плутоний в ионной форме на 40-50% остается в растворе, вероятно, за счет окисления Pu(IV) до Pu(VI), менее склонного к гидролизу и сорбционному поглощению. В присутствии силикагеля формируется в основном собственная фаза гидроксида плутония. Осадок гидроксида ниобия в процессе его образования захватывает практически весь плутоний, так как соосаждение фаз происходит при более низких значениях pH, чем формирование гидроксида плутония. В случае осадка смешанного ферроцианида калия-никеля не наблюдается резкого снижения концентрации плутония за счет сорбции или образования собственной фазы гидроксида, что связано с образованием в слабокислой и нейтральной средах достаточно растворимых ферроцианидных соединений плутония.

#### ГЛАВА VI ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ПЛУТОНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛИТЕЛЕЙ И ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ

Плутоний мог поступать в емкости в составе отходов в различных формах: ионной, полимерной (не извлеченной при экстракции), псевдоколлоидной, сорбированный на взвесах, или в виде собственной фазы частиц гидроксида.

Структура полимера плутония подобна структуре  $\text{PuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , поэтому превращение полимера в ионные формы требует почти таких же приемов, как и растворение гидратированного диоксида плутония. Растворение состаренного в течение ~4 лет полимерного плутония проводили с использованием окислительно-восстановительных реагентов.

В работе использован полимерный Pu(IV), полученный при растворении тщательно отмытого от ионов аммония осадка гидроксида плутония в минимальном количестве 1 моль/л азотной кислоты (молярное отношение  $\text{HNO}_3 : \text{Pu} \leq 3$ ) при нагревании до 60°C. Концентрация плутония в растворах составляла 2,8 ммоль/л. Запись электронных спектров проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-3101-PC в интервале длин волн 300-1000 нм. Концентрации плутония в различных степенях окисления определяли по интенсивности полос поглощения: при 602,6 и 566,6 нм для Pu(III), 475,4 нм для Pu(IV) и 830,5 нм для Pu(VI). Все реакции проводили в закрытых сосудах, из которых раствор можно было без нарушения герметичности переливать в оптическую кварцевую кювету толщиной 10 мм.

При действии растворов азотной кислоты с концентрацией выше 1 моль/л на полимерный плутоний в первый момент наблюдается коагуляция коллоида и вы-

падение осадка гидроксида плутония. В более разбавленных азотнокислых растворах гомогенность коллоидного раствора сохраняется.

На рис. 3 (кривая 1) приведен электронный спектр 0,5 моль/л раствора  $\text{HNO}_3$ , содержащего полимерный плутоний, после нескольких суток выдержки. Полного растворения полимерного плутония только за счет действия азотной кислоты не удалось добиться. Максимальная доля  $\text{Pu}^{4+}$  в 6,0 моль/л  $\text{HNO}_3$  составила не более 10% (рис. 3, кривая 3).

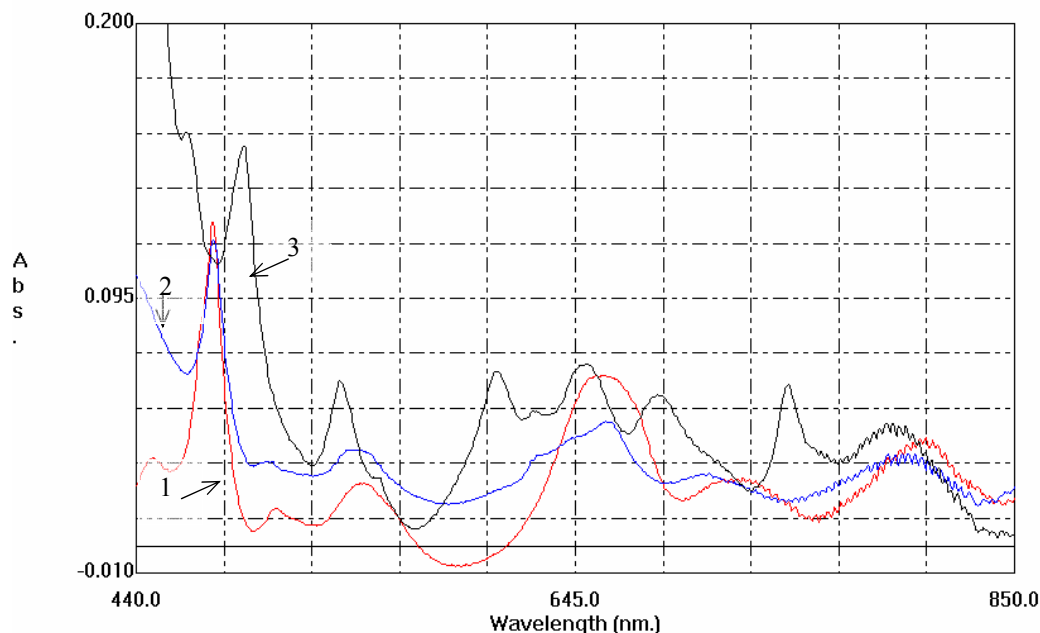


Рис. 3 - Электронный спектр раствора полимера  $\text{Pu(IV)}$  после контакта с 0,35 моль/л  $\text{HNO}_3$  (1), 1,0 моль/л  $\text{HNO}_3$  (2) и 6,0 моль/л  $\text{HNO}_3$  (3).

Изучали эффективность растворения состаренного полимерного плутония в разбавленных кислотах с использованием восстановителей: пероксида водорода, гидрохинона, гидросиламина и урана(IV). Известно, что перечисленные реагенты восстанавливают ионную форму  $\text{Pu}^{4+}$  до  $\text{Pu}^{3+}$ . Однако при взаимодействии с полимерным  $\text{Pu(IV)}$  пероксид водорода оказался неэффективным. Применение гидрохинона эффективно в случае присутствия соединений  $\text{Fe(III)}$ , выполняющих роль катализатора. Такие условия будут существовать при переработке гетерогенных РАО, содержащих в своем составе соединения железа. Гидросиламин (сернокислый) с концентрацией 0,26 моль/л в 0,5 моль/л растворе  $\text{HNO}_3$  при нагревании до  $60^\circ\text{C}$  в течение 3 ч переводит полимерный плутоний (IV) в плутоний (III). Гидросиламин (азотнокислый) с концентрацией 0,08 моль/л в 0,5 моль/л растворе  $\text{HNO}_3$  при температуре  $20^\circ\text{C}$  за 6 ч также переводит полимерный плутоний (IV) в плутоний (III). Уран (IV) при концентрации  $9 \cdot 10^{-3}$  моль/л в 0,5 моль/л растворе  $\text{HNO}_3$  за 2 суток при температуре  $20^\circ\text{C}$  восстанавливает полимерный плутоний (IV) до плутония (III).

Исследовали также возможность применения окислителей для переработки гетерогенных РАО. Для разрушения полимерного плутония (IV) были выбраны  $\text{KMnO}_4$ , смесь  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe(NO}_3)_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 +$  катализатор.

Добавление к раствору полимера  $\text{Pu(IV)}$  в 0,5 моль/л  $\text{HNO}_3$  навески  $\text{KMnO}_4$  (до 0,01 моль/л) приводит через 3 ч к практически полному окислению плутония до  $\text{PuO}_2^{2+}$ , но при этом выпадает осадок  $\text{MnO}_2$ . Взаимодействие полимерного  $\text{Pu(IV)}$  в

0,5 моль/л  $\text{HNO}_3$  с 0,2 моль/л  $\text{H}_2\text{O}_2$  и 0,09 моль/л  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  за 8 ч при  $60^\circ\text{C}$  не привело к заметному образованию  $\text{Pu}(\text{VI})$ .

Разложение полимера  $\text{Pu}(\text{IV})$  в присутствии  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  проводили в течение 5 сут в 0,5 моль/л  $\text{HNO}_3$  при концентрации персульфата натрия 0,1 моль/л. В результате реакции накопление  $\text{Pu}(\text{VI})$  составило 1 % и дальнейшая выдержка раствора, а также добавление персульфата и нагревание до  $96^\circ\text{C}$  не приводит к повышению его содержания. В растворе наблюдается только медленное накопление ионного  $\text{Pu}(\text{IV})$ .

Реакции с ионами  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  заметно ускоряются в присутствии не только солей  $\text{Ag}$ , но и переходных металлов, играющих роль катализаторов. Изучали возможность использования в качестве катализаторов нитратов серебра, меди, никеля и кобальта (табл. 3).

Таблица 3 - Окисление полимера  $\text{Pu}(\text{IV})$  до  $\text{Pu}(\text{VI})$  в 1 моль/л растворе  $\text{HNO}_3$ , содержащем 0,06 моль/л персульфата натрия, в присутствии солей металлов,  $20^\circ\text{C}$

Катализатор	Время контакта, сут	Содержание $\text{Pu}(\text{VI})$ в растворе, %
Без катализатора	5	8
$\text{AgNO}_3$	2	6
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	2	11
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	2	95
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	2	9

Максимальная степень окисления плутония (IV) до  $\text{PuO}_2^{2+}$  наблюдается только в случае использования в качестве катализатора соли кобальта, поэтому все последующие опыты с персульфатом натрия проводили в его присутствии. Определяли оптимальные условия реакции (табл. 4).

Таблица 4 - Окисление полимера  $\text{Pu}(\text{IV})$  до  $\text{Pu}(\text{VI})$  в азотнокислых растворах, содержащих 0,06 моль/л персульфата натрия, в присутствии нитрата кобальта

Концентрация $\text{HNO}_3$ , моль/л	Температура, $^\circ\text{C}$	Время контакта, ч	Содержание $\text{Pu}(\text{VI})$ в растворе, %
0,5	25	24	98
1,0	25	24	70
2,0	25	24	70
3,0	25	24	23
0,5	60	8	99
1,0	60	8	76
2,0	60	8	70
3,0	60	8	23

Практически полного окисления плутония (IV) удалось добиться только в 0,5 моль/л растворе  $\text{HNO}_3$  (рис. 4, кривая 3). Однако в этом случае требуется большее время для перевода полимерного плутония в ионную форму  $\text{Pu}^{4+}$ . При концентрации  $\text{HNO}_3$  выше 2 моль/л рост содержания персульфата и соли кобальта в растворе не приводит к заметному увеличению в растворе концентрации  $\text{PuO}_2^{2+}$ .

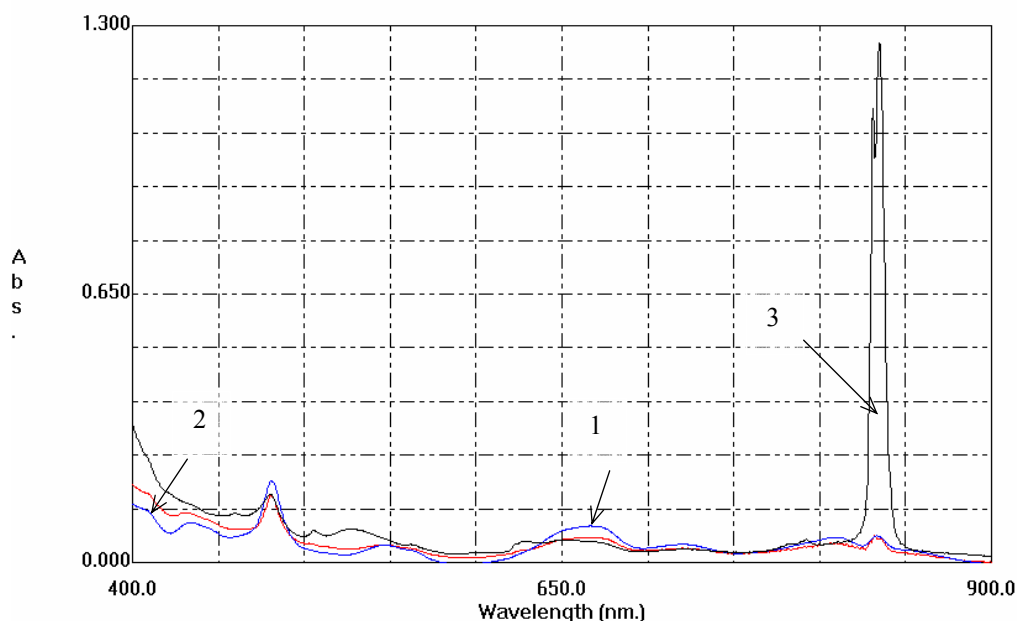
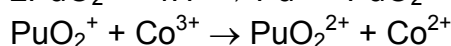
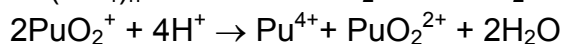
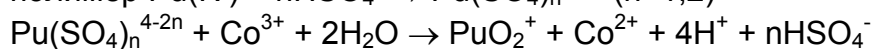
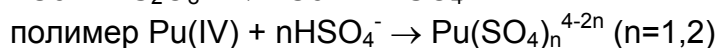
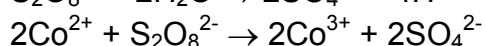
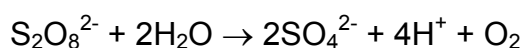


Рис. 4 - Окисление полимерного плутония персульфатом натрия (кривая 1), в присутствии нитрата серебра (2) и нитрата кобальта (3) в 0,5 моль/л  $\text{HNO}_3$

Можно предположить, что схема растворения полимерного Pu(IV) с использованием персульфата и ионов кобальта описывается следующими реакциями:



Таким образом, механизм растворения включает две основные стадии. На первой - происходит деполимеризация полимерного плутония (IV) или осадка гидроксида Pu(IV) с образованием в растворе  $\text{Pu}^{4+}$  за счет сульфат-ионов, возникающих при разложении персульфата. На второй стадии Pu(IV) окисляется до Pu(VI) с участием кобальта (III). При повышении температуры процесс ускоряется в несколько раз.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования растворов, содержащих окислители или восстановители для растворения плутонийсодержащих фаз.

## ГЛАВА VII. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ РЕАЛЬНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ ОТХОДОВ

### Переработка донных отложений

Исследования проведены с 10 пробами осадков, отобранными из различных мест бассейнов выдержки отработанных твэлов реакторного завода ГХК. Эти осадки накапливались на дне бассейнов в течение длительного периода времени.

Результаты РФА отложений свидетельствуют, что в них присутствуют минеральные фазы: кварц, хлорит, ортоклаз, каолинит, биотит и пиролюзит.

Суммарное извлечение компонентов из одного  $\text{дм}^3$  отложений при кислотных обработках составило в среднем: 20 мг плутония, 140 г железа, 10 г кремния и 40 г



алюминия. Практически удалось полностью извлечь радионуклиды из твердой фазы. Плутоний удаляется азотной кислотой без применения восстановительных или окислительных реагентов. Это свидетельствует о том, что в донных отложениях плутоний находится преимущественно в сорбированной форме и не входит в структуру минералов.

### Переработка пульп

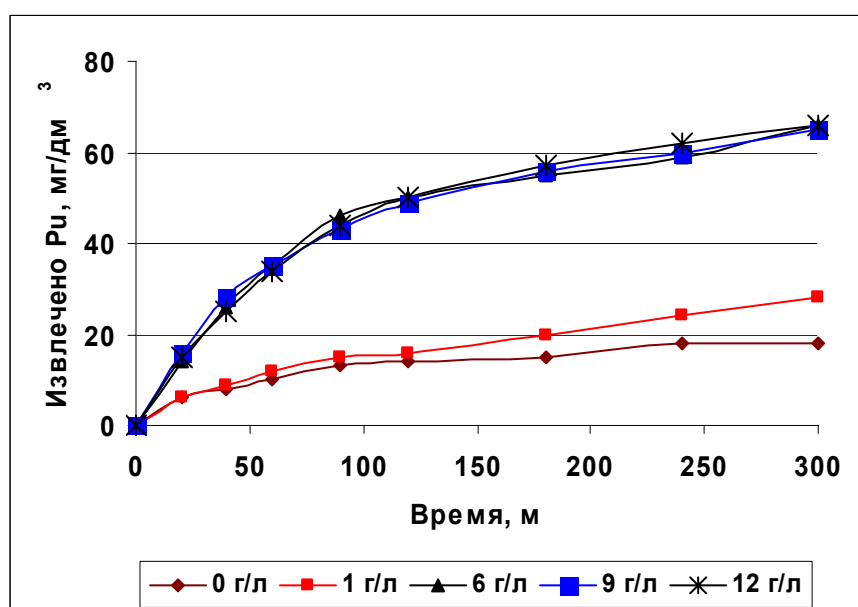
Учитывая различия в свойствах осадков по глубине емкости, исследования проводили с пробами, отобранными из верхнего и нижнего слоев.

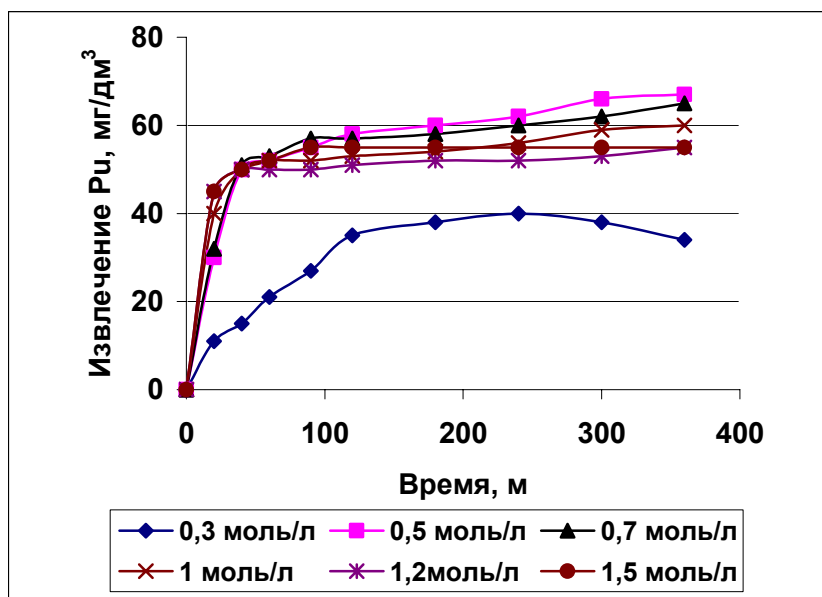
### Кинетика реакций извлечения плутония из твердой фазы

Эксперименты проведены с пульпами из верхней части емкости с использованием азотнокислых растворов, содержащих восстановители. Установлено, что скорость извлечения плутония из твердой фазы пульп в азотнокислой среде в присутствии восстановителей зависит от двух реакций. Первая - растворение осадка гидроксидов железа и оксидов-гидроксидов других металлов в азотной кислоте. Возможность протекания гетерогенной реакции и ее скорость зависит от концентрации  $\text{HNO}_3$  и температуры. Вторая реакция – восстановление  $\text{Pu(IV)}$  до  $\text{Pu(III)}$ . При использовании восстановителей наблюдаются каталитические реакции с участием катионов металлов в низших степенях окисления, например,  $\text{Fe(II)}$ . С конкуренцией этих двух реакций связана степень извлечения плутония при обработке пульп азотнокислыми восстановительными растворами.

На рис. 5(а,б) приведены кинетические кривые, характеризующие извлечение плутония при варьировании концентрации гидрохинона и азотной кислоты.

Из кинетических опытов следует, что оптимальными условиями проведения процесса являются использование раствора 0,5-1,5 моль/л  $\text{HNO}_3$ , содержащего 0,055 моль/л (6 г/л) гидрохинона. При более высоком содержании восстановителя заметного повышения эффективности процесса не наблюдается. С увеличением концентрации азотной кислоты восстановительные свойства гидрохинона снижаются. При использовании в качестве восстановителей гидразина и  $\text{U(IV)}$  характер кинетических кривых изменяется незначительно.





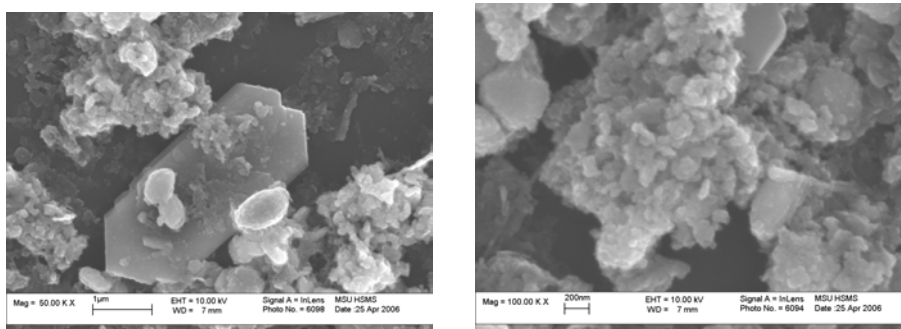
б

Рис. 5 - Извлечение плутония из пульпы азотнокислым раствором в зависимости от концентрации: а) гидрохинона ( $\text{HNO}_3$  0,5 моль/л); б) азотной кислоты (гидрохинон 0,055 моль/л)

Следует отметить, что предварительная обработка раствором 40-60 г/л NaOH повышает степень извлечения плутония. Вероятно при взаимодействии с щелочными растворами происходит частичное растворение фаз, содержащих U, Al, Si, при этом наблюдается увеличение объема осадка, меняется его структура, что положительно влияет на выход плутония при восстановлении.

#### Электронномикроскопические исследования твердой фазы пульпы

Исследования проведены с осадками из нижней части емкости. На рис. 6 (а, б) приведены изображения отдельных участков осадка. Частицы имеют нерегулярную форму; наблюдаются новообразования и включения правильной формы (ромбовидные и игольчатые), по-видимому, имеющие кристаллическую структуру.



а

б

Рис. 6 – СЭМ изображения осадка ( $\times 10^4$ ): а – вторичное минералообразование, вкрапления кристаллических частиц; б – конгломераты аморфных частиц

На рис. 7 и 8 приведены результаты электронномикроскопических исследований образцов пульпы до и после восстановительной обработки.

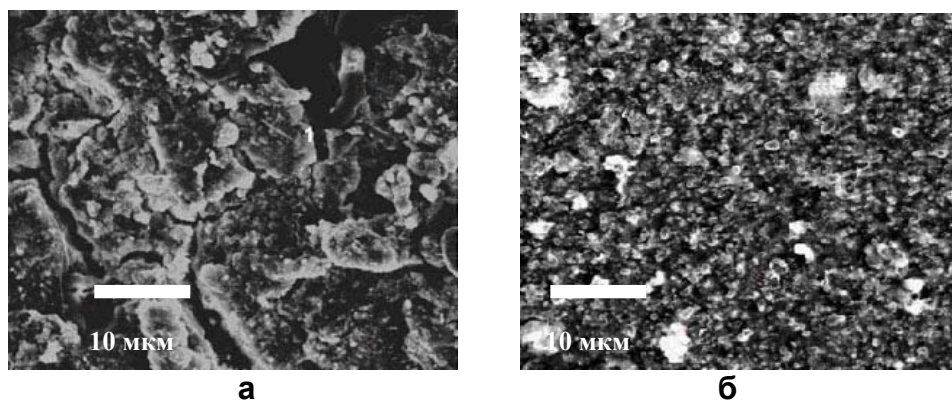
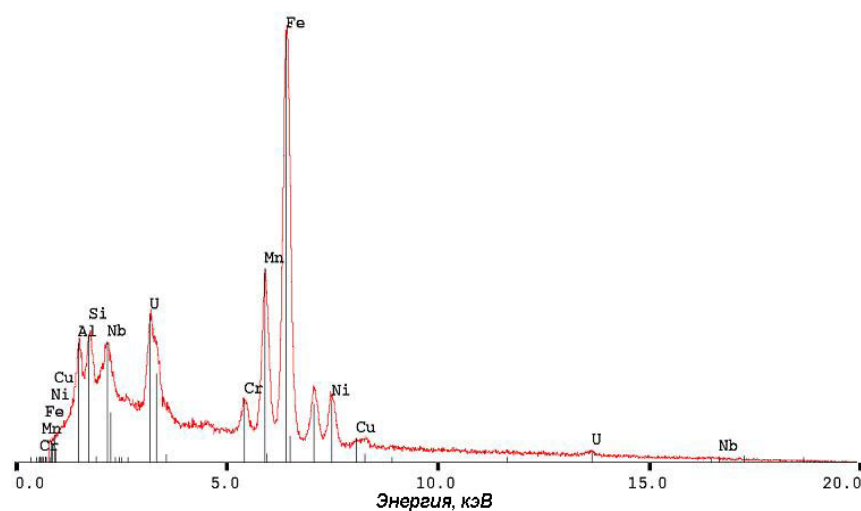
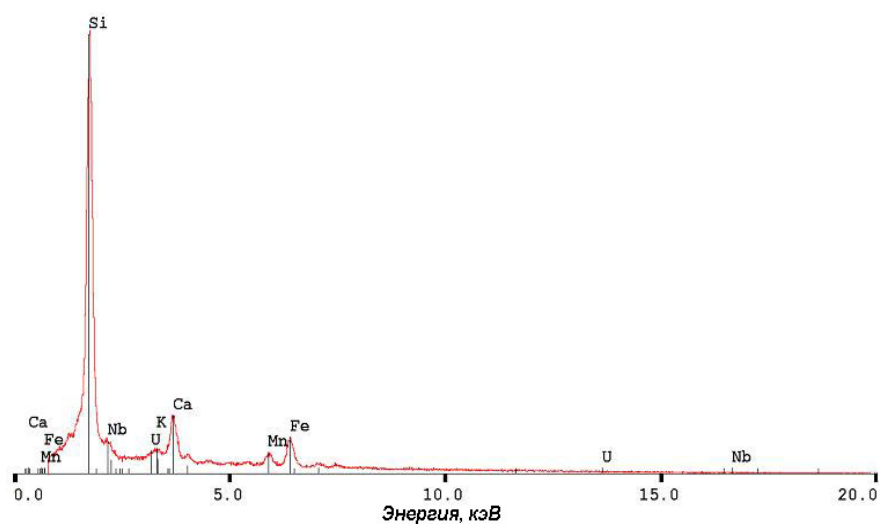


Рис. 7 - СЭМ изображения образцов: исходного осадка из нижней части емкости (а) и после его обработки азотнокислым раствором гидрохинона (б)



а



б

Рис. 8 – Энергодисперсионные спектры образцов: исходного осадка из нижней части емкости (а) и после его обработки азотнокислым раствором гидрохинона (б)

Взаимодействие с восстановительным раствором приводит к частичному растворению частиц. При этом их распределение по размерам становится более равномерным (монодисперсным) (рис. 7а, б). Из энерго-дисперсионных спектров отдельных участков поверхности твердой фазы следует, что в исходной пульпе (анализ в семи точках) присутствуют: Fe, Mn, Al, Si, Nb, Zr, U, Cr, Ni, Cu и Ti (рис.

8а). Возможно, основная часть осадка представляет собой оксиды или оксигидроксиды Fe и Mn, причем содержание Fe в большинстве исследованных точек несколько выше, чем Mn. В качестве примесей присутствуют Al, Nb, Zr, Cr, Ni, Cu и Ti. По результатам СЭМ-ЭДС концентрация элементов в твердой фазе исходной пульпы уменьшается в ряду:  $Fe > Mn > Si > Al > Ni > Cr > U \approx Cu > Zr \approx Nb \approx Ti$ . Уран относительно равномерно распределен по отдельным частицам и его содержание колеблется от одного до десяти процентов.

После восстановительной обработки соотношение элементов в твердой фазе существенно изменяется, основным элементом становится Si (анализ в 5 точках) (рис. 8б). Содержание Fe и Mn значительно уменьшается, что указывает на восстановление Fe(III) и Mn(IV) до Fe(II) и Mn(II) с растворением фаз  $Fe_2O_3$  и  $MnO_2$ . Важным фактом является сохранение соотношений между Fe, Mn и примесными элементами (Ni, Cr, U, Cu, Nb, Zr, Ti) в образце пульпы до и после восстановительной обработки. Это подтверждает тот факт, что уран и другие примесные элементы связаны с железо- и марганецсодержащими фазами.

Следует отметить, что при использовании азотнокислого раствора в отсутствие восстановителя не происходит селективного растворения отдельных компонентов, поэтому не наблюдается изменения соотношений элементов в твердой фазе.

Распределение  $\alpha$ -излучателей в образцах осадка из нижнего слоя показано на  $\alpha$ -трековых радиограммах, на которых на фоне относительно однородного распределения  $\alpha$ -треков, наблюдаются их скопления, что указывает на возможность локального концентрирования урана и плутония (рис. 9а). После обработки осадка восстановительным раствором характер распределения  $\alpha$ -треков становится более однородным, локального концентрирования урана или плутония не наблюдается (рис. 9б).

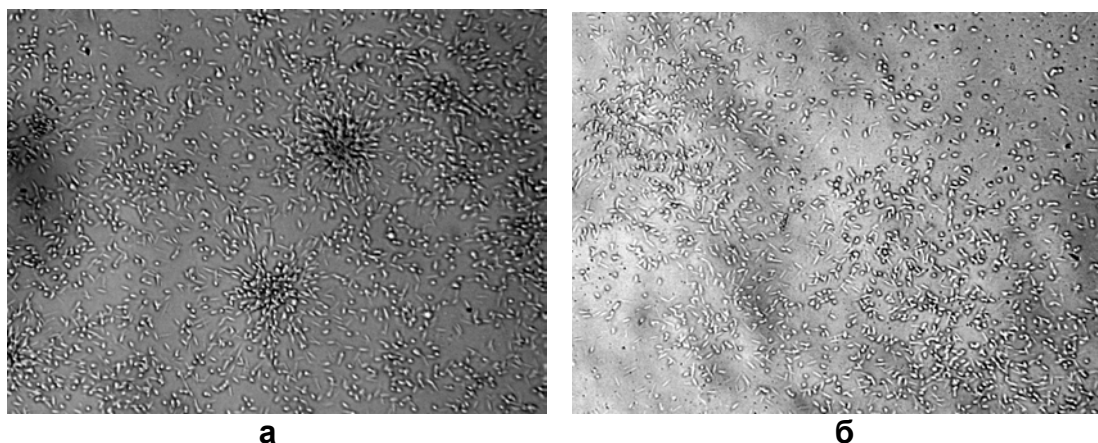


Рис. 9 -  $\alpha$ -Трековые радиограммы образца осадка из нижней части емкости (а) и того же образца после обработки азотнокислым раствором гидрохинона (б).

Данные радиографии реальных осадков косвенно свидетельствуют о вхождении  $\alpha$ -излучателей в фазы, переходящие в раствор при восстановительной обработке.

В результате кинетических экспериментов были выбраны оптимальные условия извлечения плутония из пульпы. Схема включает одну или несколько последовательных обработок кислым раствором, содержащим восстановитель, обработку при нагревании раствором щелочи, промывку дистиллированной водой. Возможно чередование этих операций.

### Переработка пульпы из емкости

Составы растворов и режимы восстановительных обработок были уточнены на образцах пульп, отобранных из верхнего и нижнего слоев (табл. 5).

Таблица 5 - Результаты опытов по обработке пульпы из емкости (продолжительность взаимодействия 3 ч при 25°C)

№ операции	Состав раствора, г/л	Остаточный объем твердой фазы, %	Извлечено из $\text{дм}^3$ твердой фазы				
			Pu, мг/дм <sup>3</sup>	Pu, %	$\beta$ -акт., Ки/дм <sup>3</sup>	U, г/дм <sup>3</sup>	
верхний слой							
1	HNO <sub>3</sub> 60; C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 5	10	39,6	65,9	1,43	40,3	
2	HNO <sub>3</sub> 40; C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 5	5	14,3	23,8	0,12	22,6	
			Σ	53,9	89,7	1,55	62,9
нижний слой							
1	HNO <sub>3</sub> 30; C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 6	54	11,2	5,4	1,72	0,81	
2		36	36,4	17,6	0,25	2,7	
3		18	26,6	12,9	0,12	9,6	
4		18	68,5	33,1	0,13	27,	
			Σ	142,7	69,0	2,22	40,8

Представленные данные позволяют оценить поэтапное и суммарное извлечение радионуклидов из твердой фазы пульпы. Для верхнего слоя пульпы достаточно проведения двух последовательных восстановительных обработок, при этом извлекается 90% плутония. За четыре последовательных обработки пульпы из нижнего слоя извлекается не более 70% Pu.

Наиболее эффективными восстановителями в кислой среде являются гидразин и гидрохинон, причем при использовании гидрохинона степень извлечения плутония и урана увеличивается на каждой последующей стадии (табл. 5), а при использовании гидразина – наоборот уменьшается (табл. 6).

Таблица 6 - Сравнение эффективности азотнокислых восстановительных и окислительных растворов (продолжительность обработки от 3 до 24 ч)

№ операции	Состав раствора, г/л	Остаточный объем твердой фазы, %	Температура обработки, °C	Извлечено Pu из $\text{дм}^3$ твердой фазы		
				мг/дм <sup>3</sup>	%	
гидразин						
1	HNO <sub>3</sub> 30; N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 15	57	25	75,52	36,5	
2		57	25	31,76	15,3	
3		57	25	14,72	7,1	
				Σ	122,00	58,9
персульфат аммония						
1	HNO <sub>3</sub> 30; (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> 22,8	90	90	57,34	27,7	
2		81	90	22,72	11,0	
3		72	90	4,65	2,2	
4		63	90	6,60	3,2	
				Σ	91,30	44,1

Вероятно, гидрохинон эффективнее восстанавливает один из основных макрокомпонентов пульпы - Fe(III), участвующее в восстановительной реакции. Одновременно происходит уменьшение объема осадка

По той же схеме проведено извлечение плутония кислыми растворами, содержащими окислители, в качестве которых использовали растворы  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и  $\text{KMnO}_4$ . В составе реальных пульп присутствуют соединения кобальта, который, как было экспериментально установлено, катализирует окисление плутония(IV). Для образцов пульп из нижнего слоя более эффективным оказался раствор персульфата аммония (табл. 6), что совпало с результатами проведенных ранее экспериментов с полимерным плутонием, менее эффективным - кислый раствор  $\text{KMnO}_4$ .

Суммарное количество плутония, перешедшего в жидкую фазу при контакте с восстановительными растворами, выше для пульпы из нижней части емкости ( $\sim 140 \text{ мг/дм}^3$ ), по сравнению с аналогичными результатами, полученными для верхнего слоя ( $55 \text{ мг/дм}^3$ ). Процесс извлечения плутония протекает быстрее при обработке пульпы из верхнего слоя и медленнее – для пульпы из нижней части емкости. Это объясняется различными условиями образования и формирования твердых фаз по высоте емкости, в первую очередь, температурой. Аналогичная картина наблюдается при выщелачивании урана, кремния и железа (табл. 7).

Таблица 7 - Извлечение из пульп при проведении восстановительных обработок основных компонентов и их содержание в нерастворившемся осадке

Обработка раствором гидрохинона в азотной кислоте	Извлечено из слоя пульпы, %							
	Pu		U		Fe		Si	
	верхнего	нижнего	верхнего	нижнего	верхнего	нижнего	верхнего	нижнего
<b>I</b>	47	6	77	6	68	24	50	<1
<b>II</b>	23	18	15	13	13	26	6	<1
<b>III</b>	15	14	0,5	26	7	15	3	<1
<b>IV</b>	13	35	0,5	41	<1	26	4	17
Нерастворившийся осадок	2	28	7	14	12	8	37	83

При обработке пульпы, отобранной из нижнего слоя, восстановительными растворами в твердой фазе остается  $\sim 30\%$  плутония, при этом, с уменьшением объема осадка повышается удельное содержание радионуклида в твердой фазе. Полностью извлечь плутоний из таких осадков удалось только при сплавлении с солями щелочных металлов, что практически невозможно реализовать в условиях производства.

#### *Проведение опытно-промышленных испытаний извлечения плутония и долгоживущих радионуклидов из пульпы ГХК*

С использованием азотнокислого восстановительного раствора, содержащего гидрохинон, были проведены опытно-промышленные испытания по переработке пульпы. Объем реальной пульпы составил  $0,5 \text{ м}^3$  при содержании  $0,30 \text{ м}^3$  твердой фазы. В результате в пересчете на  $1 \text{ м}^3$  твердой фазы извлечено: плутония  $68,3 \text{ г}$  ( $\sim 96\%$ ), урана  $22,3 \text{ кг}$ ,  $\beta$ -активных элементов  $12,8 \text{ Ки}$ .

При проведении следующих опытно-промышленных испытаний в качестве восстановителя применен азотнокислый раствор, содержащий U(IV), стабилизи-

рованный гидразином. Восстановитель был получен электрохимическим методом. Объем реальной пульпы составил 0,75 м<sup>3</sup> при содержании 0,45 м<sup>3</sup> твердой фазы. В результате в пересчете на 1 м<sup>3</sup> твердой фазы извлечено 71,7 г плутония. При проведении опытной операции некоторых компонентов, в том числе плутония, извлечено больше, чем содержалось в образце исходной пульпы, что связано с неоднородностью ее состава.

В целом проведенные испытания подтвердили эффективность предложенных методов переработки пульп.

На основании данных опытных испытаний определены составы образующихся жидких радиоактивных отходов, диапазон концентраций макрокомпонентов и радионуклидов. Кислые отходы после экстракционной переработки и щелочные растворы могут быть присоединены к отходам, направляемым на подземное захоронение.

### ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Изучен химический и радиохимический составы твердой фазы пульп из емкостей-хранилищ и донных отложений из бассейнов выдержки твэлов ГК. Впервые показано, что в процессе хранения гетерогенных отходов в емкостях-хранилищах происходит формирование минералоподобных фаз: диураната натрия, гематита, таковита и байерита. В донных отложениях установлено присутствие минералов: кварца, хлорита, ортоклаза, каолинита, биотита, пирролюзита.
2. На основании термодинамического и химического моделирования процессов, происходящих при хранении пульп, установлен факт формирования в твердой фазе трех групп минералов: карбонатов, алюмосиликатов и оксидов, при этом значительная часть плутония, находящегося в виде диоксида, образует смесь с преобладанием  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (гематита).
3. Изучены в кислых и щелочных средах восстановительные и окислительные реакции перевода состаренного полимерного плутония в ионную форму. Предложен механизм каталитического окисления полимерного плутония. Максимальный выход реакции (98-99%) достигается в 0,5 моль/л азотной кислоте в присутствии 0,06 моль/л персульфата натрия, катализатор - Co(II).
4. Установлено, что  $\alpha$ -излучатели преимущественно связаны с труднорастворимыми фазами, содержащими железо и марганец, что подтверждается данными СЭМ-ЭДС анализа и радиографии реальных пульп.
5. Разработаны способы извлечения плутония и других долгоживущих радионуклидов с использованием окислителей и восстановителей в кислой и щелочной средах. Установлено, что максимальная степень извлечения плутония достигается при применении азотнокислых восстановительных растворов.
6. На основании результатов кинетических экспериментов с реальными пульпами определен оптимальный состав восстановительного раствора для извлечения плутония из твердой фазы пульп: 0,055 моль/л гидрохинона, 0,5-1,5 моль/л HNO<sub>3</sub>.

7. Проведены опытно-промышленные испытания технологии извлечения долгоживущих радионуклидов из гетерогенных отходов с использованием восстановителей гидрохинона и урана(IV) в кислой среде. В результате из 1 м<sup>3</sup> твердой фазы извлечено плутония 68,3-71,7 г, урана 22,3 кг, β-активных элементов 12,8 Ки, что подтверждает эффективность разработанной технологии.

#### **Основное содержание диссертации изложено в следующих работах**

1. В.М. Ермолаев, Е.В. Захарова, М.В. Мироненко, С.Н. Калмыков, И.Э. Власова. Изменение состава и свойств радиоактивных пульп в процессе длительного хранения в емкостях. Радиохимия. 2006. Т.48. №3. С.272-277.
2. В.М. Ермолаев, Е.В. Захарова, В.П. Шилов. Деполимеризация полимера Pu(IV) в 0,5-3 моль·л<sup>-1</sup> растворах азотной кислоты в присутствии восстановителей и окислителей. Радиохимия. 2001. Т.43. №4. С.374-377.
3. В.М. Ермолаев, Е.В. Захарова, Ю.А. Ревенко, Ю.П. Сорокин, Э.М. Костин. Исследование химического и фазового состава радиоактивной пульпы в емкостях-хранилищах. Атомная энергия. 1997. Т. 83. №5. С.344-348.
4. В.М. Ермолаев, Е.В. Захарова, Ю.А. Ревенко, Ю.П. Сорокин, Э.М. Костин. Химическое моделирование хранения радиоактивной пульпы в емкостях. Атомная энергия. 1997. Т.83. №5. С.349-353.
5. В.М. Ермолаев, Е.В. Захарова, М.В. Мироненко. Моделирование процессов образования и длительного хранения радиоактивных гетерогенных отходов (пульп). Пятая Российская конференция по радиохимии. Тезисы докладов. Дубна. 2006. С. 316-317.
6. В.М. Ермолаев, Е.В. Захарова, С.Н. Калмыков, И.Э. Власова. Гетерогенные радиоактивные отходы – рациональные методы обращения. Физико-химические основы новейших технологий XXI века. Международная конференция, посвященная 60-летию создания ИФХ РАН. 30.05.2005-4.06.2005. Москва. Сборник тезисов. Т.1. Часть 2. С. 50.
7. Ермолаев В.М., Захарова Е.В., Ревенко Ю.А., Костин Э.М., Сигаев С.Б. Химическое моделирование процессов хранения радиоактивных пульп в емкостях. Вторая Российская конференция по радиохимии, г. Дмитровград, 27-31 октября 1997 г. С. 147.
8. В.М. Ермолаев, Е.В. Захарова. Применение различных вариантов переработок пульп САО в зависимости от химической формы существования плутония в твердой фазе. Первая Российская конференция по радиохимии. Тезисы докладов. Дубна. 1994. С.127.
9. Ю.А. Ревенко, Ю.П. Сорокин, А.П. Голосовский, В.М. Ермолаев, Е.В. Захарова. Определение общих принципов обращения с гетерогенными отходами, содержащими долгоживущие радионуклиды. Первая Российская конференция по радиохимии. Тезисы докладов. Дубна. 1994. С.108.



10. E.V.Zakharova, V.M.Ermolaev, Yu.A.Revenko, Yu.P.Sorokin, E.G.Kudriavtsev. The Extraction of Alpha Radionuclides from Different Types of Heterogeneous Wastes. ICEM'95. Berlin. September 3-7, 1995. Proceeding of the Fifth International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation. V.2. P.1129-1132.
11. E.V.Zakharova, V.M.Ermolaev, Yu.A.Revenko. Process Modeling for Storage of Radioactive Tank Sludge ICEM'97, Сингапур, 12-16 октябрь 1997. The Sixth International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, Сингапур, 12-16 октября 1997 г.
12. V.M.Ermolaev, E.V.Zakharova. Transformation of Solid Phases during the Storage of Radioactive Pulps in Tanks. Сборник докладов WM'96, Тусон, США, 25-29 февраля 1996.
13. Е.В.Захарова, В.М.Ермолаев, Г.Н.Мешкова, А.М.Швецова. Оценка удельного уровня  $\alpha$ -излучателей и продуктов деления в нерастворившихся твердых фазах для определения возможности их последующего хранения в отвержденном виде. Отчет ИФХ РАН. Рег. № 02.9.80 0004746. М. 1998. 15 с.
14. Е.В.Захарова, В.М.Ермолаев, Г.Н.Мешкова, А.М.Швецова. Сравнение эффективности использования восстановительных растворов при переработке пульп, хранящихся в емкостях отделений 83, 84 и 86. Отчет ИФХ РАН. Рег. № 02.9.80 0004747. 1998. 18 с.
15. Е.В.Захарова, В.М.Ермолаев, С.Н.Калмыков. Состав и физико-химические свойства осадков, образующихся в процессе длительного хранения радиоактивных гетерогенных отходов, и разработка способов их переработки. Отчет ИФХ РАН. Рег. № 022 00505741. 2005. 35 с.
16. Е.В.Захарова, В.М.Ермолаев, Ю.А.Ревенко, Ю.П.Сорокин. Обращение с гетерогенными радиоактивными отходами, содержащими  $\alpha$ -излучатели. Пятая ежегодная научно-техническая конференция ядерного общества. 27 июня - 1 июля 1994г. Сборник рефератов. С. 495.