The -

На правах рукописи

МЕЛЕНТЬЕВ АНАТОЛИЙ БОРИСОВИЧ

ПОВЕДЕНИЕ ТЕХНЕЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПРОЦЕССУ РАЗДЕЛЕНИЯ УРАНА И ПЛУТОНИЯ ПРИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОЯТ АЭС

02.00.14 - Радиохимия

АВТОРЕФЕРАТ диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

> Москва 2011

Работа выполнена в Учреждении Российской Академии Наук Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН).

Научный руководитель:	Terrar Har France
член-корреспондент РАН	тананаев иван тундарович
Официальные оппоненты:	
Доктор технических наук, профессор	Гелис Владимир Меерович
Кандидат химических наук	Перевалов Сергей Анатольевич

<u>Ведущая организация:</u> кафедра радиохимии химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Защита диссертации состоится <u>03.11.</u>2011 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 002.259.02 при Учреждении Российской Академии Наук Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН по адресу: 119071 Москва, Ленинский просп., д. 31, корп. 4.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы РАН по адресу 119071, Москва, Ленинский пр-т, д. 31, ИОНХ.

Автореферат диссертации разослан _____ 28.09. 2011 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 002.259.02, кандидат химических наук

Платонова Н.П.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время для переработки облученного ядерного топлива (ОЯТ) энергетических реакторов различных типов как в России, так и за рубежом используется Пурекс-процесс, предполагающий совместное извлечение урана и плутония из азотнокислых растворов ОЯТ в 30 %-ный трибутилфосфат (ТБФ) с последующим разделением экстрагированных элементов. Первоначально разработанная для оружейных программ, данная технология в дальнейшем была адаптирована для нужд тепловой и электроэнергетики. При этом установилась тенденция к росту выгорания перерабатываемого топлива. Так, выгорание ОЯТ ВВЭР-440 увеличилось с 20-25 ГВт сут/т U на момент пуска завода регенерации топлива РТ-1 до 50 ГВт сут/т U (и более) в настоящее время.

Рост выгорания затрудняет переработку ОЯТ ввиду увеличивающегося количества продуктов деления урана (ПД), поступающих на экстракционные операции. Ключевой среди них является операция по разделению U(VI) и Pu(IV), осуществляемая за счет перевода последнего в неэкстрагируемое трехвалентное состояние при помощи восстановителя – U(IV) в присутствии гидразина. На заводе PT-1 в качестве стабилизатора восстановленных форм разделяемых трансурановых элементов в растворы дополнительно вводят комплексон – диэтилентриаминпентауксусную кислоту (ДТПА).

Несмотря на жесткий контроль И строгое регламентирование технологических параметров, на практике в ходе указанной операции наблюдаются различные технологические сбои, особую роль в которых играет один из экстрагируемых ПД – технеций-99. Выход Тс на тонну урана в ОЯТ в настоящий момент достигает килограммовых количеств, что позволяет рассматривать ЭТОТ элемент уже как один ИЗ макрокомпонентов экстракционной присутствии Tc протекают системы. В реакции каталитического окисления U(IV) и гидразина, ввиду чего эти реагенты вводят в технологический процесс в многократном избытке по отношению к стехиометрическим количествам. Однако даже такие меры не обеспечивают стабильной работы восстановительной операции. Зачастую, в результате действия неустановленных факторов наблюдается развитие интенсивных окислительных процессов, приводящих к практически полному разложению гидразина, быстрому окислению U(IV) и, как следствие, к изменению экстракционного поведения Pu – его обратному переходу в органическую фазу. Могут создаваться условия для прекращения выхода Ри из аппаратареэкстрактора и его накопления в экстракционных ступенях. Протекание таких процессов также сопровождается нежелательным увеличением температуры растворов. Кроме того, на стадии реэкстракции Ри отмечается присутствие межфазных образований (MΦO), осадков И а также «проскоки» неэкстрагируемых ПД через экстрактор, хотя предпосылки, приводящие к подобным явлениям в аппарате совместной экстракции U и Pu, на операции восстановительной реэкстракции Ри не выражены.

Указанные явления могут отрицательно влиять на безопасность и переработки экономичность процесса ,TRO обуславливать снижение коэффициентов очистки конечных продуктов. Необходимость получения нестабильной данных 0 причинах, приводящих К работе операции восстановительной реэкстракции Pu, а также оптимизации действующей экстракционной технологии завода РТ-1 для переработки ОЯТ с высоким выгоранием определяют актуальность темы работы.

<u>Цели работы:</u>

- выявить причины нестабильного протекания процесса восстановительной реэкстракции плутония при переработке ОЯТ по схеме Пурекс на заводе РТ-1;

- определить причины, условия образования и состав осадков и МФО, обнаруживаемых на операции восстановительной реэкстракции Pu, а также исследовать их влияние на экстракционную систему применительно к этой операции;

- изучить экстракционно-химическое поведение Тс и каталитическое окисление гидразина в присутствии промышленно применяемых и перспективных восстановительных и комплексообразующих реагентов;

- на основе полученных результатов предложить способы устранения влияния выявленных дестабилизирующих факторов на ход операции восстановительной реэкстракции Pu, а также оптимизации этой операции для работы в условиях увеличивающегося поступления ПД урана при переработке ОЯТ с высоким выгоранием.

Научная новизна работы:

- впервые отобраны проанализированы осадки MΦO И И ИЗ промышленного аппарата восстановительной реэкстракции Ри завода РТ-1, образцов установлен элементный состав этих выявлено, что макрокомпонентами осадков и МФО являются Tc и Pd;

- на модельных системах, имитирующих условия операции восстановительной реэкстракции Pu, определены причины образования Tc-и Pd - содержащих осадков и МФО;

- выявлено, что в растворах HNO₃ в присутствии гидразина технеций образует с ДТПА малорастворимый полиядерный полиаминокарбоксилат; на основе данных мультиспектрального исследования смоделирована вероятная структура этого соединения;

- установлены кинетические параметры каталитических реакций окисления U(IV) и гидразина в присутствии Tc- и Pd - содержащих осадков и МФО;

- исследовано влияние ряда используемых перспективных И комплексообразующих и восстановительных реагентов на экстракционнохимическое поведение Тс в системе «Тс-HNO₃-N₂H₅NO₃-ТБФ» применительно Пурекс-процессу, определены кинетические параметры реакции К каталитического окисления гидразина под действием Тс в присутствии этих реагентов.

Практическая значимость работы:

- выявлено наличие значительного количества каталитически активных компонентов, депонированных в осадках и МФО на операции восстановительной реэкстракции Ри. Показана возможность быстрого и полного каталитического окисления U(IV) и гидразина, используемых на указанной операции в качестве восстановителей, в присутствии осадков и МФО при незначительных изменениях кислотности или температурного режима;

- установлено, что исследованные осадки и МФО являются коллекторами бета- и гамма-активных нуклидов и могут способствовать их переносу с потоками экстрагента или водной фазы;

- выявлено. что В определенных условиях ЛТПА может быть недостаточно эффективна для стабилизации Тс в восстановленном состоянии и окисления предотвращения гидразина применительно к операции восстановительной реэкстракции Ри;

- показаны реагенты, внесение которых в определенных количествах систему «Tc-N₂H₅NO₃-HNO₃-TБФ» стабилизирует технеций в восстановленном состоянии и предотвращает окисление гидразина, что может быть использовано для обеспечения более стабильного хода операции восстановительной реэкстракции Pu;

- предложен способ удаления нежелательных осадков и МФО из экстракционного оборудования и приведены условия, в которых осадкообразование может быть минимизировано.

На защиту выносятся:

- результаты исследования состава осадков, МФО и причин их образования в аппарате восстановительной реэкстракции Pu;

- кинетические параметры реакций каталитического окисления гидразина и U(IV) в растворах HNO₃ и двухфазных системах «HNO₃ - ТБФ» в присутствии осадков и МФО, содержащих Тс и Pd;

- результаты исследования физико-химических свойств и структуры малорастворимого соединения Tc-ДTПА;

- особенности экстракционно-химического поведения Тс и кинетические параметры реакции каталитического окисления гидразина в системе «Tc-HNO₃-N₂H₅NO₃-TБΦ» в присутствии ДТПА, H₂C₂O₄, β-оксиэтилгидразина и ряда других комплексообразующих и восстановительных реагентов.

Апробация работы и публикации

Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на 12 российских и международных конференциях, в том числе на 3-й Российской школе по радиохимии и ядерным технологиям (Озерск, 2008), 6-м Международном симпозиуме по технецию и рению IST-2008 (Port-Elisabeth, 2008), 4-м Международном форуме молодых учёных и студентов «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2008), 16-й Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2009), 5-й Юбилейной молодежной научно-практической конференции «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы» (Озерск, 2009), 6-й Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009»

(Москва, 2009), 5-й конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (Москва, 2010), 11-й научно-практической конференции «Дни Науки 2011», (Озерск, 2011), 7-м Международном симпозиуме по технецию и рению IST-2011 (Москва, 2011), 17-й международной конференции по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Санкт-Петербург, 2011). По основным материалам диссертации опубликовано 5 статей в журналах, входящих в перечень ВАК, 15 тезисов докладов в сборниках российских или международных конференций и симпозиумов. Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 09-08-00153-а).

<u>Структура и объем работы.</u> Диссертационная работа изложена на 155 страницах печатного текста и состоит из введения, литературного обзора, главы, посвященной методикам эксперимента и анализа, трех глав с основными результатами работы и их обсуждением, а также выводов. Список цитируемой литературы насчитывает 259 наименований. Работа содержит 21 таблицу и 64 рисунка. Справочные данные изложены в приложениях А и Б на трех страницах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В первой главе (литературный обзор) дано описание Пурекс-процесса и обобщен материал по экстракционно-химическому поведению технеция, а также ряда других продуктов деления, поступающих в экстракционную схему при переработки ОЯТ. Рассмотрена операция восстановительной реэкстракции Ри и показана особая роль Тс в окислительно-восстановительных реакциях с участием компонентов экстракционной системы на этой стадии Пурекспроцесса. Значительное внимание обращено на механизмы сложных реакций, циклических автокаталитических протекающих при взаимодействии Тс с гидразином. Рассмотрены возможные сбои в ходе процесса восстановительной реэкстракции Pu И проанализированы литературные данные по осадкообразованию в экстракционном оборудовании при переработке ОЯТ по схеме Пурекс. Приведены данные о взаимодействии Tc элементов полиаминокарбоксильными И некоторых других с комплексообразователями, применяемыми в радиохимическом производстве. Проведён обзор литературы по модификации и оптимизации применяемых схем использованию экстракционных И В них перспективных восстановителей комплексообразователей, изменяющих поведение И разделяемых компонентов.

Во второй главе (методическая часть) описаны материалы и реагенты, способы их подготовки к работе, применявшиеся приборы, методики проведения экспериментов, анализа растворов и твердых образцов. Приведена методика расчета соотношения окисленных и восстановленных форм Тс в растворах по данным их спектрофотометрического анализа на содержание Тс до и после удаления высокоэкстрагируемого Тс(VII) в ТБФ. Приведена принципиальная схема и дано описание аппарата восстановительной реэкстракции Рu.

<u>В третьей главе</u> представлены результаты определения элементного состава осадков и МФО, отобранных из аппарата восстановительной

реэкстракции Pu завода PT-1 после окончания длительного периода работы экстракционного оборудования, во время которого было переработано более 100 т (по U) ОЯТ ВВЭР-440 и БН-600 с выгоранием до 52 и до 73 ГВт/сут · т U, соответственно.

Осадки были локализованы на дне ступеней 3-7 и представляли собой черные частицы размерами 20-30 мкм, в свою очередь состоящие из более мелких (1-2 мкм) частиц неправильной формы. МФО, представляющие собой темные, плотные и легко подвижные студенистые образования, обладающие значительной адгезионной способностью, были обнаружены на границе раздела водной и органической фаз в экстракционных ступенях 2-8 аппарата восстановительной реэкстракции Рu.

Наибольшее количество осадков и МФО было обнаружено в ступенях 3, 4, 6 (точка ввода экстракта U, Pu в аппарат) и 7. В указанных ступенях наблюдаются и наибольшие отклонения технологических показателей от нормы в случае сбоев экстракционного процесса¹.

Вскрытие отобранных осадков и МФО производили при температуре 90-95°С растворами, содержащими 6 - 8 моль/л HNO₃ с добавкой 0,3-0,4 моль/л H₂O₂. Состав полученных растворов определеляли спектрофотометрическим и рентгено-флуоресцентным методами. Установлено, что в осадках и МФО депонировано значительное количество Tc (до 30 г/дм³ в осадках и 9 г/дм³ в МФО), Pd (до 6 г/дм³ в осадках и 1,8 г/дм³ в МФО), а также некоторое количество U, являющегося основным макрокомпонентом экстракционной системы. Кроме того, в образцах присутствовали продукты коррозии оборудования – Fe, Cr и Ni (таблица 1).

Номер	ወሳሳ		Содержа	ние ком	понентов	, мг/ дм ³	
ступени	Ψasa	U	Tc	Pd	Fe	Cr	Ni
2	ΜΦΟ	300	9090	1880	600	-	-
3	Осадок	-	30100	6250	4250	-	-
4	ΜΦΟ	300	5920	620	300	-	-
4	Осадок	1750	27140	4300	-	750	400
7	ΜΦΟ	100	9000	540	50	-	-
/	Осадок	1000	8830	1390	6380	1750	700
8	ΜΦΟ	-	4870	1410	-	-	-

Таблица 1 – Компоненты в составе осадков и МФО

Для установления общего количества компонентов, депонированных в экстракторе за длительный период его работы, был проведен опыт по растворению осадков и МФО *in situ*, для чего аппарат был заполнен азотнокислым раствором, содержащим пероксид водорода ([HNO₃] = 3 моль/л, $[H_2O_2] = 0,6$ моль/л) и произведен нагрев раствора до 70-75°C. Было определено, что в раствор при вскрытии отложений перешло 520 г Tc и 200 г Pd. Накопление такого количества каталитически активных компонентов может

¹ Машкин А.Н., Беляев Е.М. Исследование нестабильностей операции восстановительного разделения урана и плутония в Пурекс-процессе при переработке ОЯТ ВВЭР-440 на заводе РТ-1 / Тез. докл. пятой российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2006». Дубна, 2006. С.198-199.

определять ход окислительных процессов в экстракторе и оказывать значительное влияние на поведение разделяемых компонентов на стадии восстановительной реэкстракции Pu.

Анализ образцов также показал, что МФО и осадки являются коллекторами ряда нуклидов. Данные по активности β - и γ -излучающих нуклидов в составе осадков, МФО и сопутствующих органической и водной фаз из ступени 3 аппарата восстановительной реэкстракции Ри приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Объемная активность нуклидов в составе МФО, осадков и водной и органической фаз ступени 3 аппарата восстановительной реэкстракиии Ри

	МЭД*,		Акт	ивность нуклида	и, Бк/дм ³	
Ψa3a	мкР/с·л	²³³ Pa	¹²⁵ Sb	106 Ru	¹³⁷ Cs	⁹⁵ Zr
Органич.	0,022	$4, 4 \cdot 10^4$	$5,3.10^4$	$2,1 \cdot 10^7$	$2,0.10^4$	$4,2.10^{3}$
ΜΦО	7,1	-	$6,1 \cdot 10^7$	$7,8 \cdot 10^9$	$5,6.10^{7}$	$1,5 \cdot 10^7$
Водная	0,021	$3,0.10^{5}$	$2,3 \cdot 10^5$	$1,5.10^{7}$	$3,6.10^{5}$	$8,7 \cdot 10^4$
Осадок	14,7	$1,2.10^{8}$	$1,5.10^{8}$	$1,6.10^{10}$	$3,2.10^{7}$	$2,6 \cdot 10^7$
* - мощно	сть экспо	зиционн	юй дозы			

Активность МФО и осадков оказалась обусловлена главным образом ¹⁰⁶Ru, и в меньшей степени такими нуклидами, как ¹²⁵Sb, ¹³⁷Cs и ⁹⁵Zr. ²³³Pa был обнаружен преимущественно в осадках. Факторы концентрирования для радионуклидов, депонированных в образцах, рассчитанные как отношение их удельной активности в образце осадка, либо МФО, и сопутствующей фазе экстракционной системы, для некоторых ступеней достигали величин порядка 10^3 (таблица 3).

Номер	Фара		Факт	ор концентриро	вания нуклида	
ступени	Ψa3a	²³³ Pa	¹²⁵ Sb	¹⁰⁶ Ru	137 Cs	⁹⁵ Zr
2	ΜΦО	-	1150	370	2800	360
5	Осадок	400	650	1060	890	300
1	ΜΦО	-	60	40	130	-
4	Осадок	140	640	1350	20	440
7	ΜΦО	10	190	30	-	-
1	Осадок	480	110	610	20	550
8	ΜΦΟ	-	90	50	270	_

Таблица 3 - Факторы концентрирования нуклидов в МФО и осадках

<u>В четвертой главе</u> приведены результаты изучения условий образования, физико-химических свойств и реакционной способности осадков и МФО применительно к аппарату восстановительной реэкстракции Pu.

Показано, что в модельных азотнокислых растворах, имитирующих по ряду основных параметров водную фазу из данного аппарата, в диапазоне концентраций HNO₃ от 0,5 до 3 моль/л наблюдается образование взвесей, переходящих в донную фазу, и тонких устойчивых пленок на стенках реакционного сосуда (таблица 4). Осадкообразование протекало на фоне взаимодействия Тс с гидразином, что приводило к окислению последнего (рис. 1, кривая 1). В ходе начальной стадии указанного взаимодействия происходило

резкое снижение содержания высокоэкстрагируемой (семивалентной) формы Тс (рис. 1, кривая 2). Далее Тс(VII) не определялся в течение длительного периода, пока в системе имелось достаточное количество гидразина.

Таблица 4 – Характеристики процессов осадкообразования в исследованных системах

Сост	ав маточного	Время	Доля N ₂ H ₅ NO ₃ ,	Время начала	Время
p	аствора*	полуокисления	окислившегося на	осадко-	начала
[HNO ₃],	Добавки,	$N_2H_5NO_3$,	момент образова-	образования,	растворения
моль/л	моль/л	Ч	ния осадка, %	Ч	осадка, ч
0,5	-	30	нет	нет	нет
1,0	-	18	нет	нет	нет
0,5	ДТПА, 5·10 ⁻³	200	80	570	_**
1,0	ДТПА, 5·10 ⁻³	50	90	220	1140
3,0	ДТПА, 5·10 ⁻³	25	94	150	820
0.5	UO ₂ (NO ₃) ₂ , 0,21	75	05	240	**
0,5	ДТПА, 5·10 ⁻³	15	95	240	_ · ·
1.0	$UO_2(NO_3)_2, 0,21$	20	03	100	**
1,0	ДТПА, 5·10 ⁻³	20	75	100	
* - BO B	сех растворах []	$[c]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л	$[N_2H_5NO_3]_0 = 0.63$	моль/л: (объе	м растворов

= 100 мл, 25°С)

** - осадки не растворились за время наблюдения (1440 ч)

Одновременно с восстановлением Tc(VII) до Tc(IV) наблюдалось снижение содержания свободной ДТПА в маточном растворе (рис. 1, кривая 3), что может быть объяснено образованием комплекса Tc(IV)-ДТПА, известного в радиофармацефтической практике, но недостаточно изученного².



осадкообразовании

² Schwochau K. Technetium Chemistry and Radiopharmaceutical Applications. Weinheim: Wiley-WCH, 2000. P. 387.

Снижение общего содержания Tc (рис. 1, кривая 4) и образование осадков было отмечено при протекании процесса реокисления Tc(IV), что приводило к постепенному росту доли Tc(VII) (рис. 1, кривая 2). Окисление Tc происходило после того, как содержание гидразина в рассмотренных растворах оказывалось ниже 10% от исходного. В отсутствие ДТПА (таблица 4), либо любого другого компонента системы «Tc-N₂H₅NO₃-ДТПА-HNO₃» осадкообразования не наблюдалось.

При длительной выдержке растворов с осадком происходило растворение последнего, отмеченное по увеличению содержания Тс в растворе и визуально. Вместе с тем, при [HNO₃] = 0,5 моль/л и в присутствии уранил-нитрата осадок не растворился в течение всего времени наблюдения (таблица 4).

Было установлено, что выход Тс в осадок снижался с ростом [ДТПА]₀ в маточном растворе. Осадкообразование произошло во всех растворах, но время обнаружения осадка оказалось минимальным именно в растворах с малыми исходными концентрациями ДТПА (таблица 5).

Таблица 5 – Осадкообразование и окисление гидразина в растворах с различными [ДТПА]₀ ([Tc]₀ = $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $[N_2H_5NO_3]_0 = 0,63$ моль/л;[HNO₃] = 1 моль/л; 25 °C)

	,	/						
		До.	ля ком	понента в рас	творе	при выдержко	э, ч	
[ДТПА]₀		1		120		168		336
моль/л	[Tc],	$[N_2H_5NO_3],$	[Tc],	$[N_2H_5NO_3],$	[Tc],	[N ₂ H ₅ NO ₃],	[Tc],	[N ₂ H ₅ NO ₃],
	%	%	%	%	%	%	%	%
$8 \cdot 10^{-3}$	99	99	82	22	81	9	76	3
$4 \cdot 10^{-3}$	99	99	84	10	79	7	65	3
$2 \cdot 10^{-3}$	99	99	76	7	72	4	63	2
$1 \cdot 10^{-3}$	99	99	71	5	65	3	58	1
$5 \cdot 10^{-4}$	99	99	68	4	62	2	58	1

Избыток комплексона стабилизировал Тс в восстановленном состоянии, что снижало скорость окисления гидразина и препятствовало достижению условий, способствующих осадкообразованию. Увеличение [HNO₃], а также внесение в растворы уранил-нитрата, напротив, ускоряло процесс окисления гидразина и приводило к более скорому созреванию осадков (таблица 4).

Важно отметить, что, хотя в статических условиях достижение стадии осадкообразования может занимать длительное время, в условиях работающего в динамическом режиме аппарата восстановительной реэкстракции Pu в ряде экстракционных ступеней может наблюдаться стабильно низкое содержание гидразина (либо он может отсутствовать)³, а также протекают постоянные окислительные процессы с участием Tc(IV), движущегося с водной фазой в сторону выхода реэкстракта Pu, т.е. существуют и поддерживаются условия, оптимальные для осадкообразования. Именно в таких ступенях в зонах с малой скоростью движения растворов (зоны расслаивания фаз) и были обнаружены производственные осадки и МФО.

³ Зильберман Б.Я., Машкин А.Н. // Радиохимия, 1992. Т.34. №4. С.34-41.

Для предотвращения появления Tc-содержащих осадков при переработке ОЯТ могут быть предприняты такие меры, как уменьшение времени нахождения растворов на экстракционных операциях, например, за счет более широкого использования быстродействующих центробежных экстракторов, что позволит избежать реокисления Tc(IV) в перерабатываемых растворах. Аналогичный эффект может оказать оптимизация подачи гидразина в аппарат восстановительной реэкстракции Pu - снижение избыточного расхода восстановителя в последнюю ступень аппарата с одновременной активизацией его подачи в экстракционные ступени, наиболее подверженные развитию окислительных процессов. Это также минимизирует повторную экстракцию Tc и обеспечит надежное удаление из аппарата восстановленных форм Tc с водной фазой. Радикальной мерой, исключающей образование Tc-содержащих осадков, может быть отказ от использования полиаминокарбоксильного комплексона.

Каталитические свойства и растворимость осадков и МФО

Ввиду наличия в составе исследуемых осадков и МФО элементов, обладающих высокой каталитической активностью, было выполнено исследование гетерогенных каталитических реакций окисления гидразина и U(IV) как в присутствии осадков и МФО, отобранных непосредственно из аппарата реэкстракции Ри, так и модельных Тс-содержащих осадков. Для сравнения исследовали гомогенные системы, содержащие HTcO₄.

Реакция окисления гидразина в присутствии гетерогенного катализатора во всех системах протекала медленнее, чем в условиях гомогенного катализа (таблица 6).

			Dravez	Условная	Время
Форма введения		[HNO ₃].	время	константа (К)	протекания
Te	t, °C	моль/п	полуокисления	реакции	оыстрой
10		WOJID/ JI	N₂H₅NO₃, ч	окисления	стадии
				N ₂ H ₅ NO ₃ , ч ⁻¹	реакции, ч
HTcO		0,5	2,5	0,307	4,5
$\Pi I C O_4$		1,0	1,4	0,454	1,5
Осадок		0,5	3,2	0,186	_*
модельный	40	1,0	2,3	0,303	_*
Осадок		0,5	> 6	0,035	_*
производственный		1,0	> 6	0,058	_*
МФО		1,0	4,0	0,180	_*
		0,5	0,7	1,320	1,0
nicO ₄		1,0	0,4	2,500	0,5
Осадок	60	0,5	0,5	1,830	0,5
модельный	00	1,0	0,45	1,950	0,5
Осадок		0,5	1,5	0,494	1,5
производственный		1,0	0,9	0,757	1,0
* - отдельные пер	иоды ((индукцио	нный, быстрый, н	конечный) в ход	е реакции не
выражены					

Таблица 6 - Окисление $N_2H_5NO_3$ в присутствии Тс, введенного с осадками, МФО и в виде HTcO₄ ([Tc]- из расчета 1·10⁻³ моль/л)

Вместе с тем, индукционный период данной реакции, характерный для

систем с HTcO₄, в присутствии осадков и МФО не был выражен - реакция начиналась незамедлительно при внесении образцов в раствор.

Каталитическая активность производственных осадков и МФО оказалась ниже, чем у модельных Тс-содержащих осадков. Данный факт может быть связан с пассивацией образцов в условиях технологического процесса, например, за счет контакта с органической фазой.

С ростом температуры скорость окисления гидразина возрастала существенным образом. Так, условные константы скорости, определенные для быстрой стадии этого процесса в присутствии технологического осадка при 40 и 60°С составили 0,058, и 0,757 ч⁻¹, соответственно. Ввиду экзотермического характера реакции окисления гидразина⁴ в макросистеме такой эффект может приводить к дальнейшему росту температуры растворов и ускорению каталитических процессов.

Помимо каталитического окисления гидразина, в гетерогенных системах наблюдалось и растворение осадка с выходом катализатора в жидкую фазу, что также приводило к ускорению каталитических реакций ввиду перехода к смешанному гомогенно-гетерогенному катализу.

Зависимость выхода Тс в раствор от температуры и [HNO₃] при растворении модельного осадка приведена на рис. 2. Показано, что при [HNO₃] = 10 моль/л происходило полное растворение осадков при всех рассмотренных температурных режимах. При [HNO₃] от 1,5 до 6,0 моль/л была отмечена зависимость выхода Тс в раствор от температуры, при этом наибольшая интенсификация процесса растворения при увеличении температуры растворов наблюдалась в области [HNO₃] от 1,5 до 3,0 моль/л. При [HNO₃] < 1,5 моль/л влияние температуры на процесс растворения оказалось

незначительным, при 60°С из осадка в раствор переходило около 60% Тс, при 40°С - до 50%.

Окисление гидразина и урана(IV) наблюдали и при внесении модельных Тс-содержащих осадков В перемешиваемые двухфазные системы с 30% ТБФ. Для сравнения рассмотрели поведение систем с Pd и Tc в условиях катализа (рис. гомогенного 3). В отличие от системы без добавок, где за опыта произошло только время незначительное снижение содержания U(IV), в системах с Тс и Рd протекали выраженные окислительные процессы как с участием гидразина, так и U(IV).



1–25°С; 2–40°С; 3–60°С Рисунок 2– Растворение Тс-содержащего осадка при различной температуре и [HNO₃]

Окисление U(IV) в двухфазной системе с осадком протекало менее интенсивно, чем в системе с HTcO₄, кинетическая кривая процесса окисления

⁴ Одрит Л., Огг Б. Химия гидразина. - М.: Издатинлит, 1954. 237 с.

гидразина оказалась более пологой, чем в присутствии HTcO₄, и за время наблюдения не вышла на плато, что может быть связано с продолжавшимся переходом Tc из осадка в водную фазу (рис. 3Б, кривая 4).

Условные константы скоростей реакции окисления U(IV) для двухфазных систем без добавок, с PdCl₂, с HTcO₄ и с модельным Tc-содержащим осадком составили 0,026; 0,42; 1,74 и 0,69 ч⁻¹, соответственно. Условные константы скоростей реакций окисления гидразина в системах с PdCl₂, с HTcO₄ и с модельным Tc-содержащим осадком составили 0,09; 1,17 и 0,54 ч⁻¹.



[HNO₃] = 1 моль/л; [N₂H₅NO₃] = 0,24 моль/л; [U(VI)] = 0,34 моль/л; [U(IV)] = 2,2·10⁻² моль/л; 40°С; соотношение фаз 1:1; добавка: 1 – отсутствует; 2 – [Pd] = 2·10⁻⁴ моль/л; 3 – [Tc] = 2·10⁻³ моль/л;

4 – модельный осадок (из расчета $[Tc] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Рисунок 3 - Окисление U(IV) (A) и N₂H₅NO₃ (Б) в азотнокислом растворе при контактировании с органической фазой (30% ТБФ в углеводородном разбавителе) в присутствии Tc и Pd

Таким образом, наличие осадков и МФО, депонированных в значительных объемах в экстракционных ступенях аппарата восстановительной реэкстракции Pu, может являться одной из причин повышенного расхода восстановителей, а интенсивные каталитические процессы с участием осадков и МФО, инициируемые незначительным ростом температуры или [HNO₃], способны приводить к быстрому окислению гидразина, U(IV) и, как следствие, к возникновению сбоев процесса восстановительной реэкстракции Pu.

Образование МФО и их взаимосвязь с осадками.

Pd(II) способен взаимодействовать с U(IV), восстанавливаясь до металла⁵. В рассмотренных условиях в системе с Pd (рис. 3, кривые 2) также происходило постепенное образование твердой фазы – палладиевой черни, что, по всей видимости, и обуславливает депонирование Pd в осадках аппарата восстановительной реэкстракции Pu. Кроме того, известно⁶, что Pd может образовывать малорастворимые азидные соединения (Pd(N₃)₂). В рамках

⁵ Колтунов В.С., Костиков А.С., Фролов К.М. // Радиохимия, 1990. Т. 32, №3. С. 60–66.

⁶ Зильберман Б.Я., Машкин А.Н., Лелюк Г.А. и др. // Радиохимия, 1990. Т.32, №4. С. 45 – 49.

настоящей работы на модельной экстракционной системе было показано, что такие соединения могут являться коллекторами других компонентов в составе МФО.

Взвесь Pd(N₃)₂ (рис. 4A) была получена в органической фазе при контактировании водной фазы, содержащей 6,5·10⁻⁴ моль/л Pd и 30%-ный ТБФ, содержащего азотисто-водородную кислоту которая (HN_3) , является экстрагируемым продуктом окисления гидразина. При старении это соединение концентрируется в межфазной области, и также может выпадать в осадок (рис. 4Б). При перемешивании такой системы в присутствии производственного осадка он частично захватывается в МФО (рис. 4 В) и удерживается в нем длительное время. Полученное образование является легко подвижным способно И транспортироваться как с водной, так и с органической фазами (рис. 4В, Г), что в условиях может обуславливать перенос производственных нуклидов ПО экстракционному аппарату.

Частицы производственного осадка могут удерживаться на границе раздела фаз при перемешивании двухфазной системы, содержащей HN_3 и в отсутствие Pd в растворе (рис. 4 Д), по всей видимости, ввиду наличия палладия непосредственно в составе образцов. В отсутствие HN_3 в системе, содержащей Pd и производственный осадок, образования MФO не наблюдалось (рис. 4 Е).



Рисунок 4 - *Образование и поведение МФО в модельных* экстракционных системах

Изучение модельного Тс-содержащего осадка методом ИК спектроскопии показало существенное отличие спектра этого соединения от ИК-спектра такого известного соединения Tc, как TcO₂. Вместе с тем, было выявлено наличие в ИК-спектре осадка ряда полос поглощения, характерных для сильно скоординированного лиганда ДТПА (рис. 5). Так, в области 1620 см⁻¹ присутствует широкая неразрешенная полоса поглощения, характеризующая валентные колебания -СОО, расширенная в сторону понижения длин волн ИК-спектре относительно аналогичной полосы на чистой ДТПА ввиду образования связей -СОО-металл c участием нескольких карбоксильных групп комплексона. Также наблюдается смещение характерной для связи C-N полосы поглощения в область 1040 см⁻¹, что свидетельствует о наличии координационных связей металл-N.

Ввиду рентгеноаморфности осадка, для получения данных о структуре соединения Тс-ДТПА был использован метод рентгеноабсорбционной

спектроскопии EXAFS и XANES на К-крае Тс. В качестве реперного образца заведомо с присутствующими связями металл-металл был взят поликристаллический ПОрошок TcC_x (х ~ 0,17), структурно близкий К металлическому технецию'. В соответствии с данными 4000

XANES, окружение атомов технеция в маточном растворе состоит из четырех атомов кислорода



Рисунок 5 – ИК-спектры исследованного соединения (1), ДТПА (2), TcO₂ (3)

на расстоянии 1,72 Å, что характерно для пертехнетат-аниона. Для осадка валентное состояние Tc по данным XANES и ЭПР-спектрометрии было опреде-

Таблица 7 - Параметры локального окружения атомов Тс в исследованных образцах по данным EXAFS: координационные числа (N), межатомные расстояния (R) и параметры Дебая-Валлера (σ^2)

Образец	Путь	Ν	R,	σ^2 ,
	рассеяния		Å	$(\text{\AA})^2$
Маточный	Tc-O	4	1,72	0,0016
раствор				
	$Tc-O_1$	1,2	1,70	0,0080
	$Tc-O(N)_2$	3,8	2,15	0,0080
Іс-діпа	$Tc-Tc_1$	2,0	2,60	0,0061
(свежии	$Tc-Tc_2$	1,7	2,75	0,0061
осадок)	$TcTc_1$	2,9	3,43	0,0061
	$TcTc_2$	1,9	3,68	0,0061
	TcO(C,N)	3,9	3,04	0,0027
	Tc-O ₁	0,6	1,69	0,0010
	$Tc-O(N)_2$	1,6	1,91	0,0010
Тс-ДТПА	$Tc-O(N)_3$	1,8	2,06	0,0010
(выдержанный	$Tc-Tc_1$	0,3	2,59	0,0020
осадок)	$TcTc_1$	2,4	3,07	0,0020
	$TcTc_2$	1,6	3,22	0,0020
	$TcTc_3$	2,6	3,66	0,0020
	TcO(C,N)	4,6	3,06	0,0028
TcC _x	Tc-Tc	12	2,72	0,0057

лено, как четырехвалентное.

Сопоставление EXAFSспектров осадков со спектрами маточного раствора TcC_x И указало на очень нерегулярное окружение атомов локальное первых. Анализ технеция В структуры Фурье-трансформант (ФТ) EXAFS-спектров выявил сосуществование разных по длине связей Тс-легкий атом (О или N) в координационном окружении атомов технеция, длина связей указывала смешанную на координацию с участием различных функциональных групп комплексона. В то же время, наличие четко выраженных дальних пиков ФТ указывало на полиядерную природу осадка с набором расстояний Tc-Tc. соответствующих как прямым связям металл-металл (2,6-2,8 Å), так и связям через мостиковые лиганды (3,0-3,5 Å) (таблица 7).

⁷ German K.E., Peretrukhin V.F., Gedgovd K.N. et al. // Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences, 2006, Vol. 6, №3. P. 211.

Адекватного соответствия расчетными между моделями И ФТ удалось достичь экспериментальными с использованием сложных структурных моделей с неэквивалентными вкладами Тс-О и Тс-Тс. В случае выдержанного осадка, расстояния Тс-легкие атомы оказались существенно короче, чем для свежего образца, что может быть соотнесено с увеличением вклада координированных карбоксильных групп, а также оксо-групп, соединяющих атомы Тс в предложенной структуре. О присутствии последних могут свидетельствовать⁸ и области поглощения в ИК-спектре исследованного соединения при 715 см⁻¹, 840 и 936 см⁻¹.

Важно отметить, что для всех изученных осадков Тс-ДТПА данные EXAFS указывают на существование прямых связей Тс-Тс длиной ~2,60 Å (это короче, чем связь металл-металл в объемной фазе технеция), что достаточно характерно для полиядерных и кластерных комплексов технеция.

Радиометрический анализ, проведенный с аликвотой раствора после полного растворения осадка, позволил установить, что соотношение Tc : ДТПА в нем близко к 1 : 1.

Вероятный вид центрального ансамбля в структуре средневыдержанного осадка Тс-ДТПА, учитывающий наличие оксо-групп и связей Тс-Тс, присутствие связей –СОО-металл и координационных связей металл – N, возможную координацию ДТПА к одному или нескольким атомам Тс в ансамблях, приведен на рисунке 5 А. Тенденция к образованию полиядерных (полимерных) фрагментов отражена в структуре, представленной на рисунке 5 Б.



Рисунок 5 - Модели вероятных структур центрального ансамбля *Tc-ДTПА (А) и неупорядоченного полимера с несколькими такими Tc-содержащими группами (Б)*

⁸ Nicolini M., Bandoly G., Mazzi U. Technetium and rhenium in chemistry and nuclear medicine. Vol.3. New York: Raven Press, 1990. 801 p.

<u>В пятой главе</u> приводятся результаты исследований экстракционнохимического поведения Тс в присутствии различных восстановительных и комплексообразующих реагентов, являющихся перспективными, либо уже применяемых в радиохимической практике.

сопоставления поведения Tc Для В исследованных системах «Tc - $N_2H_5NO_3$ - HNO₃ - реагент - ТБФ» были использованы следующие параметры: D_{min} и Tc(VII)_{min} – минимальная величина коэффициента распределения Тс в 100%-ный ТБФ и минимальное содержание окисленной формы Тс в растворе (в % от общей [Tc]), достигнутые в данном опыте; D_{κ} и Tc(VII)_{кон} – коэффициент распределения Tc и содержание окисленной формы Тс в растворе на момент окончания опыта, $\tau(D_{\min})$ – время достижения D_{\min} .

В качестве параметров, характеризующих окисление гидразина, были приняты: $\tau_{1/2}$ – период разложения половины от $[N_2H_5NO_3]_0$; C_{κ} – остаточное (стационарное) содержание восстановителя на завершающей стадии реакции (в % от $[N_2H_5NO_3]_0$); $\tau_{\text{стаб}}$ - время установления C_{κ} ; K' – условная константа скорости реакции каталитического окисления гидразина на её быстрой стадии.

Было установлено, что введение в систему ДТПА до концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (такое содержание комплексона характерно для производственных растворов) не препятствовало восстановлению Tc, при [HNO₃] = 1 моль/л выход восстановленного Tc был близок к 100 %, а $\tau(D_{min})$ составило 1,3 ч, что оказалось сопоставимо с аналогичным показателем для базовой системы «Tc - N₂H₅NO₃ - HNO₃ - TБФ» без добавок (таблица 8 и рис. 6 Б). Вместе с тем, в рассмотренных условиях комплексон не обеспечил существенного снижения скорости и полноты реокисления Tc.

При выдержке исследованных Тс-содержащих систем с ДТПА, в течение нескольких часов (что происходит, например, при временной остановке промышленного экстрактора) D_{Tc} оказывается достаточно высоким (таблица 8, рис. 6 Б, кривая 2) для перехода этого элемента в экстрагент. Так, при выдержке в течение 6 ч показатель Tc(VII)_{кон} составил 82% для базовой системы и 55% для системы с ДТПА при [HNO₃] = 1 моль/л.

Применительно к операции восстановительной реэкстракции Ри такой эффект создает условия для накопления Тс в экстракторе и активизации катализируемых Тс окислительных процессов с участием трансурановых элементов, что может привести к сбою восстановительного процесса.

Стабилизирующие действие ДТПА по отношению к восстановленному Tc также снижалось с увеличением [HNO₃] (таблица 8). Для гидразина $\tau_{1/2}$, $\tau_{cтa\delta}$ и C_к в присутствии 5·10⁻³ моль/л ДТПА оказались сопоставимы с аналогичными показателями, определенными для систем без добавок во всем рассмотренном диапазоне [HNO₃] (таблица 8).

Увеличение содержания ДТПА в растворе, приводящее к значительно более полной стабилизации рассмотренной системы (таблица 8), было затруднено из-за невысокой растворимости этого соединения, а также ввиду возможности образования нежелательных комплексов с другими компонентами экстракционной системы, например – с U(IV). Указанные факторы могут ограничивать эффективность ДТПА для стабилизации Тс в восстановленном

состоянии применительно к операции разделения U и Pu.

Присутствие в системе такого сильного комплексообразователя, как щавелевая кислота, оказало (при концентрации $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) более выраженное защитное действие по отношению как к восстановленному Tc, так и к гидразину по сравнению с системами с ДТПА (рис. 6, кривые 3). Введение в системы $H_2C_2O_4$ до концентрации $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л обеспечило наиболее полную стабилизацию восстановленного Tc, существенное снижение *K*' реакции окисления гидразина и высокие значения C_{κ} (до 50%, таблица 8). Хотя использование $H_2C_2O_4$ на операции восстановительной реэкстракции Pu нецелесообразно ввиду возможного образования малорастворимых оксалатов разделяемых макрокомпонентов, выявленные закономерности поведения системы «Tc - $N_2H_5NO_3$ - HNO_3 - $H_2C_2O_4$ - $TБ\Phi$ » могут иметь важное значение при применении этого комплексообразователя для стабилизации Tc в восстановленном состоянии в менее сложных технологических системах.

Добавки других обладающих комплексообразующими свойствами реагентов, таких, как карбамид и H_2SO_4 , в рассмотренных условиях практически не оказали влияния на поведение системы «Tc - $N_2H_5NO_3$ - HNO_3 - $TБ\Phi$ ».



 $4 - [\beta - O \exists \Gamma] = 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л

Рисунок 6 - Окисление гидразина (А) и поведение Тс(VII) (Б) в азотнокислых растворах в присутствии ряда восстановительных и комплексообразующих реагентов

Важно отметить, что на конечной стадии взаимодействия Тс и гидразина в ряде рассмотренных систем (системы без добавок, с ДТПА, карбамидом, и другие) с достижением $\tau_{cтаб}$ процесс реокисления Тс либо существенным образом замедлялся, либо прекращался (рис. 8 Б, кривые 1 и 2). За время наблюдения (6 ч) ни одна из таких систем, содержащих восстановленный Тс, не вернулась в исходное состояние, характеризующееся 100%-ным содержанием Tc(VII). Известно, что отравление системы «Tc - N₂H₅NO₃ - HNO₃» продуктами окисления гидразина (азид-ионами) приводит к замедлению, либо прекращению реакций с его участием; длительному поддержанию стабильной «остаточной» концентрации гидразина⁹. По всей видимости, присутствие продуктов окисления гидразина оказывает дополнительный стабилизирующий эффект не только по отношению к самому гидразину, но и к восстановленному Тс в рассмотренных системах с реагентами-модификаторами, где протекало окисление гидразина с образованием HN₃.

В главе 5 также приводятся данные о поведении Тс в гидразинсодержащих системах с добавками нитрата гидроксиламина (ГАН) и его производного – ацетгидроксамовой кислоты (АГК), используемых, либо являющихся перспективными для применения в радиохимической технологии. Так, для обеспечения полноты реэкстракции Тс ранее было предложено использование в экстракционных схемах АГК в присутствии некоторого количества гидразина¹⁰.

Полученные в настоящей работе данные показали, что внесение в системы «Tc - $N_2H_5NO_3$ - HNO₃ - TБФ» небольших количеств АГК или ГАН (до концентрации 5·10⁻² моль/л) в качестве стабилизирующих реагентов без использования ДТПА привело к надежному фиксированию Tc в неэкстрагируемом состоянии. Выход Tc(VII) в результате реокисления в обеих системах не превысил 25% за время опыта. Также произошло сокращение расхода и снижение скорости окисления гидразина (таблица 8).

Данный эффект был обусловлен тем, что накопление Tc(IV) на начальной стадии реакции с гидразином в азотнокислой среде ведет к быстрому образованию достаточно устойчивых соединений восстановленного элемента как с АГК, так и с ГАН. Так, в системе с АГК наблюдалось увеличение оптической плотности раствора, соответствующее восстановлению Tc(VII) до Tc(IV) (рис. 7). Далее в спектре (UV-Vis) появлялся максимум поглощения при $\lambda = 470$ нм, характеризующий образование комплексного соединения Tc.



⁹ Машкин А.Н., Зильберман Б.Я. // Радиохимия. 1991. Т. 33. №2. С.43-51.

¹⁰ Зильберман Б.Я., Машкин А.Н., Нардова А.К. и др. Способ переработки облученного топлива АЭС. Патент РФ № 2012075, Бюл. 8, 1994.

При дальнейшей выдержке раствора происходило постепенное снижение оптической плотности по всему рассмотренному диапазону длин волн, соответствующее медленному переходу восстановленного Тс в семивалентное состояние (таблица 8). В системе без добавок при $\tau = 1,5$ ч максимум поглощения при $\lambda = 470$ нм отсутствовал (рис. 7, спектр 6).

Аналогичное выраженное стабилизирующее действие по отношению к гидразину и восстановленному Тс оказало присутствие в системе других восстановительно-комплексообразующих реагентов, таких, как тиокарбамид и аскорбиновая кислота (таблица 8).

Особый интерес представляет исследованная система, содержащая гидразин с добавкой дополнительного восстановителя органического производного гидразина β-оксиэтилгидразина (β-ОЭГ), не образующего нежелательных продуктов окисления и не засоляющего растворы¹¹. Скорость окисления гидразина в присутствии 5·10⁻² моль/л β-ОЭГ оказывается существенно ниже, чем в базовой системе, а реокисление Tc(IV) – практически не выражено (рис. 6, кривые 4). Наблюдаемая картина сходна с таковой для смесей гидразина с АГК, ГАН или аскорбиновой кислотой, и, по-видимому, быть обусловлена одинаковыми причинами. Было может выдвинуто предположение, что обладающие восстановительными свойствами реагенты (АГК, ГАН) способны быстро взаимодействовать с окислителями (NO, NO₂), образующимися в ходе сложных циклических реакций с участием Тс и гидразина, что совместно с комплексообразованием может блокировать автокаталитический характер окисления последнего.

Поскольку в системе с β-ОЭГ образование комплексов Tc(IV) маловероятно, то, по всей видимости, в данном случае имеет место именно блокирование вторым восстановителем автокаталитического характера разложения гидразина.

Выявленное стабилизирующее действие β-ОЭГ по отношению к системе «Tc-N₂H₅NO₃-HNO₃» может быть использовано для обеспечения более стабильного хода операции восстановительной реэкстракции плутония.

¹¹ Колтунов В.С., Баранов С.М., Тихонов М.Ф. // Радиохимия. 1984. Т.26. №5. С. 686-693.

Тс и процесс	
гентов на экстракционно-химическое поведение Т	сех растворов [Tc] = $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л; 40 ⁰ C
Таблица 8 - Влияние различных реа	каталитического окисления гидразина. Для в

Ν	сходные параметры	систем		OKH(сление	N_2H_5	NO_3			Поведение 7	Гc	
f	Содержание	HNO_{3} ,	$N_2H_5NO_3$,	τ1/2,	τ_{crab}	С ^в	К',	£	$\tau(D_{\min}),$	Tc(VII) min.	Ĥ	$Tc(VII)_{K}$
rearent	реагента, моль/л	II/dItom	МоЛЬ/Л	Ь	Ь	%	ч ⁻¹	L ^{min}	Ь	%	L_{K}	%
1.	•	1,0	0,24	1,6	3,0	10	0,83	0,02	1,6	<1	4,2	82
, I		2,0	0,24	1,3	2,0	2	1,18	0,04	1,3	<1	3,4	78
		3,0	0,24	1,0	2,0	8	1,19	0,46	1,0	29	2,6	73
ДПЛА	0,005	1,0	0,32	1,5	2,5	11	1,24	0,01	1,3	<1	1,2	55
ДПЛА	0,005	2,0	0,29	0,8	2,0	9	1,46	0,06	0,8	<1	1,4	56
ДПЛА	0,005	3,0	0,32	0,7	1,8	8	1,53	0,78	1,0	50	1,9	65
ДППА	0,05	1,0	0,32	4,0	2,0	45	0,40	0,04	1,5	<1	0,11	9
$H_2C_2O_4$	0,005	1,0	0,25	2,2	4,0	16	0,57	0,11	3,0	9	1,13	52
$H_2C_2O_4$	0,05	1,0	0,23	3,5	3,5	50	0,35	0,19	3,5	12	0, 19	12
AFK	0,05	1,0	0,26	0,6	2,5	21	0,68	0,15	1,5	4	0,43	24
TAH	0,05	1,0	0,26	1,2	3,0	35	0,43	0,20	3,0	9	0,38	21
β-OЭΓ	0,05	1,0	0,30	4,0	>6,0*	37	0, 19	0,42	1,5	23	0,67	35
Аскорб. к-та	0,05	1,0	0,30	2,4	>6,0*	13	0,82	<0,10	2,0	<1	0,13	3
Тиокарбамид	0,05	1,0	0,20	2,9	3,0	51	0,36	0,16	1,0	7	0,41	23
* - наблюдало	сь снижение [N ₂ H ₅ NC	3] B Teye	HIE BCETO BJ	pentehi	и набли	одени	Я, НО	при до	стиженым	$\tau = 3$ 4 okh	СЛЕНИ	е гидразина
существенно 32	имедлялось											

Выводы

1. Определен состав осадков и МФО, образующихся в аппарате восстановительной реэкстракции Ри при переработке ОЯТ АЭС на заводе РТ-1 Φ ГУП «ПО «Маяк». Показано, что основными компонентами в составе осадков и МФО являются соединения Тс и Pd, а сами осадки и МФО выступают коллекторами и переносчиками продуктов коррозии оборудования и значительных количеств таких нуклидов, как ¹⁰⁶Ru, ¹²⁵Sb, ¹³⁷Cs, ²³³Pa и др., факторы концентрирования которых могут достигать величин порядка 10³.

2. Установлено, что в азотнокислых растворах, содержащих от от 0,5 до 3 ДТПА технеций присутствии гидразина И образует моль/л HNO₃, В индивидуальное малорастворимое соединение полиядерный полиаминокарбоксилат Тс. Это соединение формируется преимущественно на конечной стадии взаимодействия Тс с гидразином, когда Tc(IV) медленно возвращается к исходному состоянию – Tc(VII), а большая часть гидразина израсходована. Определены факторы, влияющие на процесс осадкообразования.

3. Показано, что в экстракционной системе Тс-содержащие осадки могут захватываться в МФО, сформировавшиеся на основе соединений Pd; а по мере выдержки и перемешивания растворов возможен и переход частиц МФО в осадок.

4. Обнаружено, что Тс- и Pd-содержащие осадки и МФО оказывают выраженный каталитический эффект по отношению к процессам окисления гидразина и U(IV) в азотнокислых растворах. Рост температуры (от 40 до 60°С) или концентрации HNO₃ (от 0,5 до 1,5 моль/л) резко увеличивает скорость указанных окислительных процессов и инициирует переход Тс из твердой фазы в раствор. Применительно к операции восстановительной реэкстракции Pu эти факторы могут привести к быстрому (1-2 ч) и полному расходованию восстановителей и сбоям или отклонениям в работе экстрактора.

5. Выявлено, что применительно к условиям операции восстановительной реэкстракции плутония применяемый реагент – ДТПА при концентрации 5·10⁻³ моль/л не обеспечивает надежной стабилизации Тс в неэкстрагируемой форме и снижения скорости окисления гидразина.

6. Показано, что внесение в рассматриваемые гидразин-содержащие системы таких реагентов, как β-ОЭГ, ГАН и АГК с концентрациями, не превышающими 0,05 моль/л, препятствует развитию каталитических взаимодействий гидразином Tc, фиксирует между И последний В восстановленном состоянии, что, применительно к процессам экстракционной переработки ОЯТ, будет способствовать проведению восстановительной реэкстракции Ри в более стабильном режиме.

7. Для повышения стабильности операции восстановительной реэкстракции Ри рекомендовано удалять осадки и МФО из экстракционных аппаратов путем их растворения в азотнокислом растворе, содержащем H₂O₂ при 70-90 °C в периоды остановок технологического процесса. Соответствующие изменения были внесены в технологический регламент

отделения завода РТ-1 ФГУП «ПО «Маяк», осуществляющего эксплуатацию аппарата реэкстракции Ри.

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю – чл.-корр. РАН И.Г. Тананаеву, а также д.т.н., профессору Б.Я. Зильберману, д.х.н. А.В. Ананьеву, к.х.н. К.Э. Герману, к.х.н. Я.В. Зубавичусу и к.х.н. А.Н. Машкину за помощь в экспериментальных исследованиях и обсуждении результатов работы.

По материалам диссертации опубликованы следующие работы:

- 1 Колупаев Д.Н., Машкин А.Н., Мелентьев А.Б., Тананаев И.Г. Изучение состава межфазных образований и осадков, образующихся на операции восстановительного разделения урана и плутония в процессе экстракционной переработки ОЯТ на заводе РТ-1 // Вопросы радиационной безопасности 2010. №1. С. 9-16.
- 2 Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Мишарин В.А., Бирюкова М.А., Ананьев А.В., Шилов В.П., Герман К.Э., Тананаев И.Г. Свойства и условия образования технеций- и палладий-содержащих осадков в процессах переработки ОЯТ применительно к экстракционному аппарату восстановительного разделения урана и плутония // Вопросы радиационной безопасности - 2011. - №1. - С. 51-66.
- 3 Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Тугарина О.В., Колупаев Д.Н., Герман К.Э., Тананаев И.Г. Влияние комплексообразующих реагентов (ДТПА и щавелевой кислоты) на экстракционное поведение технеция в системе «ТБФ - HNO₃ -N₂H₅NO₃» // Радиохимия - 2011. - Т.53, № 2. - С. 150-154.
- 4 Герман К.Э., Мелентьев А.Б., Зубавичус Я.В., Калмыков С.Н., Ширяев А.А., Тананаев И.Г. Синтез, исследование структуры и свойств новых малорастворимых комплексных соединений технеция с диэтилентриаминпентауксусной кислотой // Радиохимия - 2011. - Т.53, № 2. - С. 155-161.
- 5 Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Тугарина О.В., Колупаев Д.Н., Зильберман Б.Я., Тананаев И.Г., Влияние некоторых восстановительных и комплексообразующих реагентов на экстракционное поведение технеция в системе «ТБФ - HNO₃» // Радиохимия - 2011. - Т.53, № 3. - С. 219-224.

Тезисы докладов

- 6 Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Беляев Е.М. Определение выхода продуктов разложения гидразина в САО завода РТ-1 // Тезисы докладов 4-й Молодежной научно-практической конференции «Ядернопромышленный комплекс Урала». Озёрск, 18-20 апр. 2007 г. Озёрск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2007. - С. 68-70.
- 7 Мелентьев А.Б., Машкин А.Н. Поведение Тс в Пурекс-процессе // Тезисы докладов 3-ей Российской школы по радиохимии и ядерным технологиям.

Озерск, 8-12 сентября 2008. - Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2008. - С. 10.

- 8 German K. E., Mashkin A. N., Melentyev A. B., Tananaev I. G. Different Redusing Reagents for the Variation Of Technetium Extraction Behavior // Book of Abstracts, The 6th International Symposium on Technetium and Rhenium -Science and Utilization (IST-2008). Port Elizabeth, South Africa, 7-10 October 2008. - P. 49.
- 9 Мелентьев А.Б., Мишарин В.А., Машкин А.Н. Поведение технеция и продуктов разложения гидразина в процессах переработки ОЯТ на заводе РТ-1 // Труды 4-го Международного форума (9-й Международной конференции) молодых учёных и студентов «Актуальные проблемы современной науки». Т. 10. Естественные науки. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов. Самара, 17-19 ноября 2008 г. -Самара: Изд-во СамГТУ, 2008. - С. 32.
- 10 Мелентьев А.Б. Осаждение технеция из комплексообразующих азотнокислых растворов в присутствии гидразина // Материалы докладов 16-й Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». Подсекция Радиохимия. Москва, 13-18 апреля 2009 г. - М.: МАКС Пресс, 2009. - С. 14.
- 11 Мишарин В.А., Мелентьев А.Б., Машкин А.Н., Печенкина М.В., Тананаев И.Г. Изучение осадков на основе технеция, полученных из кислых гидразинсодержащих сред в присутствии комплексона // Тезисы докладов 5-й Юбилейной молодежной научно-практической конференции «Ядерно-промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы». Озерск. 21-23 апреля 2009 г. - Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2009. - С. 31.
- 12 Колупаев Д.Н., Машкин А.Н., Мелентьев А.Б., Мишарин В.А. Исследование причин нестабильной работы операции восстановительной реэкстракции плутония, связанных с образованием осадков и межфазных образований при переработке ОЯТ на заводе РТ-1 // Тезисы докладов 6-й Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009». Москва, 12-16 октября 2009 г. - Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2009. - С. 219.
- 13 Мелентьев А.Б., Мишарин В.А., Машкин А.Н., Тананаев И.Г., Герман К.Э. Изучение условий образования, состава и свойств осадков на основе технеция, полученных из кислых гидразин-содержащих сред // Тезисы докладов 6-й Российской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009». Москва, 12-16 октября 2009 г. - Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2009. - С. 209.
- 14 Мелентьев А.Б., Тугарина О.В., Машкин А.Н., Колупаев Д.Н., Герман К.Э., Тананаев И.Г. Влияние ДТПА, щавелевой и ацетгидроксамовой кислот на экстракционно-химическое поведение Тс в азотнокислых гидразин-

содержащих растворах // Тезисы докладов 4-й Российской школы по радиохимии и ядерным технологиям. Озерск, 6-10 сентября 2010 г. - Озерск: РИЦ ВРБ ФГУП «ПО «Маяк», 2010. - С. 88-89.

- 15 Мелентьев А.Б. Синтез, исследование структуры и свойств новых малорастворимых комплексных соединений технеция с диэтилентриаминпентауксусной кислотой // Тезисы докладов 5-й Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН «Физикохимия-2010» Москва, 1-30 ноября 2010 г. М.: ИФХЭ РАН, 2010. -С. 83.
- 16 Мелентьев А.Б. Мишарин В. А. Исследование осадков, обнаруженных на операции восстановительного разделения урана и плутония при экстракционной переработке ОЯТ // Тезисы докладов 11-й научнопрактической конференции «Дни Науки 2011», Озерск, 27-28 апреля 2011 г. - Озерск: ОТИ НИЯУ МИФИ. - С. 44-45.
- 17 Kolupaev D.N., Melentev A.B., Mashkin A.N., Misharin V.A., Ananyev A.V., Shilov V.P., German K.E., Tananaev I.G. Composition and Catalytic Properties of Technetium-based Sediments and Interphase Substances Found in the Uranium-plutonium Separation Stage of the Purex Process // Book of Abstracts, The 7th International Symposium on Technetium and Rhenium -Science and Utilization (IST-2011). Moscow, 4 - 8 July, 2011. - P. 64.
- 18 German K.E., Melentev A.B., Zubavichus Ya. V., Kalmykov S.N., Shiryaev A.A., Tananaev I.G. Structure and Properties of Insoluble Technetium Compounds Formed In Technetium-Hydrazine-DTPA-Nitric Acid Solutions // Book of Abstracts, The 7th International Symposium on Technetium and Rhenium - Science and Utilization (IST-2011). Moscow, 4 - 8 July, 2011. - P. 85.
- 19 Melentev A.B., Mashkin A.N., Tugarina O.V., German K.E., Tananaev I.G. The Behavior of the Technetium-Hydrazine-Nitric Acid-TBP System in Presence of the Complexing Agents // Book of Abstracts, The 7th International Symposium on Technetium and Rhenium - Science and Utilization (IST-2011). Moscow, 4 -8 July, 2011. - P. 86.
- 20 German K.E., Melentev A.A., Zubavichus Ya., V., Kalmykov S.N., Shiryaev A.A., Tananaev I.G. The Study of structure and properties of novel technetium compound with diethylenetriaminepentaacetate // Book of Abstracts, XVII International Conference "Crystal Chemistry, X-ray Diffraction and Spectroscopy of Minerals". Saint Petersburg, Russia. 20-24 June, 2011. P. 129-130.

Подписано в печать 19.09.2011. Формат 60х84/16. Печать цифровая. Усл. Печ. л. 1,0. Уч. – изд. л. 1,0. Тираж 100.

Отпечатано с готового оригинал-макета, предоставленного автором, в печатно-множительной лаборатории Озерского технологического института – филиала ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» 456780, Челябинская обл., г. Озерск, пр-кт Победы, 48