

УДК 546.718+546.79:621.039.7

Физико-химическое поведение урана и технеция на некоторых новых этапах ядерного топливного цикла

В. Ф. Перетрухин, Ф. Муази, А. Г. Масленников, М. Симонофф, А. Ю. Цивадзе,
К. Э. Герман, Ф. Давид, Б. Фурест, К. Сержан, М. Леконт

ВЛАДИМИР ФЕДОРОВИЧ ПЕРЕТРУХИН — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией радиохимических исследований Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН). Область научных интересов: радиохимия, радиохимическая технология.

ФИЛИПП МУАЗИ (PH. MOISY)— доктор философии по химии (PhD), заведующий лабораторией Центра исследований Маркуль, Долина Роны (Франция). Область научных интересов: радиохимия, радиохимическая технология.

АЛЕКСАНДР ГЛЕБОВИЧ МАСЛЕННИКОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории радиохимических исследований ИФХЭ РАН. Область научных интересов: радиохимия, радиохимическая технология.

МОНИК СИМОНОФФ — доктор философии по химии (PhD), профессор, заведующий лабораторией ядерной, радиоаналитической и экологической химии Университета Бордо-1 (Бордо, Франция). Область научных интересов: радиохимия, радиоаналитическая химия, ядерная медицина.

АСЛАН ЮСУПОВИЧ ЦИВАДЗЕ — академик РАН, директор ИФХЭ РАН. Область научных интересов: координационная и супрамолекулярная химия, нанотехнология, радиохимия.

КОНСТАНТИН ЭДУАРДОВИЧ ГЕРМАН — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории радиохимических исследований ИФХЭ РАН. Область научных интересов: радиохимия, радиохимическая технология.

ФРАНСУА ДАВИД (F. DAVID) — доктор философии по химии (PhD), ведущий научный сотрудник лаборатории радиохимии Института ядерной физики, Орсэй, Франция. Область научных интересов: радиохимия, электрохимия.

БЛАНДИН ФУРЕСТ (B. FOUREST) — доктор философии по химии (PhD), руководитель группы лаборатории радиохимии Института ядерной физики, Орсэй, Франция. Область научных интересов: радиохимия, радиоэкология.

КЛЕР СЕРЖАН (C. SERGEANT) — доктор философии по химии (PhD), ведущий научный сотрудник лаборатории ядерной, радиоаналитической и экологической химии Университета Бордо-1, Франция. Область научных интересов: радиохимия, радиоэкология, ядерная медицина.

МИКЕЛ ЛЕКОНТ (M. LECOMTE) — доктор философии по химии (PhD), заместитель директора по радиохимической науке и международным связям Центра исследований Маркуль, Долина Роны (Франция). Область научных интересов: радиохимия, ядерный топливный цикл.

119991 Москва ГСП-1, Ленинский пр., 31, ИФХЭ РАН, E-mail vperet@ipc.rssi.ru

Введение

Российско-французское научное сотрудничество в области радиохимии имеет давние традиции, идущие от А. Беккереля, Пьера и Марии Кюри, Д.И. Менделеева и В.И. Вернадского. В настоящее время это сотрудничество осуществляется на уровне университетов двух стран, Российской академии наук и Национального центра научных исследований Франции, на уровне Росатома и Комиссариата по атомной энергии Франции (КАЭ) [1]. Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН активно сотрудничает по ряду

тем в соответствии с действующими соглашениями между ИФХЭ и КАЭ (Центры исследований «Долина Роны» (Маркуль), Институт ядерной физики Орсэй (ИЯФ) и Университетом Бордо-1). В настоящей статье представлен обзор совместных работ ИФХЭ и французских исследовательских учреждений за последние годы в области развития ядерного топливного цикла в части переработки облученного топлива атомных электростанций.

В настоящее время диоксид урана является основным видом топлива атомной энергетики, однако перспективным топливом IV поколения для энергетических

реакторов во Франции и России признано так называемое, *triso*-топливо на основе UO_2 , UC или UN [2, 3]. Это ставит перед радиохимиками задачи по развитию научных основ технологии переработки облученного *triso*-топлива [4] на основе карбида урана; отделения плутония и «малых актинидов» от продуктов деления с высокой β , γ -активностью; последующей рефабрикации *triso*-топлива на основе $(U, Pu)C$ и обезвреживания отходов. Первым этапом технологии является растворение карбидного топлива в азотной кислоте. Исследование этого процесса, включая идентификацию органических продуктов растворения, стало одной из тем сотрудничества ИФХЭ с ИЯФ Орсэй и с Центром исследований «Маркуль». Другая часть этого сотрудничества связана с исследованиями химии технеция, радиоактивного элемента, существование которого было предсказано Д.И. Менделеевым, как эка-марганца, — первого химического элемента, полученного искусственно в 1937 г. Короткоживущий изотоп технеция ^{99m}Tc ($T_{1/2} = 6,02$ ч) в настоящее время во всех развитых странах является самым востребованным среди радионуклидов в ядерной медицине для лечения и диагностики ряда заболеваний [5]. Самым распространенным и проблемным для технологии изотопом технеция является долгоживущий ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2,14 \cdot 10^5$ лет). Он образуется с довольно высоким выходом (~6%) при делении ядер урана и плутония и накапливается в отработанном топливе атомных электростанций в количестве около 1 кг на тонну топлива [6]. Долгоживущий ^{99}Tc — один из наиболее опасных компонентов высокоактивных отходов. Его соединения в степени окисления (+7) обладают высокой летучестью и растворимостью в природных водах и низкой сорбцией на породах и минералах.

При переработке облученного топлива технеций не выделяют из общего потока высокоактивных отходов. Его иммобилизацию осуществляют стеклованием вместе с другими высокоактивными радионуклидами (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{237}Np , ^{241}Am , ^{244}Cm) с последующим хранением стекла в канистрах в специально оборудованных глубоких подземных хранилищах. Однако и здесь технеций, как и другие долгоживущие нуклиды, экологически опасен в течение сотен тысяч лет из-за возможного выщелачивания природными водами и последующей миграции. Радикальным методом обезвреживания технеция является не используемый метод стеклования, а разрабатываемый метод трансмутации или ядерного сжигания в реакторах и ускорителях. Исследования, недавно проведенные в ИФХЭ, НИИАР (Дмитровград) и ПО «Маяк» показали, что трансмутация станет одновременно методом получения из технеция искусственного стабильного рутения, по производительности сопоставимым с добычей рутения из руд и сберегающим небольшой природный ресурс этого драгметалла [7—9]. По методу трансмутации технеций предварительно выделяют из отходов и переделывают в металл или в другие материалы, пригодные для облучения в реакторах.

Поэтому исследования поведения технеция в технологических растворах и отходах, получение его соединений, пригодных для выделения из растворов и облучения в реакторах, изучение миграции технеция в природных водах являются актуальными темами для развития ядерного топливного цикла и были выбраны предметом сотрудничества ИФХЭ с вышеуказанными французскими предприятиями.

Исследование физико-химических свойств карбида урана

Приготовление и физико-механические свойства

Монокарбид урана (UC) готовили дуговой плавкой смеси стружек металлического урана и графита с вольфрамовым электродом в водоохлаждаемом медном поде [10]. Слитки UC механически измельчали на воздухе в порошок 50—100 мкм. Рентгенофазовый анализ не выявил в образце иных фаз, кроме ГЦК UC ($a = 4,961 \pm 0,0005$ Å) [11]. Сканирующая электронная микроскопия показала наличие на поверхности порошка карбида оксикарбида урана UC_xO_y ($x < 1$, $y < 2$) [12, 13]. При сравнении краев спектров поглощения рентгеновских лучей (XANES) порошка металлического урана (100—150 мкм) и UC впервые было обнаружено, что уран в монокарбиде урана присутствует в степени окисления $0 < x < 3$ [14].

Электрохимические свойства UC в растворах кислот

При исследовании электрохимического окисления карбида урана методом линейной вольтамперометрии (ЛВ) впервые было показано [11], что при анодном растворении на электроде UC в растворах кислот (0,1—4,0 моль/л $HClO_4$; 0,5—6,0 моль/л HNO_3) скорость окисления UC в зависимости от приложенного потенциала изменяется ступенчато (рис. 1) от медленной ($E < 400$ мВ/нас.к.э.), до умеренной ($400 < E < 1300$ мВ/нас.к.э.) и значительной ($E > 1300$ мВ/нас.к.э.).

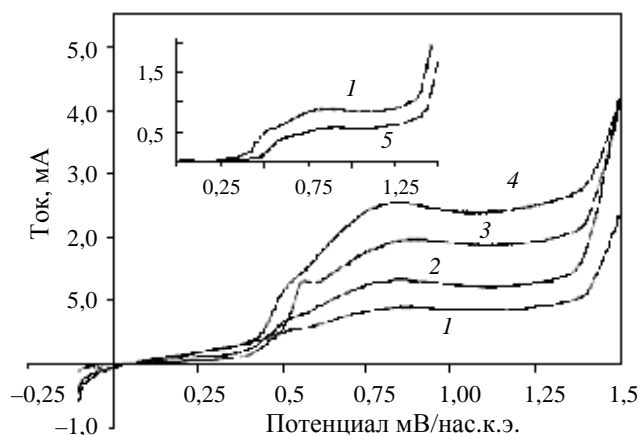
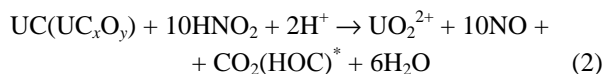
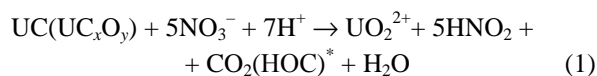


Рис. 1. Циклическая вольтамперометрия UC в растворах HNO_3 и $HClO_4$ [11]:

$22^\circ C$, $S = 0,4$ см²; $V = 10$ мл; $dE/dt = 10$ мВ·с⁻¹; 1 — 0,1 моль/л HNO_3 , 2 — 0,5 моль/л HNO_3 , 3 — 1,0 моль/л HNO_3 , 4 — 2,0 моль/л HNO_3 , 5 — 0,1 моль/л $HClO_4$

При медленном окислении УС, по всей вероятности, образуются оксикарбид урана ($UC_{1-x}O_y$) и продукты окисления углерода с низкой растворимостью в растворах кислот. Умеренная скорость электрохимического окисления УС соответствует стационарному состоянию поверхности электрода, при котором одновременно образуется защитная пленка $UC_{1-x}O_y$ и идет ее более глубокое окисление до растворимых в растворах кислот соединений U(VI) и углерода (CO_2). При потенциалах $E > 1300$ мВ/нас.к.э., скорость окисления защитной пленки, по-видимому, значительно превышает скорость ее образования, что приводит к эффективному растворению УС. Увеличение концентрации кислоты в электролите повышает плотность тока, что соответствует плато умеренной скорости растворения УС в $HClO_4$ и HNO_3 . Это может быть связано с уменьшением сопротивления (толщины) защитной пленки на поверхности электрода с увеличением кислотности. В растворах HNO_3 абсолютные значения тока на плато умеренной скорости растворения УС были выше значений в растворах $HClO_4$ соответствующих концентраций. Эти различия могут объясняться химическим окислением УС и продуктов его первичного электрохимического окисления ионами NO_3^- (1) и азотистой кислотой, образующейся по реакции (1) и в результате электрохимического восстановления ионов NO_3^- при $E < 700$ мВ/нас.к.э. по реакции (3).



* — неидентифицированные органические соединения. Реакции (1, 2) приводят к образованию слоя мало-

растворимых продуктов окисления УС с меньшим омическим сопротивлением по сравнению с продуктами в растворах $HClO_4$ соответствующих концентраций. Эффективное растворение УС возможно в водных растворах с окислительным потенциалом $E_h > 400$ мВ/нас.к.э.

Окисление УС азотистой кислотой в растворах HNO_3 и $HClO_4$

При взаимодействии УС с азотной кислотой с концентрацией ниже 4,0 моль/л ($E_h > 650$ мВ/нас.к.э.) растворению УС предшествовал индукционный период, длительность которого уменьшалась с ростом концентрации HNO_3 (рис. 2) [12]. В ходе индукционного периода повышалась концентрация HNO_2 . При концентрации $HNO_2 > 0,005$ моль/л значительно увеличивается скорость окисления УС. При комнатной температуре 100% выход U(VI) при растворении УС в 3,0—6,0 моль/л HNO_3 достигался через 30—40 мин.

При этом концентрация HNO_2 сначала увеличивалась до 0,02—0,2 моль/л в зависимости от исходной концентрации HNO_3 и соотношения твердое/жидкость (Т/Ж), а затем уменьшалась за счет диспропорционирования HNO_2 . При комнатной температуре в растворах 2,0—3,0 моль/л HNO_3 уран в УС количественно окислялся до U(VI) при концентрациях HNO_2 выше 0,005 моль/л. По-видимому, это связано с необходимостью разрушения поверхностной пленки $UC_{1-x}O_y$ [12, 13] по реакциям (1, 2), причем скорость реакции (2) значительно выше, чем реакции (1). Разрушение пленки $UC_{1-x}O_y$ способствовало ускорению реакций (1) и (2). Кинетика изменения концентрации HNO_2 при растворении УС в азотной кислоте сложна и получить кинетическое описание процесса с учетом вклада NO_3^- ионов и HNO_2 не удалось. Для оценки парциальных констант скорости окисления УС в кислых растворах было исследовано растворение УС в растворах 0,5—6,0 моль/л $HClO_4$ в присутствии HNO_2 .

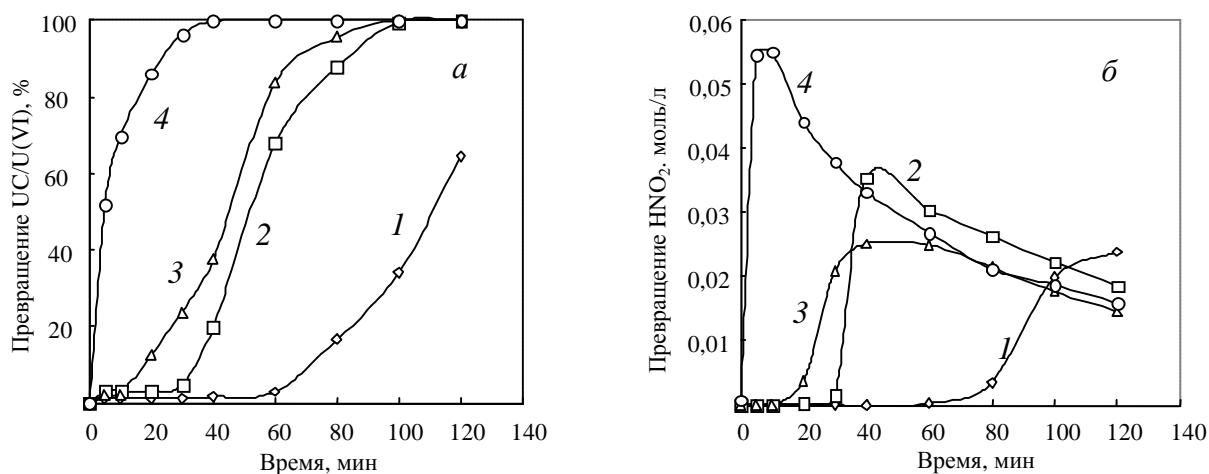


Рис. 2. Конверсия карбида урана в U(VI) (а) и изменение концентрации HNO_2 (б) в ходе растворения УС в азотной кислоте [12].

Концентрация HNO_3 : 1 — 2,0 М, 2 — 3,0 М, 3 — 4,0 М, 4 — 6,0 М

Условия растворения: 22 °С, S/L = 1,1—2,0 г/л, V = 10 мл, скорость перемешивания — 100 мин⁻¹

При взаимодействии порошка УС (50—60 мкм) с 0,5—6,0 М HClO₄ (E_h в интервале от -0,2 до +0,05 В/нас.к.э.) степень превращения УС в U(VI) не превышала 2,0% при начальном соотношении Т/Ж в интервале 0,1—0,2 мг/мл. Повышение концентрации HNO₂ до 0,1 моль/л увеличивало E_h до 500 мВ/нас.к.э.; выход растворения карбида урана достигал 90% и более в 6,0 моль/л HClO₄ [13]. При растворении УС в растворах с концентрацией HNO₂ выше 0,05 моль/л, убыль ее концентрации подчинялась кинетическому уравнению первого порядка с константой скорости k_{SD} . Кинетическое уравнение растворения УС в растворах HClO₄, содержащей более 0,05 моль/л HNO₂, было представлено в виде (4). Уравнение учитывает вклад в наблюдаемую скорость растворения реакций окисления карбида урана протонами (k_{H^+} , n_{H^+}), HNO₂ (k_{HNO_2} , n_{HNO_2}) по реакции (2) и ионами NO₃⁻ (k_{NO_3} , n_{NO_3}) по реакции (1)

$$\frac{\Delta m}{m_0} = \left(k_{H^+} [H^+]^{n_{H^+}} + k_{HNO_2} \left([HNO_2]_0 \exp(-k_{HNO_2}^{SD} t) \right)^{n_{HNO_2}} + k_{NO_3} \left(\frac{[HNO_2]_0}{3} (1 - \exp(-k_{HNO_2}^{SD} t)) \right)^{n_{NO_3}} \right) t^n \quad (4)$$

Результаты аппроксимации [14] экспериментальных кинетических кривых растворения УС показали, что предложенная кинетическая модель удовлетворительно описывает процесс растворения в выбранных условиях. С помощью модели рассчитаны кажущиеся парциальные константы скорости окисления k_{HNO_2} , k_{H^+} и k_{NO_3} , а также порядки реакций по реагентам и общий порядок растворения. Константа скорости k_{HNO_2} (~2—12 моль^{-1,8}•мин^{-1,8})

в 50—80 раз выше k_{NO_3} (~0,02—0,15 моль⁻¹•мин⁻¹), следовательно, окисление УС азотистой кислотой протекает значительно быстрее, чем ионами NO₃⁻. Первый порядок (n) в уравнении (4) для суммарной реакции растворения УС указывает на ограничение скорости растворения процессом массопереноса. В процессе растворения УС в HClO₄ и HNO₃, содержащих HNO₂, 60—85% углерода окислялось до CO₂. Остальной углерод распределялся между раствором и нерастворимым остатком. Соотношение концентраций «окисляемого углерода» и U(VI) в растворе уменьшалось от 0,5 до 0,1 мг-экв/моль с увеличением концентраций HNO₂ и H⁺ в растворе, а в нерастворимом остатке это отношение увеличивалось от 3,0 до 15,0.

Синтез новых соединений технеция

Выбор метода выделения технеция(VII) из технологических растворов в твердую фазу осложнен высокой растворимостью соединений пертехнетата с большинством неорганических катионов. В работах ИФХЭ и Центра исследований «Маркуль» [15—17] описаны осаждение и исследования физико-химических свойств труднорастворимых соединений технеция(VII) и рения(VII) с органическими катионами, в т.ч. ряда тетраалкиламмония. Некоторые характеристики приведены в табл. 1. Синтезированные пертехнетаты и перренаты тетрапропил-, тетрапентил- и тетрагексил аммония (C_nH_{2n+1})₄NMeO₄ ($n = 3, 5, 6$; Me = Tc, Re) исследованы различными физико-химическими методами, определена термическая устойчивость их полиморфных модификаций, растворимость и произведение растворимости,

Таблица 1

Свойства некоторых пертехнетатов и перренатов

№	Пертехнетаты и перренаты с органическими катионами	Растворимость в воде при 25 °С, моль/л	Плотность, г/см ³	Константа ассоциации в воде, л/моль
1	Тетраметиламмония пертехнетат	0,135 ± 0,005	1,67	—
2	Тетраэтиламмония пертехнетат	(2,5 ± 0,7)•10 ⁻²	1,34	—
3	Тетрапропиламмония пертехнетат	(8,7 ± 0,2)•10 ⁻³	1,26	2,6 ± 0,4
4	Тетрапропиламмония перренат	(8,9 ± 0,2)•10 ⁻³	1,57	2,5 ± 0,3
5	Тетрабутиламмония пертехнетат	(4,3 ± 0,20)•10 ⁻³	1,17	15 ± 3
6	Тетрабутиламмония перренат	(7,9 ± 0,2)•10 ⁻⁴	1,12	27 ± 5
7	Тетрапентиламмония пертехнетат	(8,0 ± 0,2)•10 ⁻⁴	1,33	36 ± 5
8	Тетрагексиламмония пертехнетат	(7,1 ± 0,5)•10 ⁻⁵	1,07	40 ± 5
9	Тетрагептиламмония пертехнетат	(8,8 ± 0,8)•10 ⁻⁶	1,03	52 ± 5
10	Трифенилгуанидиния пертехнетат	(3,9 ± 0,3)•10 ⁻³	~1,0	—
11	4',4'-триметилдипиперидин пертехнетат	(4,9 ± 0,3)•10 ⁻⁴	~1,0	—
12	Диметиламиноантипириний пертехнетат	(1,1 ± 0,1)•10 ⁻³	~1,08	—
13	Тетрафениларсоний пертехнетат	(4,0 ± 0,2)•10 ⁻⁴	~1,1	40 ± 5
14	Цетилпиридиния пертехнетат	(3,9 ± 0,3)•10 ⁻³	~1,12	—
15	Цетилтриметиламмоний пертехнетат	(6,8 ± 0,5)•10 ⁻³	~1,15	—

константы ассоциации K_1 образования ионного ассоциата $((C_5H_{11})_4N^+)^{+}(TcO_4^-)$.

Определены коэффициенты очистки технеция от ^{239}Pu и ^{106}Ru соответственно $(1,2-2,5) \cdot 10^2$ и $(6,8-8,5) \cdot 10^2$ при осаждении $(C_3H_7)_4NTcO_4$ и $(C_5H_{11})_4NTcO_4$. Найден оптимальный состав соединений с числом углеродных атомов в цепи $n = 5$ для выделения технеция(VII) из растворов в твердую фазу. При осаждении $(C_6H_{13})_4NMeO_4$ из азотнокислых растворов в твердую фазу в результате сокращения кристаллизации попадает значительное количество нитрата, поэтому данное соединение не может быть рекомендовано для осаждения Tc. Термическое разложение исследованных соединений может найти практическое применение для получения технеция в виде металла или карбида — материалов для длительного хранения технеция или для использования в качестве мишеней при трансмутации технеция в рутений.

Природа фаз, образующихся в металлическом Tc при взаимодействии с углеродом, мало исследована и представляет интерес в разных ракурсах: от поведения Tc в карбидном ядерном топливе и при пирохимической переработке оксидного топлива с высоким выгоранием [18—20] до интерпретации электронных спектров Tc и анализа поведения его дочернего элемента — Ru в межзвездной пыли [21]. Сегодня очевидно, что фазы металла и непосредственно карбида могут быть образованы с переменным содержанием углерода и в ряде случаев — с искажениями симметрии, что и являлось причиной различий интерпретации, обсужденных в [22]. Для получения технеций-углеродных фаз нами использовано два различных метода — прямое взаимодействие углерода с металлом и термолиз тетраалкиламмонийных соединений Tc в инертной атмосфере. Первый метод позволяет точнее контролировать условия образования, состав и свойства углеродсодержащих фаз и получить уточненные данные по диаграмме состояний Tc-C. Второй дает явные преимущества для разработки технологии конверсии Tc в металл или карбид для последующей трансмутации мишеней в стабильный Ru. По первому методу углеродсодержащие фазы технеция были получены взаимодействием мелкодисперсного металлического Tc с чистым графитом при различных пропорциях компонентов и температурах. Впервые обнаружено образование метастабильной орторомбической модификации металлического технеция, определен механизм образования карбида Tc. Доказано значительное (~10%) увеличение удельного объема металлического Tc при наличии небольших, до 2% (масс.), примесей углерода (рис. 3), что имеет большое значение для предсказания поведения этих материалов при облучении нейтронами в атомном реакторе.

По второму методу найдено, что в инертной атмосфере (аргон или гелий) $(C_5H_{11})_4NTcO_4$ при 300—600 °C разлагается с образованием смешанной фазы из дефицитного по углероду карбида технеция с межкристаллитным пирографитом ($Fm\bar{3}m$, $a = 3,98 \text{ \AA}$) состава TcC_{1-x} , где $0,61 < x < 0,85$ и зависит от скорости продувки инертным газом. Газообразными продуктами реакции

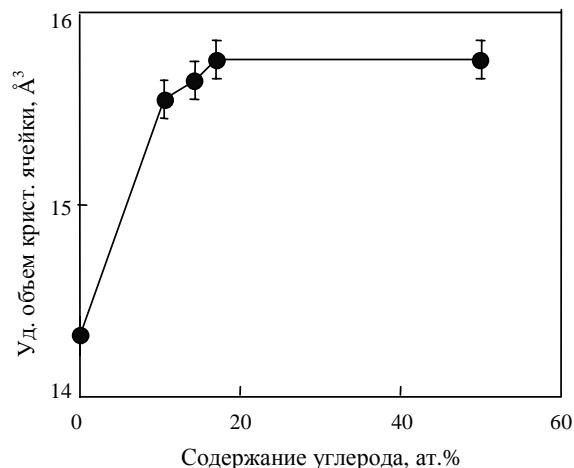


Рис. 3. Зависимость удельного объема кристаллических ячеек технеций-углеродных фаз от содержания в них углерода

являются триаминамин, CO_2 и вода. Наличие регулируемого количества углерода в фазе позволяет более эффективно использовать нейтроны при трансмутации вследствие их замедления при столкновении с ядрами углерода внутри мишени. В слабо восстановительной среде (94% $Ag + 6\% H_2$), $(C_5H_{11})_4NTcO_4$ термически разлагается до чистого металла.

ИФХЭ сотрудничает с Центром исследований «Маркуль» и с ИЯФ Орск в области разработки методов синтеза, изучения строения и свойств новых соединений технеция с актинидами (ураном, нептунием и плутонием). Для впервые полученного комплексного соединения нептунила и пертехнетата рентгеноструктурным и спектроскопическими методами анализа доказано, что группы нептунила дают два вида комплексообразующих центров, а пертехнетат выполняет роль бидентатного лиганда [23]. Используя данные порошковых рентгенограмм, нам удалось обнаружить изоструктурность ряда пертехнетатов и перренатов актинидов (Np, U) и предложить для впервые обнаруженного у пертехнетата нептунила типа координации общую формулу $[(AnO_2)_2(MO_4)_4 \cdot 3H_2O]_n$, где $M = Tc, Re$, а $An = U, Np$ [3—9]. Данная структура стала новым типом координации анионов вокруг уранил-иона, она не предсказана систематикой В.Н. Серезкина и др. [24]. Подтверждение существования аналогичных комплексов в растворах получено при спектроскопических исследованиях комплексного катиона $[UO_2(TcO_4)(DPPMO_2)_2]^+$ [25]. По данным ИК и видимой спектроскопии для плутония(VI) образование подобных соединений не характерно.

Электрохимические реакции технеция в ядерном топливном цикле

Растворение «белых включений»

В процессе выгорания оксидного ядерного топлива образующиеся изотопы технеция кристаллизуются с молибденом и металлами подгруппы Ru с образованием «белых включений» — сплавов Mo-Tc-Ru-Rh-Pd. Их содержание в отработанном топливе с выгоранием уве-

личивается и составляет 5—10 кг/т U [26—28]. Растворение этих сплавов в азотной кислоте протекает медленно и неполно [29]. Вследствие этого, около 10% технеция остается в нерастворимых остатках после растворения топлива [30].

Методами линейной вольтамперометрии (ЛВ) [31] и электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) [32] было исследовано электрохимическое растворение двойных сплавов (% ат.): 52,5 Мо—47,5 Re и 90,0 Мо—10,0 Ru в 0,5—6,0 моль/л HNO₃. Принимая во внимание близость электрохимических свойств технеция и рения и полную аналогию их сплавов [33], для моделирования поведения «белых включений» вместо технеция в настоящем исследовании использовали рений.

Потенциалы перепассивации металлических Мо, Re, Ru и сплавов Мо-Re и Мо-Ru в растворах азотной кислоты были определены методом ЛВ (табл. 2). Было показано, что с увеличением концентрации азотной кислоты потенциалы перепассивации сдвигаются в область положительных значений. Потенциалы перепассивации сплавов находились в интервале между потенциалами чистых металлов, причем потенциал перепассивации сплава Мо-Ru сдвинут к потенциалу металлического рутения.

Пик тока на кривых ЛВ на всех электродах, содержащих Мо, наблюдался при потенциалах около 1,6 В/нас.к.э. и связан с вторичной пассивацией электродов за счет накопления в диффузионном слое малорастворимого гидроксида Мо(VI) [34]. Данные ЛВ показали, что скорости анодного растворения чистых металлов и сплавов увеличиваются с ростом концентрации HNO₃ и потенциала электрода до $E = 1,6$ В/нас.к.э. и составляют 1,85—2,20 мг·см⁻²·час⁻¹ для сплава 52,5 Мо+47,5 Re и 0,58—0,64 мг·см⁻²·час⁻¹ для сплава 90 Мо+10 Ru. Более точные значения констант скоростей растворения были получены при изучении электрохимического растворения сплавов в процессе ЭКП.

Кинетику растворения чистых Мо, Re, Ru и сплавов 52,5 Мо + 47,5 Re и 90 Мо + 10 Ru в 0,5—6,0 моль/л HNO₃ изучали при 22 °С [32]. Было показано, что растворение сплавов происходит конгруэнтно и реакция электрохимического растворения имеет нулевой порядок по концентрации ионов металлов в растворе. Скорости электрохимического окисления сплава Мо-Re при потенциале 1,2 В/нас.к.э. монотонно увеличивались от 1,33·10⁻³ до 7,60·10⁻³ моль (Мо+Re)·см⁻²·ч⁻¹ с ростом концентрации

HNO₃ в электролите от 0,5 до 6,0 моль/л. В то же время максимальные скорости растворения сплава Мо-Ru от 2,21·10⁻³ до 3,28·10⁻³ моль (Мо+Ru)·см⁻²·ч⁻¹ наблюдались в 2,0—4,0 моль/л HNO₃ при потенциале электролиза 1,6 В/нас.к.э. (табл. 3).

Таблица 3

Константы скорости растворения сплавов молибдена в азотной кислоте в процессе потенциостатического электролиза [32]

Состав сплава, ат. %	Потенциал, В/нас.к.э.	Константа скорости растворения, мг·см ⁻² ·ч ⁻¹		
		2 моль/л HNO ₃	4 моль/л HNO ₃	6 моль/л HNO ₃
52,5Мо-47,5Re	1,0	507	717	1058
90Мо-10Ru	1,2	167	149	189
	1,6	187	227	117
	2,0	283	279	159

Увеличение потенциала электролиза и кислотности электролита снижает скорость растворения за счет образования пассивной пленки гидратированного RuO₂ на поверхности электрода. При дальнейшем окислении RuO₂ пленка разрушается с образованием легучего RuO₄, растворимого в водных растворах. Окислителем в этом процессе выступает кислород, образующийся из воды на аноде [35]. Протекание этой электрохимической реакции на электродах с значительными количествами металлического молибдена затруднено, поскольку перенапряжение выделения кислорода на таких электродах составляет величину порядка 3,7 В/нас.к.э [34, 36]. Поэтому при растворении «белых включений» содержание рутения определяет скорость электрохимического растворения сплава. Отрицательное влияние пассивной пленки гидратированного RuO₂ на скорость электрохимического растворения «белых включений» может быть значительно меньше при добавке в электролит анионов, образующих комплексы с Ru(IV). Было показано, что проведение электрохимического растворения сплава Мо-Ru в 2,0 моль/л HNO₃, содержащей 0,2—0,4 моль/л H₂C₂O₄ позволяет избежать пассивации электрода и достигать скорости растворения 4,45·10⁻³ моль (Мо+Ru)·см⁻²·ч⁻¹. Скорости электрохимического растворения сплавов-имитаторов «белых включений» более чем в 1000 раз выше скорости их химического окисления в кипящей 7,5 моль/л HNO₃ [29]. Проведенное исследование электрохимических свойств и растворения сплавов-имитаторов «белых включений» указывает на принципиальную возможность применения электрохимического метода для их растворения.

Электрохимические реакции технеция в комплексообразующих средах. Выделение ⁹⁹Tc из растворов ПУРЕКС процесса

Электрохимическое восстановление Tc(VII) в растворах 0,1—1,0 моль/л HNO₃ [37] и в буфер-

Потенциалы перепассивации чистых Мо, Re, Ru и их сплавов [31]

[HNO ₃], моль/л	Потенциал растворения в 0,5—6,0 моль/л HNO ₃ , В/нас.к.э.				
	Мо	52,5 Мо-47,5 Re	Re	90,0 Мо-10 Ru	Ru
0,5	0,393	0,456	0,697	0,498	1,158
1,0	0,407	0,478	0,743	0,924	1,168
2,0	0,416	0,500	0,764	0,924	1,237
4,0	0,437	0,511	0,793	0,971	1,252
6,0	0,478	0,580	0,812	1,076	1,273

Таблица 2

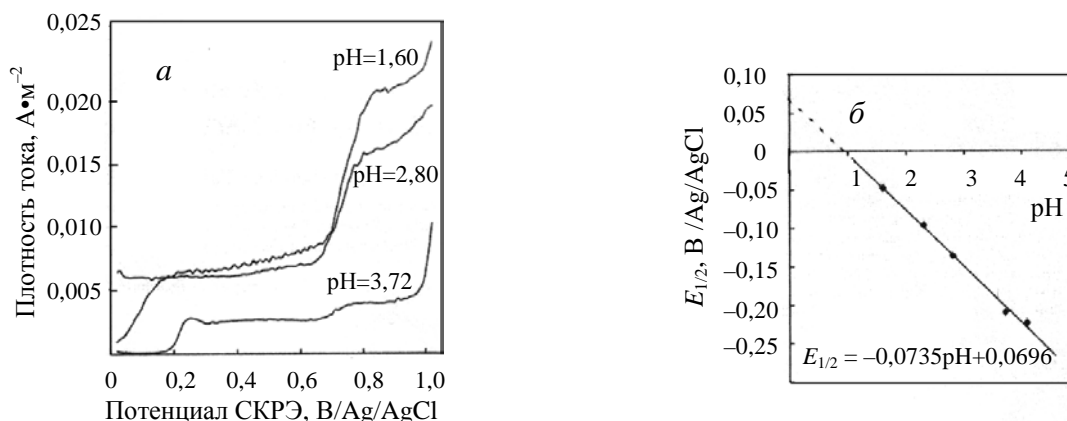


Рис. 4. Электрохимическое восстановление ионов TcO_4^- на СКРЭ при различных значениях pH [37]:
 а — в 0,1 М растворе $HNO_3 + KNO_3$; б — потенциал полуволны для восстановления $Tc(VII)/Tc(III)$.

Таблица 4

Влияние $Tc(VII)$ на электрохимическую денитрацию HNO_3 и выход электроосаждения Tc в условиях ПЭ при различных потенциалах графитового катода [37].

(25 °С, S/V = 2500 м⁻¹, продолжительность электролиза — 2 ч)

Показатели	Потенциал ГЭ, В/нас.к.э.				
	0,5	0,65	0,8	1,0	1,2
$[HNO_3]_{\tau=2h}$, моль/л					
Без технеция $[Tc(VII)] = 0$	3,76	3,87	3,12	3,18	2,46
$[Tc(VII)] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л	3,98	3,81	2,49	2,48	2,36
Выход по току, F/1 М HNO_3					
Без технеция $[Tc(VII)] = 0$	2,12	2,65	3,09	5,05	5,44
$[Tc(VII)] = 2 \cdot 10^{-4}$ моль/л	2,28	2,39	2,79	4,37	4,97
Выход по току электроосаждения Tc , %	9,05	12,4	23,5	34,1	35,0

ных растворах уксусной и муравьиной кислот [38—40], образующих устойчивые комплексы технеция [6, 41, 42], проводилось в рамках международной программы SPIN (Separation-Partitioning-Incineration) [43]. Целью программы была разработка методов извлечения «малых актинидов» и долгоживущих продуктов деления из растворов ядерного топливного цикла, в частности, извлечения ⁹⁹Tc из дополнительного рафината 1-го цикла ПУРЕКС процесса, для его долговременного хранения и/или «сжигания» в ядерных установках с высоким потоком нейтронов [7, 8].

Исследования показали, что электрохимическое восстановление $Tc(VII)$ на стационарном каплюющем ртутном электроде (СКРЭ) и графитовом электроде (ГЭ) в растворах азотной кислоты протекает с образованием $Tc(III)$ [37]. Потенциал полуволны ($E_{1/2}$) этого процесса на СКРЭ уменьшается от 0,06 В до -0,25 В/нас.к.э. при увеличении концентрации HNO_3 от 0,1 до 1,0 моль/л (рис. 4б).

При потенциалах $E < -0,7$ В на кривых $I(E)$ на СКРЭ (рис. 4а) и ГЭ резко увеличивается плотность тока, идет восстановление ионов NO_3^- и образование азотистой кислоты (см. ур-е 3). Линейная зависимость предельного тока восстановления ионов NO_3^- от концентрации

$Tc(VII)$ позволяет заключить, что этот процесс катализируется ионами $Tc(III)$, которые быстро окисляются HNO_2 до $Tc(IV)$ и $Tc(V)$ и снова восстанавливаются до $Tc(III)$ на электроде. Перечисленные реакции при потенциалах $E < -0,7$ В уменьшают концентрацию протонов и NO_3^- . В то же время $Tc(IV)$ и $Tc(V)$ гидролизуются в диффузионном слое электрода с образованием малорастворимых гидросокомплексов и частично осаждаются на электроде (табл. 4).

Проведенное исследование показывает, что прямое электрохимическое выделение технеция при его восстановлении из растворов азотной кислоты не может проходить достаточно полно. Вместе с тем, изученные процессы могут применяться для денитрации растворов азотной кислоты, содержащих технеций.

Для повышения выхода реакции электроосаждения технеция в виде гидроксида $Tc(IV)$ было предложено использовать буферные электролиты, образующие устойчивые комплексы с технецием в степенях окисления (+3)—(+5). Исследование электрохимического восстановления $Tc(VII)$ на СКРЭ в ацетатном буферном растворе (pH 4,5—4,6) показало [38], что в интервале потенциалов от -0,3 В до -0,5 В/нас.к.э. продук-

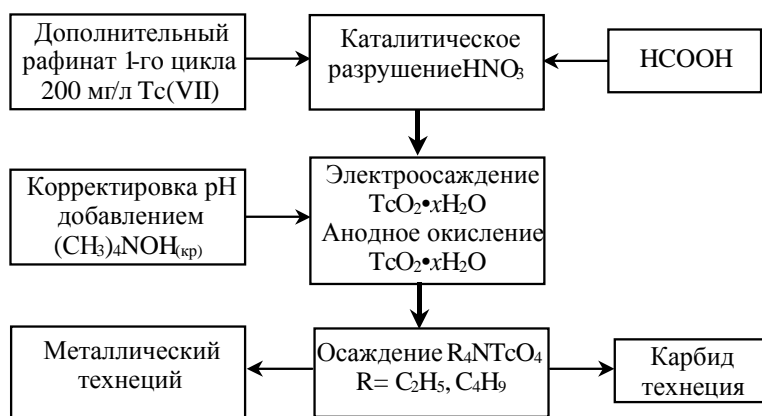


Рис. 5. Схема получения технеция и его монокарбида при электрохимической переработке дополнительного рафината ПУРЕКС процесса [45]

том электродной реакции является Tc(V), хорошо растворимый в данном электролите. Измерения емкости двойного электрического слоя в зависимости от потенциала СКРЭ показали, что при потенциалах отрицательнее $-0,7$ В/нас.к.э. наблюдается значительная адсорбция малорастворимых соединений Tc(IV) и Tc(III) на поверхности СКРЭ. Этот результат был положен в основу электрохимического метода выделения Tc из растворов ПУРЕКС процесса.

Для электрохимического выделения технеция из дополнительного рафината ПУРЕКС процесса был разработан и запатентован [44] электрохимический метод, схема которого представлена на рис. 5.

На первой стадии процесса проводят каталитическую денитрацию муравьиной кислотой исходного раствора, содержащего 2,0—4,0 моль/л HNO_3 и $(1,0\text{—}2,0) \cdot 10^{-3}$ моль/л Tc(VII) [45]. Полученный раствор нейтрализуют для приготовления формиатного электролита. Электролиз приготовленного раствора проводят на графитовом электроде при потенциалах от $-1,0$ В до 1,4 В/нас.к.э. в электролизере с катодным и анодным отделениями, разделенными катионообменной мембраной [37, 39, 40, 44]. В качестве промежуточных продуктов электролиза образуются формиатные комплексы, содержащие группы Tc_2^{8+} и Tc_2^{7+} [39—42], которые замедляют гидролиз ионов Tc(V) и Tc(IV) в диффузионном слое электрода. Электролиз при катодной плотности тока 70—100 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ приводит к образованию

слоев гидратированного TcO_2 толщиной до 3,0 $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ на поверхности ГЭ. При оптимальных условиях электролиза осаждение 95% Tc на электроде достигается за 2,0 часа (табл. 5). Полученный $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 0,1—0,5 моль/л HNO_3 при потенциалах ГЭ 0,3—0,5 В/нас.к.э. с образованием 0,2—0,5 моль/л раствора Tc(VII). Этот раствор служит стартовым материалом для осаждения пертехнетатов тетраалкиламмония [15—17], из которых получают металлический Tc [18] или в TcC [22].

Развитие электроаналитической химии технеция

Исследования электрохимических свойств Tc(VII) в водных растворах [6, 37, 38, 46, 47] показывают, что такие методы, как таст-полярография (ТП) и дифференциальная импульсная полярография (ДИП) могут найти широкое применение для количественного определения технеция в растворах радиоактивных отходов (РАО). Высокая чувствительность $(2,0\text{—}5,0) \cdot 10^{-7}$ моль/л, простота выполнения и низкая стоимость анализа делают электроаналитические методы конкурентноспособными с такими методами, как ICP MS и рентгенофлуоресцентный анализ, традиционно применяемыми для определения технеция.

Электрохимические реакции Tc(VII) в растворах NaOH

Электрохимическое восстановление Tc(VII) на СКРЭ в растворах 0,1—4,0 моль/л NaOH было исследовано методами ТП и ДИП. В 0,1 моль/л NaOH [48] восстановление Tc(VII) характеризуется волной восстановления (пиком ДИП) при $E_{1/2} = -0,80$ В/нас.к.э. ($E_p = -0,775$ В/нас.к.э) (табл. 6).

Увеличение концентрации щелочи до 4,0 моль/л NaOH приводит к росту потенциала восстановления до 0,69 В/нас.к.э.. Число электронов, принимающих участие в электродной реакции (n), рассчитывалось из данных ТП с использованием значений предельного тока по уравнению Котреля [49] и логарифмического анализа волн восстановления, а также из данных ДИП с использованием уравнения $W_{1/2} = 90,4 \text{ мВ}/n$ (где $W_{1/2}$ — шири-

Таблица 5

Кинетические параметры электроосаждения $\text{TcO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ из формиатных растворов.

Условия осаждения: 1 моль/л $(\text{CH}_3)_4\text{CH}_3\text{COO}$ (рН = 7,32) $[\text{Tc}(\text{VII})]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л.; $E_{\text{кат.}} = -1,4$ В/нас.к.э., продолжительность электролиза — 2 ч

рН	S/V, cm^{-1}	$k_{\text{obs.}} \cdot 10^4, \text{s}^{-1}$	$[\text{Tc}]_{\infty} \cdot 10^3, \text{M}$	Выход электроосаждения, %
3,95	0,25	$6,47 \pm 0,29$	$0,85 \pm 0,01$	$57,5 \pm 1,8$
5,39	0,25	$6,18 \pm 0,14$	$0,45 \pm 0,01$	$77,5 \pm 2,6$
7,37	0,25	$4,02 \pm 0,15$	$0,32 \pm 0,02$	$84,0 \pm 2,4$
7,37	0,50	$8,83 \pm 0,12$	$0,086 \pm 0,005$	$95,7 \pm 2,6$

Электрохимические параметры восстановления Tc(VII) на СКРЭ в NaOH по данным ТП и ДИП						
Концентрация NaOH, моль/л	Таст-полярография			ДИП		
	$E_{1/2}$, В/нас.к.э.	αn ¹⁾	n по уравнению Котреля	E_p , В/нас.к.э.	αn ²⁾	
0,1	-0,775	1,05 ± 0,06	3,09 ± 0,05	-0,775	0,90	
0,5	-0,735	1,13 ± 0,09	2,89 ± 0,05	-0,733	0,95	
1,0	-0,705	1,24 ± 0,05	2,81 ± 0,02	-0,715	0,95	
2,0	-0,696	1,47 ± 0,07	2,69 ± 0,06	-0,700	0,95	
4,0	-0,694	2,08 ± 0,08	2,34 ± 0,09	-0,690	1,29	

¹⁾ Получено логарифмическим анализом волн таст-полярографии. ²⁾ Рассчитано по уравнению $W_{1/2} = 90,4 \text{ мВ}/n$ (где $W_{1/2}$ — ширина пика ДИП при $I = 0,5I_p$)

на пика ДИП при $I = 0,5I_p$) [50]. Анализ кривых ДИП и волн ТП в логарифмических координатах показали, что величина (n) увеличивается от 1,0 в 0,1 моль/л NaOH до 2,5 в 4,0 моль/л NaOH. В то же время значения n , определенные по уравнению Котреля, уменьшались от 3,24 до 2,44 с увеличением концентрации NaOH от 0,1 до 4,0 моль/л. Полученные данные указывают на определяющую роль реакций диспропорционирования Tc(VI) и Tc(V) в электродной реакции восстановления Tc(VII) на СКРЭ и на увеличение устойчивости Tc(V) к дальнейшему электрохимическому восстановлению в растворах, содержащих более 2,0 моль/л NaOH. Показано, что технеций с помощью метода ДИП можно количественно определить с точностью 5—7% в растворах NaOH. Предел обнаружения составляет $1,0 \cdot 10^{-7}$ моль/л в присутствии анионов NO_3^- , NO_2^- , CO_3^{2-} , F^- и AlO_2^- [48].

Метод ДИП использовали для совместного количественного определения U(VI), Tc(VII) и Cr(VI) в щелочных растворах РАО. Разработанный метод позволяет определять Cr(VI) и Tc(VII) в интервале концентраций от 10^{-7} до 10^{-4} и U(VI) от 10^{-6} до 10^{-4} моль/л с точностью от 14 до 2,0% в зависимости от концентрации элемента в растворе [51]. Пределы обнаружения по калибровочным кривым составляли $8,0 \cdot 10^{-8}$ для Tc(VII), $3,0 \cdot 10^{-7}$ для Cr(VI) и $8,0 \cdot 10^{-7}$ для U(VI). Из-за близости потенциалов восстановления в щелочных растворах совместное определение возможно, если соотношение $[\text{U(VI)}]/[\text{Tc(VII)}]$ в растворе меньше чем 350. Для маскирования Tc(VII) при определении U(VI) было пред-

ложено восстанавливать Tc(VII)/Tc(IV) гидразином (рис. 6). Совместное определение урана и хрома (U+Cr) возможно при их соотношении в растворах $[\text{U(VI)}]/[\text{Cr(VI)}] > 1,0$, а определение Cr(VI) возможно в растворах, содержащих 15-кратный избыток урана.

Tc-ионоселективные электроды

С целью разработки недорогого экспресс-метода потенциометрического определения Tc в растворах был изготовлен и изучен ионоселективный электрод (ИСЭ) с пластифицированной поливинилхлоридной мембраной на основе пертехнетата додецилтриметиламмония (ДДТМАП), селективный к пертехнетат ионам [52, 53]. Мембрану для данного электрода получали путем растворения ДДТМАП, пластификатора и ПВХ в тетрагидрофуране с последующим медленным высушиванием полученного раствора на воздухе. Сравнение разработанного нами электрода ДДТМАП [52, 53] с описанным в литературе жидкостным электродом на основе тетрадецилфосфония (ТДФ) [54] показало, что нижний предел обнаружения у обоих электродов одинаков ($2,0 \cdot 10^{-6}$ моль Tc/л), а селективность нового ИСЭ не уступает, а в ряде случаев, в том числе, в присутствии нитрат-ионов, превосходит селективность электрода на основе (ТДФ).

Исследование поведения технеция в природных водах районов хранилищ радиоактивных отходов и атомных электростанций

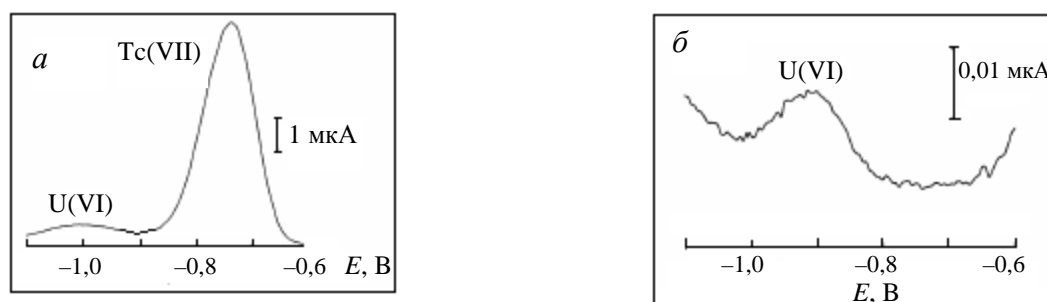


Рис. 6. Кривые ДИП раствора, содержащего уран и технеций:

$5 \cdot 10^{-6}$ моль/л U(VI) и $5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л Tc(VII) в 2,0 моль/л NaOH до (а) и после (б) введения 0,001 моль/л N_2H_4

Исследовано поведение технеция в природных водах в контакте с породами в районах строящихся подземных лабораторий-хранилищ радиоактивных отходов Мёз-От-Марн (Франция), Монт Терри (Швейцария) [55, 56] и в водоемах зоны Калининской АЭС (Россия) [57]. Первым этапом этой работы было составление прогноза поведения технеция в изучаемых природных системах на основе опубликованных геохимических данных о составе и свойствах природных вод и пород исследуемых районов. И французские, и швейцарские породы содержат минералы, в состав которых входит Fe(II) и органический углерод, их общая восстановительная способность 4,7—4,9 мг-экв/г породы, а природные воды на глубине 400—410 м в анаэробных условиях имеют pH 7—8, $E_h < 0,1$ В/н.в.э. [58, 59]. Из этих данных и опубликованных работ по устойчивости окислительных состояний технеция в растворах и их сорбции на глинах и минералах [60, 61] следовало, что в изучаемых системах «природные воды — глины» в анаэробных условиях Tc(VII) будет восстанавливаться железом(II) до Tc(IV) и полностью сорбироваться на глинистых породах и минералах. Прогноз был проверен и подтвержден экспериментально. Найдено, что Tc(VII) не сорбируется исследованными глинистыми породами Франции и Швейцарии в аэробных условиях и полностью сорбируется в отсутствие кислорода. Скорость сорбции имеет нулевой порядок по Tc в пределах его концентрации 10^{-7} — 10^{-5} моль/л и увеличивается в 2,2 раза на каждые 10 °C в интервале 30—90 °C (рис. 7).

Лимитирующей стадией процесса сорбции является восстановление Tc(VII) до Tc(IV) соединениями Fe(II), содержащимися в породах. При доступе воздуха начинается процесс окисления Fe(II) и Tc(IV) и десорбции образовавшегося Tc(VII). Таким образом, показано, что исследованные породы районов Мёз-От-Марн (Фран-

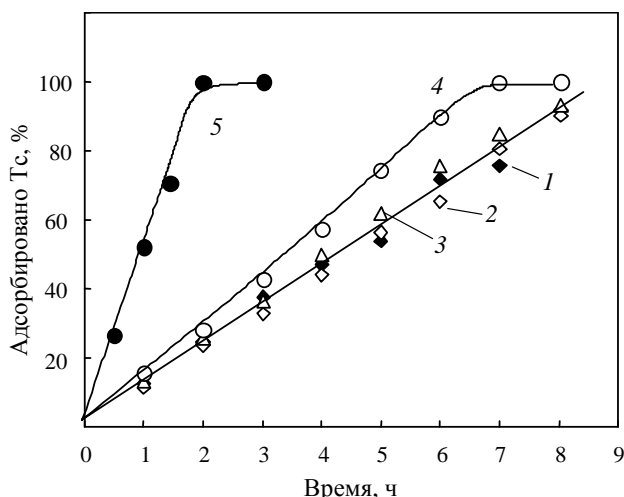


Рис. 7. Кинетика сорбции технеция (VII) из растворов-имитаторов природной воды глинистыми породами в анаэробных условиях:

90 °C; T/Ж = 0,6 г/мл, начальная концентрация Tc (VII) $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л; 1—4 — глины районов Мёз-От-Марн; 5 — глина Монт Терри

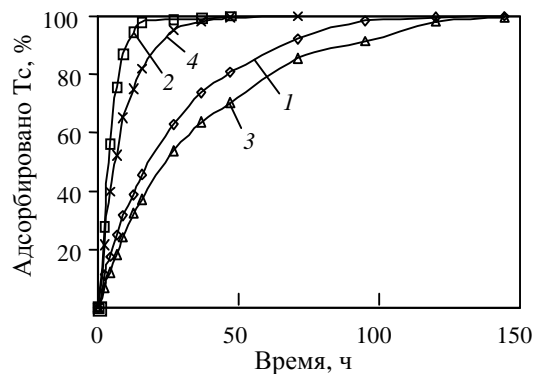


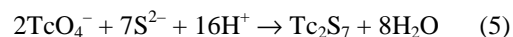
Рис. 8. Сорбция технеция порошком минерала стибнит:

30 °C; начальная концентрация введенного Tc (VII) $5 \cdot 10^{-7}$ моль/л; размер частиц порошка 0,05—0,1 мм; T/Ж = 10 г/л. 1, 2 — раствор-имитатор природной воды; 3, 4 — природная вода с глубины 400 м района Мёз-От-Марн: 1, 3 — аэробные условия; 2, 4 — анаэробные условия

ция) и Монт Терри (Швейцария) сорбируют и иммобилизуют технеций из природных вод только в анаэробных условиях, а при доступе воздуха миграция технеция возобновляется [55—57]. Поэтому нами были исследованы минералы-кандидаты на роль сорбентов-иммобилизаторов технеция из природных вод в аэробных условиях. Большинство минералов практически не сорбируют пертехнетат ион TcO_4^- из природных вод, но некоторые сульфидсодержащие минералы проявляют склонность к хемосорбции вследствие перевода TcO_4^- в трудно растворимые сульфиды Tc_2S_7 или TcS_2 [61].

Стибнит Sb_2S_3 , наиболее распространенный минерал сурьмы, известен как хороший сорбент с высоким коэффициентом сорбции технеция $Kd \sim 10^4$ в нейтральной среде в аэробных условиях [62, 63]. Коллоиды стибнита используют в ядерной медицине для транспорта технеция в организме от места инъекции к больному органу [64, 65]. Однако кинетика и механизм сорбции Tc стибнитом из природных вод, влияние температуры, граничные условия сорбции и возможность использования стибнита в качестве компонента инженерного барьера для предотвращения миграции технеция из хранилища радиоактивных отходов не были исследованы. Нами изучена сорбция $^{99}Tc(VII)$ из природных вод на порошке и на полированной поверхности минерала стибнит при 25—90 °C [66]. Сорбция технеция (VII) из растворов-имитаторов (10^{-7} — 10^{-6} М Tc(VII), pH 5—7) и из природной воды района Мёз-От-Марн на порошке стибнита найдена полной и быстрой при $m/V = 5$ г/л как на воздухе, так и в анаэробных условиях. Скорость сорбции Tc в анаэробных условиях выше, чем при доступе воздуха (рис. 8).

Этот факт можно объяснить тем, что пертехнетат анион превращается в сульфид технеция в процессе хемосорбции по уравнению:



Повышение температуры на 10 °C ускоряет сорбцию Tc в 2,1 и в 3,0 раза соответственно в анаэробных и аэробных условиях. Обнаруженная разница температур-

ных коэффициентов объясняется снижением растворимости кислорода в воде с ростом температуры. Сорбция технеция на порошке стибнита необратима как в анаэробных условиях, так и при доступе воздуха. Сорбция на гладкой поверхности стибнита дает слой технеция толщиной 1—12 мкг Тс/см² при рН 4—8. Исследования поверхности стибнита после адсорбции технеция были проведены на ускорителе Центра ядерных исследований Бордо-Градиньян. При сканировании пучком протонов с энергией 2,5 МэВ и регистрации индуцированного рентгеновского излучения основных, примесных элементов и сорбированного технеция (линия К-L_{2,3} с энергией 18,320 эВ) было обнаружено, что слой адсорбированного технеция неоднороден по толщине вследствие наличия в минерале примесей FeS, FeS₂, SiO₂ и др. Разница толщин слоя Тс на основном минерале и на примесях соответствует известным коэффициентам сорбции технеция на этих материалах. Например, отсутствие слоя технеция на зернах SiO₂-примесях минерала стибнита (рис. 9) соответствует известным из литературы крайне низким коэффициентам сорбции Тс(VII) на кварце [61].

При рН > 9 наблюдалось разрушение поверхности стибнита вследствие гидролиза и образование коллоидов

с сорбированным на них технецием. Следовательно, стибнит является эффективным сорбентом технеция, способным останавливать миграцию этого радиоэлемента в природных водах в аэробных и в анаэробных условиях в нейтральной и кислой средах, но не в щелочной из-за гидролитического разложения минерала [66]. Минерал пирит FeS₂ оказался менее эффективным и кинетически медленным сорбентом по сравнению со стибнитом в тех же условиях.

Изучены физико-химическая и микробиологическая составляющие сорбции Тс(VII) из природных вод на образцах донных осадков водоемов зоны Калининской АЭС в аэробных условиях (рН 7,0; $E_h = -0,20$ В/н.в.э. не изменялись в течение 73 суток). Найдено, что скорость перехода Тс из водной фазы в донные отложения реки Хомутовка составляет около 8% в сутки, для евтрофного озера Кезадра — 5%, а для дистрофного озера Наволок — 3% в сутки в летний период при одинаковых температуре, соотношении массы ила к объему воды $m/V = 10$ г/л и начальной концентрации $[TcO_4^-]_0 = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л [57]. Стерилизация илов приводила к замедлению поглощения Тс в 10—15 раз. Обнаружено ингибирующее действие добавок сульфатов и нитратов натрия при концентрациях выше 70 мг/л на биопоглощение Тс донными осадками на время, необходимое для биоразрушения иона-ингибитора (~5 дней). Вероятным механизмом поглощения Тс(VII) илами является его восстановление до Тс(IV) и фиксация последнего на внутриклеточных структурах.

Заключение

Объем данной статьи не позволяет привести все результаты, полученные за последние годы в рамках научного сотрудничества ИФХЭ РАН с французскими радиохимическими организациями. Кратко отметим, что в лабораториях профессоров А.М. Федосеева, Г.В. Ионовой, М.С. Григорьевой и академика Б.Ф. Мясоедова интенсивно проводятся совместные работы с Центром исследований Маркуль и Институтом ядерной физики Орсе́й. Исследования, проводимые в лабораториях А.М. Федосеева и М.С. Григорьевой, посвящены разработке методов синтеза и изучению структуры монокристаллов новых соединений актиноидов и лантаноидов [67—74]. В лаборатории квантовой химии под руководством проф. Г.В. Ионовой в сотрудничестве с проф. Ф. Давидом (ИЯФ Орсе́й) получен большой объем данных по термодинамическим свойствам гидратированных ионов актиноидов [75—78], проведено теоретическое исследование экстракционного разделения лантаноидов(III) и актиноидов(III) [79—82]. Существенный вклад в изучение процессов разделения в рамках программы SPIN [43] был внесен академиком Б.Ф. Мясоедовым и сотрудниками его лаборатории, предложившими использовать гексоцианоферратные комплексы для разделения лантаноидов и актиноидов [83].

Краткий обзор результатов совместных исследований ИФХЭ РАН с предприятиями КАЭ и Национальным центром научных исследований Франции, показы-

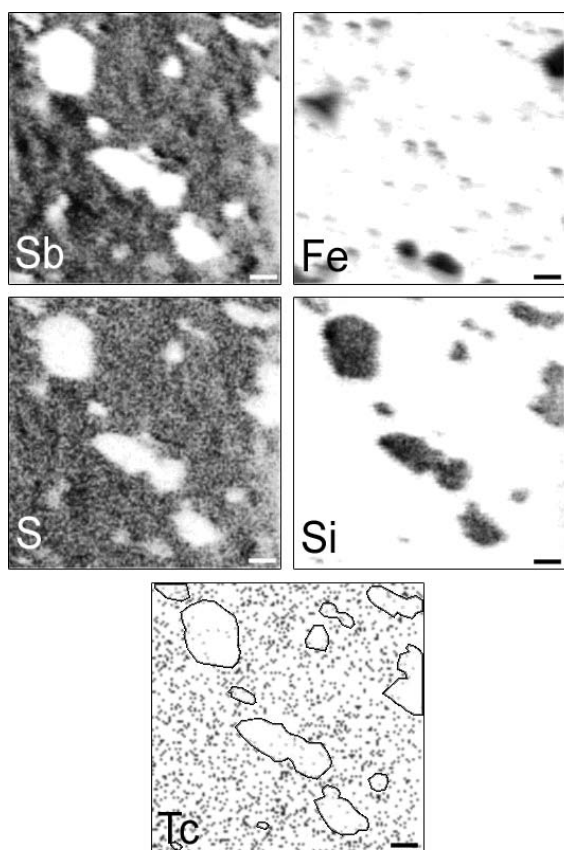


Рис. 9. Карта распределения химических элементов в поверхностном слое (140 мкм) полированного минерала стибнит после сорбции Тс из природной воды.

Белый цвет соответствует минимальному содержанию элемента, черный — максимальному

вает, что сотрудничество, начатое более 30 лет назад [1], продолжает эффективно развиваться. Результаты совместных исследований вносят существенный вклад в создание научных основ переработки новых видов ядерного топлива, усовершенствование методов выделения и анализа долгоживущих продуктов деления из растворов ядерного топливного цикла и в повышение экологической безопасности при обращении с радиоактивными отходами.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Перетрухин В.Ф., Давид Ф., Мадик Ш.* Радиохимия, 2004, т. 46, № 4, с. 289—296.
2. *Kuijper J.C., Raepsaet X., de Haas J.B.M. e. a.* Nucl. Eng. and Des., 2006, v. 236, p. 615—634.
3. *Bakster A., Rodriguez C.* Progr. Nucl. Energy, 2001, v. 38, № 1—2, p. 81—105.
4. *Masson M., Grandjean S., Lacquement J. e. a.* Nucl. Eng. and Des., 2006, v. 236, p. 516—525.
5. *Кодина Г.Е., Корсунский В.Н.* Радиохимия, 1997, т. 39, № 5, с. 385—388.
6. *Спицын В.И., Кузина А.Ф.* Технеций. М.: Наука, 1981, 147 с.
7. *Козарь А.А., Перетрухин В.Ф.* Атомная энергия, 1996, т. 80, вып. 4, с. 274—279.
8. *Peretrukhin V.F., Radchenko V.M., Kozar A.A. e. a.* Compt. rend. Acad. Sci. Paris, Ser. Chimie, 2004, v. 7, № 12, p. 1215—1218.
9. *Тарасов В.А., Романов Е.Г., Топоров Ю.Г. и др.* Радиохимия, 2007, т. 49, № 3, с. 255—257.
10. *Chotard J.N., Tougaï O., Noël H. e. a.* J. Alloys Comp., 2006, v. 407 (1), p. 36—43.
11. *Maslennikov A., Fourest B., Sladkov V., Moisy Ph.* J. Alloys Comp., 2007, v. 441, p. 550—553.
12. *Maslennikov A., Vermeleun J., Peretroukhine V., Genin X., Tsvadze A., Moisy Ph.* Radiochimica Acta, 2008 (in press).
13. *Eckle M., Gouder T. J.* Alloys Comp., 2004, v. 374, p. 261—263.
14. *Maslennikov A., Vermeleun J., Peretroukhine V., Genin X., Tsvadze A., Moisy Ph., Den Auwer C.* Radiochimica Acta, 2008 (in press).
15. *Masson M., Guerman K.E., Lecomte M. e. a.* Recovery control and analyses of technetium-99 in the reprocessing of spent fuel. Oral presentation at NRC-4, St.Malo, France, 1996. Proc., Part II, G-01.
16. *Guerman K.E., Masson M., Dancausse J.* Ph. Separation du technetium: synthese des resultats de l'etude de conversion des pertechnetate en technetium metal ou carbure. Note technique NT SPHA/00/07. CEA/VALRHO Marcoule, Juin 2000, 76 p.
17. *Grigoriev M.S., German K.E., Den Auwer C. e. a.* The 3-rd Russian-Japanese Seminar on Technetium, (Dubna, June 23—July 1). Dubna: JINR, 2002, ISBN 5-85165-706-5, p. 62—64.
18. *Guerman K., Reich T., Sergeant C. e. a.* Proc. OECD/NEA Workshop on pyrochemistry. Palais-des-Papes, Avignon (France) 14—16 March 2000, p. 124—126.
19. *Simonoff M., Guerman K.E., Reich T. e. a.* In: Speciation, techniques and facilities for radioactive materials at synchrotron light sources. Workshop Proceedings, Grenoble, France 10—12 September, NEA/OECD-Publishing, 2003, p. 303.
20. *Pravikoff M.S., Deves G., Guerman K. e. a.* Technetium et environnementale. Rapport de Laboratoire de Chimie Nucleaire Analytique et Bioenvironnementale, Universite Bordeaux-1, 2001, p. 79—83.
21. *Savina M.R., Davis A.M., Tripa C.E. e. a.* Science, 2004, v. 303, № 5658, p. 649—652.
22. *German K.E., Peretrukhin V.F., Gedgovd K.N. e. a.* J. Nucl. Radiochem. Sci., 2005, v. 6, № 3, p. 211—214.
23. *Fedosseev A.M., Budantseva N.A., Grigoriev M.S. e. a.* Radiochimica Acta, 2003, v. 91, № 03, p. 147—152.
24. *Иваненко А.А., Блатов В.А., Серезжин В.Н.* Коорд. химия, 1992, т. 18, № 10—11, с. 1214.
25. *Sutton A.D., John G.H., Sarsfield M.J. e. a.* Inorg. Chem., 2004, v. 43, №18, p. 5480.
26. *Boudry J., Miquel P.* ANS Topical meeting on the «Back end of the fuel cycle», Savannah, Georgia, March 9—22, 1978.
27. *Kleykamp H.* Zusammensetzung der Ruckstande. Bei der Auflosung bestrahlter LWR. Brennstoffe in Salpetezure. Report KFK 4476 Oct. 1988, p. 145.
28. *Kozo Gonda, Kohiro Oka, Takesmi Nemoto.* Nuclear Technology, 1982, v. 57, p. 192.
29. *Kleykamp H.* Jahrestagung Kerntechnik Tagungsbericht ISSN 0720-9207, 1985, p. 329—332.
30. *Maslennikov A.G., Guerman K.E., Masson M.* Technetium transmutation: conversion of technetium to the metal or alloy from the PUREX raffinate. 2nd Seminar CEA — JAERI, 1995, Sept. 12, Marcoule (Oral communication).
31. *Maslennikov A., David F., Fourest B. e. a.* Radiochimica Acta, 2003 v. 91(7), p. 419—425.
32. *Maslennikov, B. Fourest, F. David e. a.* Ibid., 2003, v. 91(12), p. 761—768.
33. *Rard J.A., Rand M.H., Anderegg G., Wanner H.* Chemical thermodynamic of technetium. Ed. M.C. Sandino Amalia, E. Osthols. NEA 1999 Elsevier Publ. Amsterdam, p. 233—263.
34. *Cheshko T.M., Davydov A.D., Koudryavtsev V.N.* Russ. Electrochemistry, 1998, v. 34, p. 1332—1335.
35. *Kotz R., Lewerenz H., Stucki S. J.* Electrochem. Soc., 1983, v. 130, p. 825—829.
36. *Поздеева А.А., Антоновская А.Л., Сухотин А.М.* Защита металлов, 1965, т. 1, с. 20—27.
37. *Maslennikov A.G., Courson O., Peretroukhine V.F., David F., Masson M.* Radiochimica Acta, 1997, v. 78, p. 123—129.
38. *Courson O., David F., Le Naour C. e. a.* Tcheque J. of Physics, 1999, v. 49, p. 687.
39. *Maslennikov A., Masson M., Peretroukhine V., Lecomte M.* Radiochimica Acta, 1998, v. 84, p. 53—58.
40. *Maslennikov A., Masson M., Peretroukhine V., Lecomte M.* Ibid., 1998, v. 83, p. 31—37.
41. *Kennedy C.M., Pinkerton T.C.* Appl. Radiat. Isot., 1988, v. 39, p. 1166.
42. *Kennedy C.M., Mikelson M.V., Lawson B.L. e. a.* Ibid., 1988, v. 39, p. 213.
43. *Bollis B., Viala M., Madic C., Josso F., Naud G.* Separation of long-lived radionuclides. Main goals and recent progress of the spin programme. In: Proceedings of the workshop on long-lived radionuclide chemistry in nuclear waste treatment Paris (France) OECD Publications, 1998, v. 274, p. 39—45.
44. *Maslennikov A., Masson M., Peretroukhine V., Lecomte M.* Méthode électrochimique de séparation du technetium-99 des effluents nitriques radioactifs. Brevet français. La date de priorité — le 6 juillet 1998.

45. *Cecille L., Lecomte M.* Denitration of HLLW for actinide partitioning. In: Denitration of radioactive liquid wastes. Ed. L. Cecille, S. Hazalowich. GRAHAM & TROTMAN Ltd. Publ., 1986, 17—38.
46. *Grassi J., Devynck J., Trumilon B.* Anal. Chim. Acta, 1979, v. 107, p. 47—58.
47. *Founta A., Aikens D.A., Clark H.M.* J. Electroanal. Chem., 1987, v. 219, p. 221—246.
48. *Карета А.В., Масленников А.Г., Перетрухин В.Ф.* Радиохимия, 1999, т. 41, № 4, с. 317—322.
49. *Bard A., Faulkner L.* Electrochemistry. Principles, methods and applications. Masson Publ. Co. New-York, 1983, p. 239—256.
50. *Бонд А.М.* Полярнографические методы в аналитической химии. (перевод с английского). М.: Химия, 1983, с. 71—83, 168—171.
51. *Sladkov V.E., Peretroukhine V.F., Maslennikov A.G., David F.* Radiochimica Acta, 2001, v. 89, p. 139—143.
52. *German K.E., Dorokhov A.V., Kopytin A.V. e. a.* Int. Symp. on Technetium — Science and Utilization — Oarai, Japan, May 24—27, 2005.
53. *Дорохов А.В., Герман К.Э., Перетрухин В.Ф. и др.* Доклады РАН. Сер. Физ. химия, 2003, т. 393, № 4, с. 1—5.
54. *Акопов Г.А., Абдулахатов М.К., Криницын А.П.* Радиохимия, 1986, с. 434—437.
55. *Peretroukhine V., Sergeant C., Poulain S. e. a.* In. Conf. Migration 2005, Avignon, France, Sept. 2005. Abstracts, p. 95.E.
56. *Peretrukhin V., Sergeant C., Vesvres M.H. e. a.* J. Radioanal. Nucl. Chem. (in press).
57. *Перетрухин В.Ф., Герман К.Э., Симонофф М. и др.* Поведение технеция в контакте с породами и его иммобилизация минералом стибнит. Пятая Российская конф. по радиохимии РАДИОХИМИЯ-2006. Дубна, окт. 2006. Тезисы докладов, с. 305.
58. *Gaucher C., Robelin J.M., Matray e. a.* Phys. and Chem. of the Earth, 2004, v. 29, № 1, p. 55.
59. *Pearson F.J., Arcos D., Bath A. e. a.* Mont Terri Project — Geochemistry of water in the Opalinus clay formation at the Mont Terri Rock laboratory, Reports of the FOWG, Geology series, 2003, v. 5, 141 p.
60. *Lieser K.H., Bauscher Ch.* Radiochimica Acta, 1988, v. 44/45, p. 125.
61. *Ioshihara K.* Technetium in the Environment. In: Technetium and Rhenium. Their Chemistry and Its Applications, vol. 176. Eds K. Ioshihara, T. Omori. Topics in Current Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996, 17.
62. *Bock W.-D., Bruhl H., Trapp Ch., Winkler A.* Sorption properties of natural sulfides with respect to technetium 1989, Proc. Material Research Society, 127, 973.
63. *Zhuang H.E., Zheng J.S., Xia e. a.* Radiochim. Acta, 1995, v. 68, p. 245.
64. *Kalin B., Axelsson B., Jacobsson H.* Nucl. Med. Communications, 1991, v. 12, p. 135.
65. *Tascioglu S., Ozker K.* Colloids and Surface A: Physicochem. Engineer. Aspects, 1994, v. 84, p. 259.
66. *Peretroukhine V.F., Sergeant C., Deves G. e. a.* Radiochimica Acta, 2006, v. 94, p. 665—669.
67. *Grigoriev M.S., Fedosseev A.M., Antipin M.Yu. e. a.* Actinide Complexes with Unsaturated Heteropolyanions: Structural Data. P2-21. Atalante 2004, France, Nime, June 21—25, 2004.
68. *Григорьев М.С., Федосеев А.М., Буданцева Н.А. и др.* Кристаллография, 2004, т. 49, № 4, с. 676—680.
69. *Budantseva N., Andreev G., Fedosseev A. e. a.* Synthèse et propriétés de composé de neptunium(V) formé avec le ligand polyazoté Trptz. Comptes Rendus. Chimie, 2005, v. 8, p. 91—95.
70. *Чарушикова И.А., Федосеев А.М., Юсов А.Б., Овер К.* Ден Кристаллография, 2005, т. 50, № 2, с. 223—225.
71. *Grigoriev M.S., Fedosseev A.M., Auwer C. Den e. a.* «Crystal Structure of Am(III) and Ln(III) Complexes with Terpyridine» 35iemes Journées des Actinides, Schloss Weikersdorg, Baden, Austria 23rd to 26rd April 2005. Proceedings. P23.
72. *Budantseva N.A., Andreev G.B., Fedosseev A.M. e. a.* Radiochimica Acta, 2006, v. 94, p. 69—74.
73. *Чарушикова И.А., Федосеев А.М., Буданцева Н.А. и др.* Коорд. химия, 2007, т. 33, № 1, с. 63—69.
74. *Yousov A.B., Shilov V.P., Fedosseev A.M., Moisy Ph.* Radiochimica Acta, 2007, v. 95, p. 209—216.
75. *David F., Fourest B., Hubert S. e. a.* Thermodynamic properties of Pu³⁺ and Pu⁴⁺ aquo ions. AIP-Conference-Proceedings (7 Jul 2000) v. 532(1) p. 388—389. IAEA, Austria.
76. *David F., Vokhmin V.* New J. Chemistry, 2003, v. 27, № 11, p. 1627—1632.
77. *David F., Vokhmin V.* Proc. Actinides-2001 Int. Conf. Tokyo (Japan) Atomic Energy Society of Japan, Nov 2002, p. 286—289.
78. *Давид Ф., Вохмин В., Ионова Г.* Доклады РАН, 1999, т. 366, № 5, p. 658—659.
79. *Ionova G., Rabbe C., Guillaumont R. e. a.* New J. Chemistry, 2002, v. 26 (2), p. 234—242.
80. *Ionova G., Madic Ch., Guillaumont R.* Russian Journal of coordination chemistry, 2001, v. 27 (6), p. 439—442.
81. *Ionova G., Ionov S., Rabbe C. e. a.* Solvent extraction and ion exchange, 2001, v. 19 (3), p. 391—414.
82. *Ionova G., Ionov S., Rabbe C. e. a.* New J. Chemistry, 2001, v. 25 (3), p. 491—501.
83. *Kulyako Yu., Trofimov T., Perevalov S. e. a.* Radiochimica Acta, 2003, v. 91, № 1, p. 5—10.