

**КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»
ОАО «РАДИЕВЫЙ ИНСТИТУТ им. В. Г. ХЛОПИНА»**

**ТРУДЫ
РАДИЕВОГО ИНСТИТУТА
им. В. Г. ХЛОПИНА**

ТОМ XVII



**Санкт-Петербург
2014**

УДК 546.98; 621.039.59; 661.898.1

В XVII том вошли результаты исследований по выделению «реакторного» палладия и перспективам его использования.

По мнению авторов, представляет интерес рассмотреть проблему выделения «реакторного» палладия с целью его применения при переработке отходов радиохимических предприятий (например, иммобилизация ^{129}I и/или ТПЭ), где не важно присутствие радиоактивного нуклида ^{107}Pd и не требуется высокая очистка от других продуктов деления.

«Труды Радиевого института им. В. Г. Хлопина» включены в Реферативный журнал и базы данных ВИНИТИ и Chemical Abstracts. Сведения о Трудах ежегодно публикуются в международной справочной системе по периодическим и продолжающимся изданиям “Ulrich’s Periodical Directory”.

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР

В. Н. Романовский

РЕДКОЛЛЕГИЯ

В. Г. Богданов (ответственный секретарь), Л. Г. Царицына (зам. гл. редактора),
Д. Д. Толстой (зам. гл. редактора), А. А. Римский-Корсаков, В. Г. Савоненков,
Д. Н. Суглобов, В. П. Эйсмонт, Б. К. Куделин, Г. В. Сидоренко

ISSN 1996–7748

© ОАО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина», 2014

Предисловие

Ю. А. Похитонов, В. Н. Романовский

В истории развития радиохимической отрасли можно выделить три этапа, отличающихся задачами, которые ставились перед промышленными предприятиями, а также уровнем развития технологии и используемого оборудования.

Начало первого этапа в Советском Союзе и за рубежом было обусловлено задачами промышленного освоения переработки облученного урана в рамках военных программ.

С появлением атомных электростанций перед промышленными предприятиями были поставлены новые задачи, обусловленные необходимостью перерабатывать облученное топливо с совершенно иными параметрами. Решение новых задач потребовало изучения экстракционного поведения не только делящихся радионуклидов, но целого ряда других элементов.

Трудно определить временные рамки начала третьего этапа развития радиохимической отрасли, но совершенно определенно можно сказать, что его основной целью является проведение широкомасштабных исследований в области иммобилизации всех радионуклидов, содержащихся в облученном топливе, и их изоляции от окружающей среды.

Первым шагом в этом направлении явились исследования по фракционированию ВАО. При переработке облученного топлива на радиохимических заводах использование технологии фракционирования в сочетании с последующим синтезом минералоподобных материалов обеспечивает максимальную безопасность при дальнейшем хранении и захоронении всех долгоживущих радионуклидов.

Для синтеза соединений, пригодных к использованию в качестве материалов для длительного хранения или захоронения, очень заманчивым представляется идея использовать продукты деления, которые содержатся в самом облученном топливе в достаточно больших количествах и способны образовывать труднорастворимые соединения с наиболее опасными нуклидами.

Одним из таких элементов является палладий, содержание которого в облученном топливе в зависимости от выгорания составляет 1 кг и более на тонну. Включение в матрицу металлического палладия оксидов радиоактивных элементов или труднорастворимых соединений иода позволяет получить материал с низкой скоростью выщелачивания, пригодный для длительного хранения или захоронения, и который также может быть использован в качестве мишеней для трансмутации долгоживущих радионуклидов.

Еще в 1980–х, 1990–х гг. в ряде российских научных центров были подготовлены программы работ по выделению благородных металлов из отработавшего топлива АЭС с целью использования в народном хозяйстве и создания резерва техногенных платиноидов. Вопросы финансирования производств должны были решаться на государственном уровне с учетом стратегических интересов страны в части накопления и последующего использования техногенных благородных металлов.

Причины прекращения работ в этом направлении (как и сворачивание многих других интересных программ в радиохимии) не нуждаются в комментариях.

Вместе с тем, по оценкам американских ученых, при переработке облученного топлива на заводе с производительностью 1000 т/год можно ежегодно выделять примерно 3500 кг палладия, 700 кг родия и 4500 кг рутения. Авторам остается только надеяться, что отношение к вопросам переработки топлива АЭС, изоляции отхо-

дов и к проблеме экологической безопасности радиохимической промышленности изменится в обозримом будущем и давно предложенные идеи станут востребованы.

Несмотря на довольно оптимистичные прогнозы роста потребления платиновых металлов и соответственно цен, не следует ждать в ближайшие десятилетия повышенного спроса на «реакторный» палладий в традиционных областях его использования (катализ, электротехника и т.д.).

Вполне очевидно, что разработка даже самых эффективных технологий по выделению палладия не может привести к их внедрению, если на палладий не будет устойчивого спроса со стороны потребителей. Перспективы выделения «реакторного» палладия (и родия) из отходов от переработки ОЯТ будут определяться в первую очередь потребностями техники и возможностью его появления на рынке по более низким ценам по сравнению со стоимостью платиновых металлов из рудных источников.

Первым шагом на пути промышленного применения «реакторного» палладия может стать его использование в технологии переработки радиоактивных отходов (изготовление контейнеров, улавливание водорода (третия) на АЭС, иммобилизация ^{129}I и т.д.).

Вследствие заведомого присутствия радиоактивного нуклида ^{107}Pd не требуется очистка от других, сопутствующих продуктов деления. При взвешенном подходе к проблемам экологии и стремлении успешно решать поставленные задачи промышленное выделение «реакторного» палладия могло бы стать рентабельным уже в самое ближайшее время.

На изменение ситуации с металлами платиновой группы может повлиять появление результатов исследований, где в качестве материалов для длительного хранения или захоронения будут использованы другие продукты деления, которые содержатся в облученном топливе. По нашему мнению, в качестве возможных кандидатов можно рассматривать рутений, цирконий, молибден и технеций. Вполне вероятно, что именно технеций может оказаться перспективным элементом с точки зрения его возможного использования для получения защитных покрытий отвержденных форм ВАО.

Развитие исследований в указанном направлении позволит разработать методы выделения и другого ценного «реакторного» нуклида – родия, и который в отличие от палладия после выдержки не будет содержать радиоактивных нуклидов.

В представленном сборнике обобщены результаты исследований, которые проводились в Радиевом институте последние 10–12 лет. Помимо материалов по выделению «реакторного» палладия и перспективам его использования в данном издании приведены результаты работы по исследованию состава осадков, образующихся при растворении облученного топлива, которые могут служить источником «реакторного» палладия.

Методы выделения палладия из облученного топлива и перспективы его использования для иммобилизации долгоживущих радионуклидов

Ю. А. Похитонов, В. Н. Романовский

В отработавшем топливе АЭС содержатся значительные количества платиновых металлов – рутения, родия и палладия. Извлечение палладия из облученного топлива представляет собой достаточно сложную проблему вследствие целого ряда причин как технического, так и экономического характера. В статье приведен обзор литературных данных, характеризующих химические формы и поведение палладия на различных стадиях переработки облученного топлива АЭС. Дано описание различных методов извлечения палладия из разных по составу растворов и твердых продуктов, образующихся при переработке. Представлены сведения по объему продаж палладия за последние десятилетия и дан обзор возможных областей использования палладия в различных областях промышленности и техники. По мнению авторов, представляет интерес рассмотреть проблему выделения «реакторного» палладия с целью его использования при переработке отходов радиохимических предприятий (например, иммобилизация ^{129}I и/или ТПЭ), где не важно присутствие радиоактивного нуклида ^{107}Pd и не требуется высокая очистка от других продуктов деления.

Введение

В 2005 г. в журнале «Радиохимия» была опубликована статья «Палладий в отработавшем топливе АЭС. Есть ли перспективы выделения и использования?» [1]. В отличие от предыдущих работ на данную тему здесь впервые была высказана идея использования «реакторного» палладия и соединений на его основе для иммобилизации долгоживущих радионуклидов, образующихся в облученном топливе.

Следует признать, что с момента публикации статьи [1] ситуация никак не изменилась и по-прежнему ни в одной стране не разработано приемлемого метода, позволяющего извлекать палладий и другие металлы платиновой группы (МПГ) из реальных радиоактивных растворов в промышленном масштабе. Главной причиной сложившейся ситуации является тенденция отказа от переработки отработавшего топлива и соответственно отсутствие, какого-либо интереса к извлечению отдельных радионуклидов для их последующего использования. Однако никто и не пытается оспаривать очевидный факт, что действительно наступит время, когда истощение природных запасов платиновых металлов приведет к росту их стоимости до такой степени, что облученное топливо станет замещающим источником их промышленного производства.

Целью представленной работы явился анализ имеющихся в литературе публикаций по состоянию палладия в облученном топливе и методам его выделения. Приведенные данные во многом повторяют работы, опубликованные в период 2006–2012 гг., и дополнены ссылками на исследования последних лет.

Как и в предыдущем обзоре, наряду с рассмотрением технологических аспектов выделения «реакторного» палладия мы сочли необходимым включить раздел по использованию палладия в технике и изменению цен на рынке платиновых металлов.

Некоторые особенности химии палладия и его соединений при переработке облученного топлива

На наш взгляд, понимание этих вопросов непосредственно связано с выбором того или иного метода выделения палладия, поскольку продукты переработки существенно отличаются как по удельной активности и составу, так и по содержанию этих элементов.

Физические и химические свойства палладия достаточно хорошо известны. В данном обзоре хотелось бы остановиться только на тех особенностях химических и физических свойств палладия, которые имеют значение при выборе методов выделения или связаны с возможностью его дальнейшего использования.

Палладий – единственный металл с предельно заполненной наружной электронной оболочкой. При таком строении атом просто не может не обладать высокой химической стойкостью. В соединениях палладий бывает двух-, трех- и четырехвалентным, при этом чаще всего наиболее устойчивым является двухвалентное состояние. Как и все платиновые металлы, палладий образует множество комплексных соединений.

Палладий является самым легким и легкоплавким из платиноидов. Плотность равна 12 г/см^3 (у платины – 21,45), а температура плавления – $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ (у платины – $1769 \text{ }^\circ\text{C}$).

Если сравнивать свойства металлического палладия и других платиноидов, то прежде всего следует отметить способность палладия растворяться в азотной кислоте.

Аквакомплекс двухзарядного катиона палладия преобладает в разбавленных растворах азотной кислоты. По мере увеличения концентрации кислоты следует ожидать преобладания нитратных (или смешанных аква–нитратных) комплексов с переменным зарядом.

Известно, что палладий образует с иодом нерастворимые в воде соединения, и в следующих главах будет рассмотрена возможность использования этих соединений в целях иммобилизации ^{129}I .

Из всех металлов, поглощающих водород и его изотопы, палладий, пожалуй, самый известный. Если палладий поместить в атмосферу водорода, молекулы водорода на поверхности металла диссоциируют на составляющие их атомы. При хемосорбции на поверхности металла эти атомы легко перескакивают из одного занимаемого ими междоузлия кристаллической решетки металла в другое вакантное междоузлие и таким образом диффундируют как вдоль поверхности металла, так и в его объеме. При этом активность палладия уникальна, он растворяет до 700 объемов водорода и обладает диффузионной проницаемостью.

Говоря о химии палладия, нельзя не упомянуть еще об одном его качестве. Как и другие платиновые металлы, он – отличный катализатор. В присутствии палладия многие практически важные реакции начинаются и идут при низких температурах, и он особенно активен в процессах катализа с водородом и другими газами. Процессы гидрирования органических соединений палладий ускоряет даже лучше, чем такой испытанный катализатор, как никель.

В отработавшем топливе единственным радиоактивным нуклидом палладия является ^{107}Pd с периодом полураспада $6,5 \cdot 10^5$ лет и мягким β -излучением 35 кэВ. В то же время препараты родия и рутения, выделенные из отработавшего топлива, будут иметь минимальную активность после длительной выдержки (50–60 лет), и их можно будет использовать без каких либо ограничений.

В топливе реакторов ВВЭР в зависимости от выгорания содержание палладия достигает от 1,0 до 1,8 кг на тонну [2]. В реакторах на быстрых нейтронах, где достигаются более высокие уровни выгорания, содержание палладия еще выше и составляет уже несколько килограммов на тонну. Таким образом, масса палладия, накопленного за один год в топливе действующих АЭС, исчисляется тоннами.

Проведение элементного анализа облученного топлива сопряжено с целым рядом трудностей, обусловленных его высокой активностью. И на сегодняшний день известно лишь небольшое число работ, посвященных данной проблеме.

Выполненные анализы топлива реакторов различных типов на микронном уровне, а также данные по составу нерастворимых остатков дают достаточно полное понимание химического состояния продуктов деления в топливе [3–9]. На сегодняшний день общепринятым является мнение, в соответствии с которым платиновые металлы входят в состав интерметаллических включений, образующих в топливе самостоятельную фазу [4, 5]. В облученном топливе отмечено присутствие интерметаллических соединений родия и палладия с актинидами вида $(U_{1-x}Pu_x)(Rh_{1-y}Pd_y)_3$ и $(U_xPu_{1-x})(Rh_yPd_{1-y})_3$ со структурой типа $AuCu_3$.

Палладий обнаружен в составе соединений $Pd-Ag-Cd$ и $Pd-Sn-Sb-Te$, в последнем найдены две фазы со следующим нормированным составом (мас%): $Pd - 81$, $Sb - 2$, $Te - 8$ и $Pd - 69$, $Sn - 3$, $Sb - 4$, $Te - 24$. В центральной полости топливных элементов и на поверхности сердечника присутствуют соединения типа $Pu(Pd,In,Sn,Te)_{3-x}$.

Не останавливаясь на анализе состава соединений продуктов деления в отрабатываемом топливе, хотелось бы сделать два важных замечания.

1. Ряд элементов из числа продуктов деления (PЗЭ, Sr, Y и др.) растворимы в матрице оксидного топлива, и для них следует ожидать переход в раствор азотной кислоты в виде нитратов.
2. Диоксид циркония в облученном топливе образует непрерывный ряд твердых растворов с диоксидом урана (плутония). Растворимость диоксида циркония в диоксиде урана сильно зависит от температуры и выгорания (содержания оксидов редкоземельных элементов).

Таким образом, имеющиеся данные по составу и химическим формам продуктов деления указывают на возможность образования осадков в процессе растворения облученного топлива. И в состав осадков с узла растворения прежде всего будут входить металлы платиновой группы – Pd, Rh и Ru, а также многовалентные металлы, такие как молибден и цирконий [9].

Интерес, который проявляют исследователи к нерастворимым осадкам, обусловлен следующими двумя причинами. Во-первых, количество и состав осадков оказывают влияние на выбор оборудования и режимов на операции осветления растворов перед экстракцией. И, во-вторых, учитывая накопление в осадках металлов платиновой группы, они могут рассматриваться в качестве потенциального источника «реакторного» палладия (родия) [1, 9].

Основное количество нерастворимых остатков появляется в узлах технологической схемы, где количество продуктов деления в растворах максимально. Помимо узла растворения и подготовки растворов к экстракции, наиболее вероятно образования осадков на стадии упарки рафинатов первого экстракционного цикла.

Поскольку продукты деления с большим выходом определяют состав осадков, основным фактором их образования являются степень выгорания ядерного топлива. Из известных в литературе публикаций прежде всего хотелось бы упомянуть

работу [6], в которой представлены данные по выходу и составу нерастворимых остатков для оксидного уранового и смешанного уран–плутониевого топлива в диапазоне выгораний от 30,65 до 55,9 МВт·сут/кг урана. Выход нерастворимых остатков в зависимости от выгорания составил 0,19–0,64% и содержание металлов платиновой группы оказалось весьма высоким.

Концентрация палладия составила 5–20%, родия 4,4–9,0% и рутения от 28 до 45%. Среди других продуктов деления наиболее весомый вклад вносит молибден (14–23%) и цирконий (0,3–4,1%).

В работе [7] приведены зависимости состава и количества нерастворимых остатков для топлива легководного реактора с выгоранием от 7 до 39 МВт·сут/кг урана. Полученные результаты показали, что в этом диапазоне выгорания количество нерастворимых остатков растет почти линейно с ростом выгорания. При выгорании выше 30 МВт·сут/кг урана рост количества нерастворимых остатков в зависимости от выгорания происходит более быстро.

Следует отметить, что экспериментально определенные соотношения продуктов деления в нерастворимых остатках существенно отличаются от их расчетного соотношения в топливе [8]. Так для топлива с выгоранием 31,4 МВт·сут/кг урана по расчету содержание каждого из указанных элементов от их суммы составляет, %: Mo – 42, Ru – 25, Pd – 16, Tc – 10 и Rh – 7. В то же время экспериментально определенное соотношение указанных элементов в осадках составило, %: Mo – 23,6, Ru – 58,0, Pd – 8,9, Tc – 1,1 и Rh – 8,3. Указанное отличие объясняется тем, что растворимость соединений, включающих указанные элементы, уменьшается в следующем порядке: Ru > Rh > Mo > Pd > Tc.

Основными факторами, влияющими на количество продуктов деления, остающихся в нерастворимых остатках, являются химическое состояние элемента в топливе (металл, сплав или оксид) [9]. Низкая доля нерастворенного молибдена объясняется тем, что он находится в топливе в двух формах – металла и оксида, причем их соотношение зависит от кислородного потенциала в облученном топливе [6]. Известно, что молибден в форме оксида осаждается в топливе в виде фазы (Ba,Sr)MoO₃, имеющей структуру перовскита. Но в нерастворимых остатках эта фаза не найдена, поскольку она легко растворима в азотной кислоте [6].

Элементы платиновой группы находятся в топливе в виде металлов (сплавов). Из них у палладия самая низкая доля, остающаяся в нерастворимых остатках. Палладий входит в состав сплава на основе рутения (ϵ -фаза), который плохо растворим в азотной кислоте, но в то же время он входит и в состав интерметаллического соединения с серебром, оловом и теллуром, которое хорошо растворимо в азотной кислоте [7].

К сожалению, до настоящего времени процессы растворения облученного топлива и сопутствующие процессы осадкообразования изучены недостаточно тщательно, и среди авторов публикаций нет единого мнения о механизме образования нерастворимых остатков.

В Радиевом институте первые исследования состава и количества нерастворимых остатков были проведены в 1970-х годах на образцах облученного топлива реактора ВВЭР-440 с выгоранием 13–48,5 МВт·сут/кг урана. При проведении процесса растворения в концентрированной азотной кислоте при температуре кипения выход нерастворимых остатков составил 0,08–0,5%.

При проведении операции растворения топлива в концентрированной азотной кислоте (при температуре кипения) основная масса платиновых металлов переходит

в раствор и, таким образом, поступает на узел экстракции. Содержание металлов платиновой группы в полученных осадках составило менее 0,1%.

В более поздних исследованиях, проводившихся в Радиовом институте [9, 10], был проведен анализ нерастворимых остатков, полученных от образцов топлива с более высоким выгоранием 15–54 МВт·сут/т урана. Образцы облученного топлива представляли собой фрагменты твэлов с различным выгоранием и временем выдержки, которые были вырезаны из центральных частей ТВС реактора ВВЭР-1000. Нарубленные отрезки твэлов (40–50 мм) взвешивали и загружали в корзину аппарата-растворителя. Время растворения во всех экспериментах – 4 ч. Растворение топлива проводили в режиме кипения азотной кислоты (93–95 °С) и при температуре 80 °С. Концентрация кислоты в полученных растворах менялась в пределах от 1,7 до 3,5 моль/л и концентрация урана – от 250 до 350 г/л.

Характеристики образцов топлива, условия проведения экспериментов и результаты определения массы осадков приведены в табл. 1 [9].

Эксперименты показали, что наиболее важным фактором, определяющим количество осадков при растворении топлива, является величина выгорания. С ростом выгорания от 15 до 54 МВт·сут/кг урана количество нерастворимого остатка возрастает более чем на порядок (0,03 и 0,37% соответственно).

При пониженной температуре растворения топлива (80 °С) наблюдается увеличение выхода осадков, что объясняется неполным растворением топлива. Выход осадка при пониженной кислотности составил ~0,25%, что почти на порядок больше значения, полученного при более высокой концентрации кислоты в фильтрате.

Таблица 1. Масса нерастворимых остатков в зависимости от выгорания и условий растворения топлива.

Характеристики топлива		Режим растворения	Результаты анализа фильтрата		Выход осадка, % от массы топлива (UO ₂)
выгорание, МВт·сут/кг U	время выдержки, лет		уран, г/л	HNO ₃ , моль/л	
15,0	10,5	Кипение	324	3,1	0,03
43,1	6,5	Кипение	278	3,2	0,20
15,0	10,5	Кипение	307	1,7	0,25
23,8	14,5	Кипение	325	3,3	0,07
15,0	10,5	80 °С	342	2,8	0,06
43,1	6,5	80 °С	352	3,7	0,44
41,1	13,3	80 °С	254	3,3	0,18
53,8	5,7	Кипение	344	2,6	0,37
41,1	13,3	Кипение	320	3,5	0,27
53,8	5,7	80 °С	319	3,2	0,41

Для всех образцов осадков были определены удельные β- и α-активности. Усредненные значения удельной β-активности первичных осадков составили 25–800 Ки/кг. Значения удельной α-активности осадков были в пределах 0,1–8 Ки/кг и мало зависели от условий растворения. Основным фактором, определяющим концентрацию α-активных нуклидов, является величина выгорания топлива.

Как и следовало ожидать, основными элементами, определяющими состав осадков, являются металлы платиновой группы и в меньшей степени молибден и цирконий. В большинстве проб были также обнаружены кремний, кальций, железо,

никель, магний, титан, серебро и технеций, содержание которых составляет от 0,1 до 4% [9].

Содержание урана и плутония в анализируемых пробах при растворении топлива в режиме кипения не превышало 4 и 0,2% соответственно. При снижении температуры до 80 °С наблюдалось увеличение указанных величин до 7–10 и ~1% для урана и плутония соответственно. Повышенное содержание плутония в одном из опытов было обусловлено низкой кислотностью фильтрата.

На рис. 1–3 представлены фотографии и рентгеновские спектры некоторых осадков, полученных при различных параметрах растворения топлива. (исследование и фотографирование частиц нерастворимых осадков проводили на приборе Camebax – рентгеноспектральном анализаторе с возможностями сканирующего электронного микроскопа. Фотографирование частиц проводили в режиме обратно-рассеянных электронов).

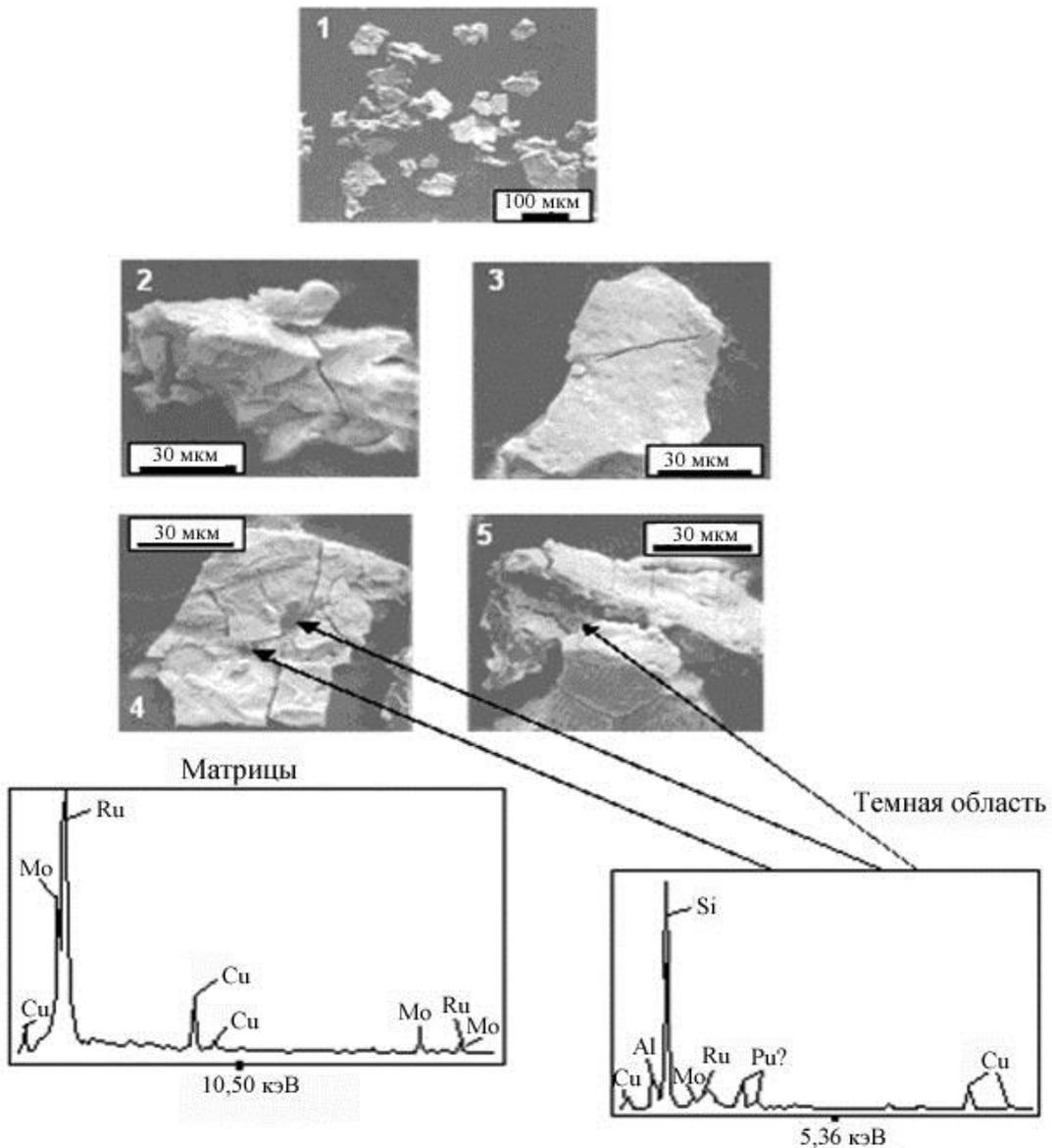


Рис. 1. Фотографии и рентгеновский спектр осадка после растворения образца топлива с выгоранием 23,8 МВт-сут/кг U. Концентрация кислоты в фильтрате 1,7 моль/л.

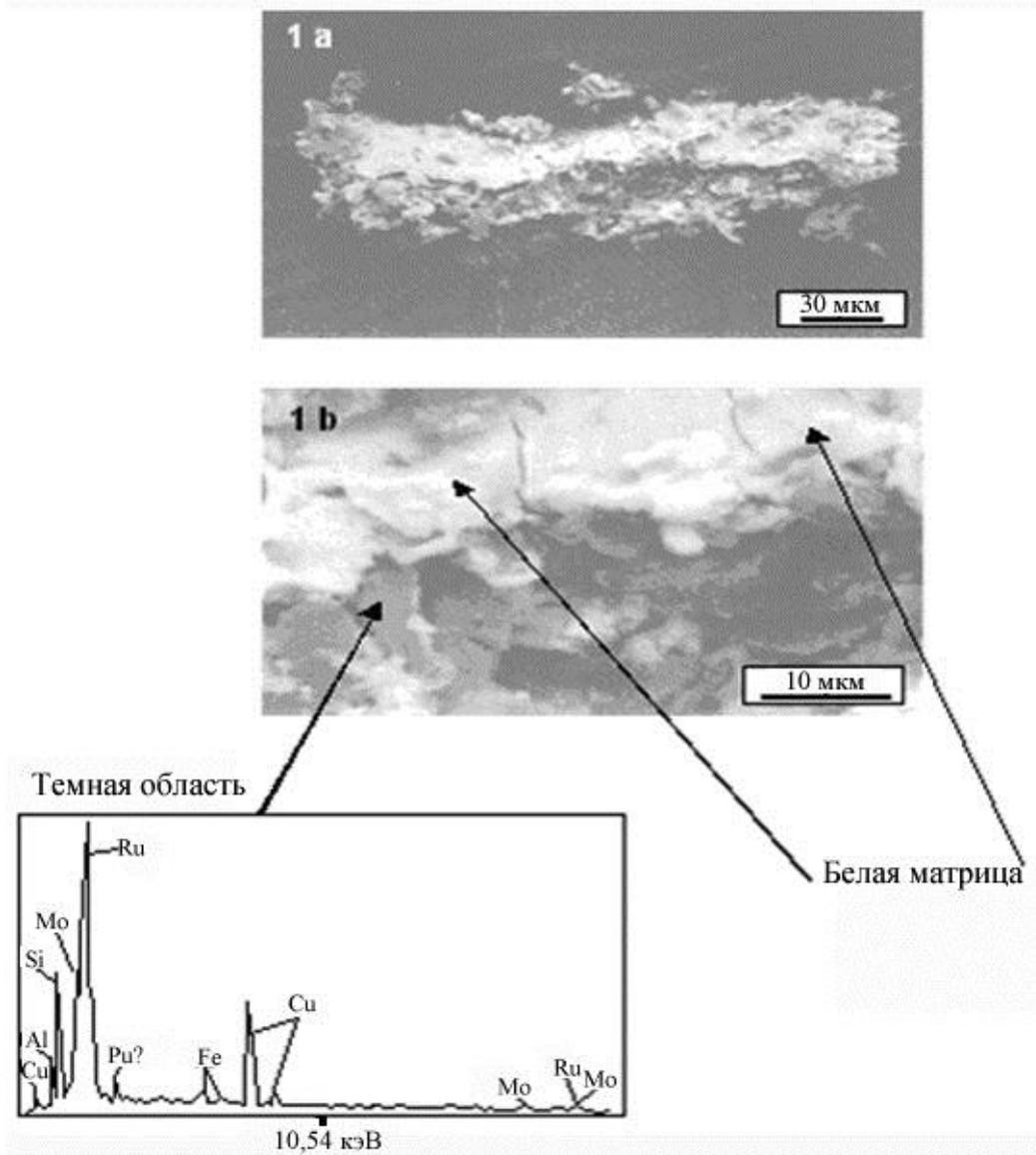


Рис. 2. Фотографии и рентгеновский спектр осадка, полученного после растворения образца топлива без добавления флокулянта (выгорание – 23,8 МВт·сут/кг урана). Концентрация кислоты в фильтрате 3,3 моль/л.

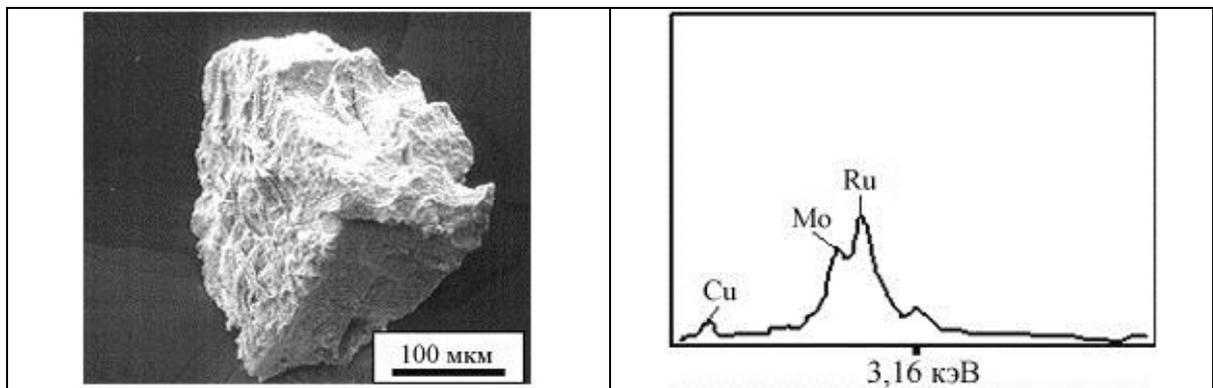


Рис. 3. Фотография и рентгеновский спектр осадка после растворения образца топлива с выгоранием 53,8 МВт·сут/кг урана.

После проведения первой операции осветления растворов было изучено накопление в фильтрах вторичных осадков. Для изучения вторичного осадкообразования растворы выдерживали при заданных температурах (20, 50 и 80 °С) в течение 60, 30 и 7 сут. соответственно и подвергали повторному осветлению. Выход вторичных осадков составил примерно от 0,01 до 0,2% от массы топлива, или 5–50% от общей массы осадков в опыте. Было также отмечено изменение состава вторичных осадков в зависимости от температуры выдержки растворов.

Содержание плутония во вторичных осадках оказалось выше по сравнению с первичными. Оно меняется в широком интервале от 0,08 до ~12%. Можно с осторожностью утверждать, что с ростом температуры выдержки растворов концентрация плутония в осадке возрастает. Выход металлов платиновой группы во вторичные осадки составляет 1–2% [9].

Удельная активность вторичных осадков по β -активным нуклидам меняется в пределах от 5 до ~300 Ки/кг и определяется теми же радионуклидами, что и в первичных осадках. Для ряда опытов было отмечено снижение удельной активности с ростом температуры выдержки растворов.

Полученный результат можно объяснить изменением состава и сорбционных свойств осадков в процессе выдержки растворов при повышенной температуре. Удельная α -активность вторичных осадков растет с увеличением выгорания топлива и составляет 0,1–30 Ки/кг. Полученные значения мало меняются в зависимости от условий растворения и времени выдержки растворов перед повторной фильтрацией.

Фотографии и рентгеновский спектр вторичных осадков представлены на рис. 4.

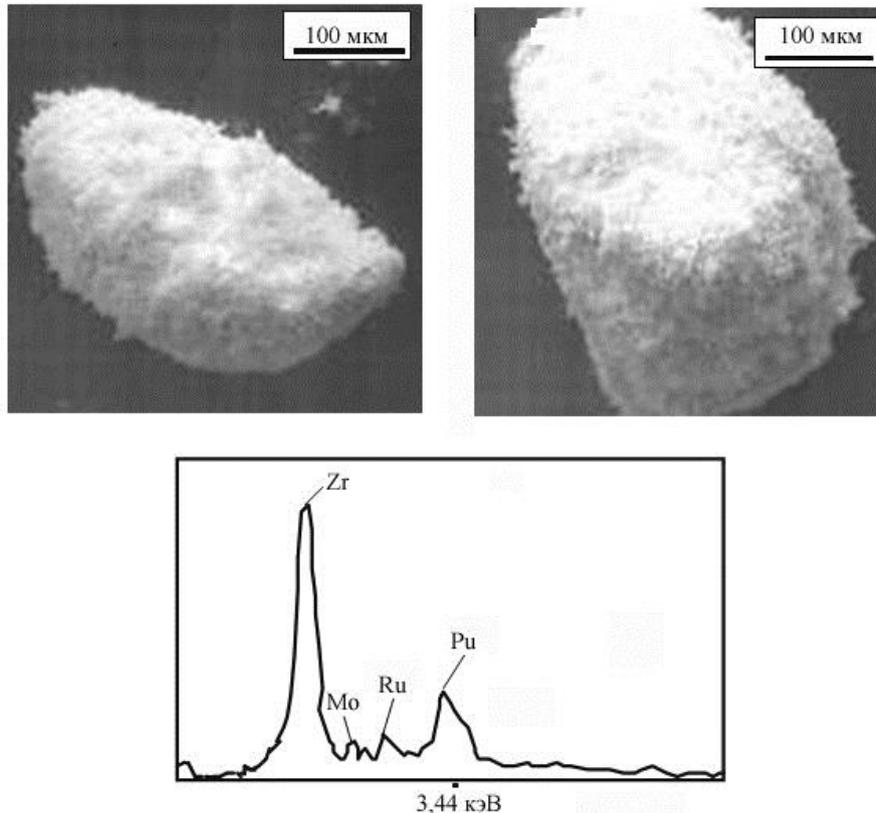


Рис. 4 Фотографии и рентгеновский спектр вторичного осадка после растворения образца топлива с выгоранием 53,8 МВт-сут/кг урана. Фильтрат был выдержан при температуре 80 °С.

Частицы состоят из рыхлых глобул с высоким содержанием циркония и плутония, что подтверждается результатами эмиссионного спектрального анализа.

Сравнение результатов рентгенофазового анализа первичного и вторичного осадка (после выдержки раствора при 80 °С в течение месяца) не выявило каких-либо отличий в их структуре.

Используя полученные данные по содержанию продуктов деления в образцах топлива с разным выгоранием и результаты анализа осадков, мы оценили возможные потери плутония и платиновых металлов на узле растворения. Проведенные расчеты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Рассчитанные значения выхода плутония и некоторых продуктов деления в нерастворимые осадки.

МВт·сут/кг урана	Результаты анализа фильтра, HNO ₃ , моль/л	Выход плутония, платиновых металлов, молибдена и циркония в нерастворимый остаток, % от содержания в топливе, взятом на растворение					
		Pu	Pd	Rh	Ru	Mo	Zr
15,0	3,1	0,006	7,5	15	15	7,1	0,3
	1,7	1,6	20	47	19	24	22
	2,8	0,01	6,7	37	22	2,0	1,1
23,8	3,3	0,01	12	33	23	9,9	≤0,08
41,1	3,5	0,05	19	76	15	6,8	0,3
	3,3	0,02	7,6	41	17	3,8	0,6
43,1	3,2	0,01	12	64	33	9,7	0,3
	3,7	0,18	14	29	20	4,6	0,93
53,8	2,6	0,21	14	69	22	15	0,7
	3,2	0,38	14	47	31	10	1,6

Полученные результаты расчетов не претендуют на абсолютную достоверность, поскольку во многом зависят от условий проведения конкретного эксперимента. В то же время приведенные расчеты наглядно показывают, что в зависимости от условий растворения топлива и последующей выдержки растворов выход плутония и некоторых продуктов деления (Pd, Ru и Rh) в осадки может быть весьма значительным [11].

Несмотря на некоторые расхождения результатов, приводимых разными авторами, можно считать достоверно установленным, что основными элементами, определяющими состав осадков, являются именно металлы платиновой группы и что в состав осадков входят значительные количества циркония, молибдена и ряд других элементов (в том числе уран и плутоний).

Необходимо еще раз подчеркнуть, что условия растворения (концентрация кислоты, температура) оказывают настолько сильное влияние на массу и состав осадков, что даже при использовании в экспериментах одинаковых образцов топлива можно получать осадки, сильно отличающиеся по своему составу (в свою очередь изменение состава осадков может приводить к изменению их удельной активности, за счет изменения содержания в них урана и плутония).

Как видно из вышеизложенного, осадки, образующиеся при растворении топлива и при последующей подготовке раствора к экстракции, имеют двоякую природу.

Первичные нерастворимые остатки представляют собой частицы сплава на основе рутения (гексагональная ε-фаза), содержащие также молибден, родий, палла-

дий и технеций. Кроме того, в состав первичных остатков входят циркониевая пыль, образовавшаяся при рубке ОТВС, и загрязнения, отложившиеся на поверхности твэлов при их работе в реакторе.

Большая часть циркония и молибдена, присутствующая в топливе, при растворении в азотной кислоте переходит в раствор и является причиной образования вторичных осадков, основу которых составляет молибдат циркония $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$. При избытке молибдена в растворе по отношению к цирконию в осадках присутствует также MoO_3 .

По-видимому, при выборе параметров процесса растворения топлива можно создать условия для максимального перевода платиновых металлов в осадок с целью их последующего извлечения. Задача дальнейшей переработки таких осадков и выделения из них платиновых металлов представляется достаточно сложной, но, тем не менее, не следует отрицать такую возможность. По нашему мнению эта задача заслуживает отдельного исследования.

Распределение палладия в системе трибутилфосфат – азотная кислота изучено достаточно подробно [12–17]. Известно, что палладий экстрагируется 100%-ным ТБФ из 0,1–1,0 моль/л HNO_3 с коэффициентами распределения 0,6–1,0, а при более высоких концентрациях кислоты уже практически не экстрагируется. Данные по распределению палладия между растворами ТБФ и азотнокислыми растворами нитрата натрия при относительно низких концентрациях азотной кислоты (0,1–0,5 моль/л) представлены в работе [14].

Таким образом, на операции экстракционного выделения и разделения урана и плутония (Пурекс-процесс) палладий переходит в органическую фазу лишь в незначительных количествах, и основная его масса должна оставаться в рафинате.

На этом можно было бы завершить данный раздел, если бы не одно обстоятельство, связанное с особенностями поведения палладия при экстракционной переработке ОЯТ. Речь идет о процессах осадкообразования, которые, как правило, начинаются на границе раздела водной и органической фаз.

Несмотря на то, что палладий не экстрагируется в органическую фазу, следует учитывать побочные явления, обусловленные присутствием разнообразных примесей в реальных производственных растворах. Именно этим можно объяснить присутствие палладия на операции восстановительной рекстракции плутония и его восстановление до металла, что, в свою очередь, приводит к образованию межфазных осадков и взвесей [16, 18]. Образование осадков и межфазных пленок не только ухудшает очистку урана и плутония, но и серьезно мешает работе оборудования. В ряде случаев именно образование осадков является главной причиной низких показателей очистки урана и плутония.

Как и в процессе растворения, основными осадкообразующими элементами здесь являются многовалентные элементы, такие как цирконий, молибден и металлы платиновой группы.

Причиной образования межфазных пленок являются не только мелкодисперсные труднорастворимые продукты, образовавшиеся на стадии растворения топлива, но и труднорастворимые соединения с продуктами деструкции экстрагента. Другим компонентом, который активно участвует в образовании межфазных пленок, является кремниевая кислота, которая часто попадает в технологические растворы в виде примеси с используемыми реагентами.

При значительном накоплении межфазных пленок в зоне расслаивания может образоваться объемный осадок, который нарушает режим работы экстракционных

аппаратов, снижает их производительность и эффективность. В работе [19] было показано, что в случае экстракционной переработки неосветленного раствора объем межфазных осадков возрастает в 10–15 раз по сравнению с переработкой осветленных растворов. Имеющиеся в литературе данные позволяют выделить три группы соединений, которые так или иначе способствуют образованию стабилизированных эмульсий:

- нерастворимые фосфорные соединения, такие как ДБФ-комплексы циркония и железа;
- металлический палладий, образующийся в результате восстановления ионов Pd^{2+} продуктами радиолиза или другими восстановителями, например, U(IV) ;
- осадки от растворения топлива, оставшиеся в растворе после операции осветления.

При условии эффективного осветления раствора топлива перед экстракцией основным фактором, способствующим образованию стабилизированных эмульсий, становятся первые две группы веществ. Их количество связано с радиационными нагрузками на экстрагент, определяющими степень его деградации и соответственно количество осажденных фосфорсодержащих соединений. Для снижения отрицательного воздействия процесса осадкообразования на операции экстракции необходимо прежде всего тщательное осветление исходного раствора.

При строгом соблюдении указанных условий основная масса палладия будет оставаться в рафинате I экстракционного цикла, в котором содержится вся основная масса продуктов деления, перешедших в раствор при растворении облученного топлива.

Основным видом высокоактивных отходов (ВАО) от экстракционной переработки отработавшего топлива являются рафинаты первого экстракционного цикла, содержащие более 99% продуктов деления.

В рафинате от переработки топлива с выгоранием 40 МВт-сут/кг урана содержится около 40 кг продуктов деления (в пересчете на тонну урана) и в том числе примерно 6 кг платиновых металлов, среди которых на палладий приходится около 1,9 кг (указанное содержание палладия не учитывает перераспределение палладия между нерастворимыми остатками и возможные потери в I цикле экстракции).

Необходимым условием дальнейшей переработки ВАО является проведение операции упаривания рафинатов I экстракционного цикла. В литературе имеются лишь отрывочные сведения о составе осадков, образующихся на стадии упаривания рафинатов первого экстракционного цикла, и отсутствует информация о поведении палладия и других металлов платиновой группы. Можно только предположить, что металлы платиновой группы будут перераспределяться между жидкой фазой и образующимися осадками.

На сегодняшний день принято считать, что основная масса платиновых металлов вместе с рафинатом поступает на операцию остекловывания. И здесь необходимо отметить очень важное обстоятельство, связанное с трудностями, которые возникают на этой стадии именно из-за присутствия платиновых металлов.

Негативное влияние металлов платиновой группы обусловлено образованием самостоятельной металлической фазы, что, в свою очередь, не только отрицательно сказывается на процессе варки стекла, но и в значительной мере сокращает срок эксплуатации оборудования [20]. Именно поэтому в схемах переработки ВАО желает

тельно предусмотреть операцию по предварительному выделению концентрата Pd (Rh, Ru) перед остекловыванием.

Из приведенных данных по распределению палладия по технологическим продуктам в процессе переработки ОЯТ вполне очевидно, что наиболее удобным продуктом, из которого возможно извлечение палладия, является рафинат I экстракционного цикла. Другим потенциальным источником для выделения палладия и родия могут быть осадки узла растворения топлива [9, 11]. Но на сегодняшний день в литературе нет даже упоминаний о каких-либо исследованиях в данном направлении.

С учетом вышесказанного основное внимание в обзоре методов извлечения палладия уделено процессам с использованием растворов азотной кислоты, близких по составу к рафинатам I экстракционного цикла переработки ОЯТ.

Обзор сорбционных методов выделения палладия

Первые публикации [21–23] по извлечению отдельных продуктов деления из облученного топлива, в том числе МПГ, появились более 50 лет назад. И в первых патентах, выданных на способ выделения металлов платиновой группы и технеция из ВАО, в качестве адсорбента использовался активированный уголь [24–26].

Согласно предложенному методу [24], палладий извлекают на активированном угле из сбросных нейтрализованных растворов от переработки Пурекс–процесса (рН 11–12). Десорбция палладия осуществляется последовательно 20 колоночными объемами (к.о.) воды и 10 к.о. NH_4OH с концентрацией 10 моль/л.

В начале 1980-х гг. активированный уголь СКН был использован в работах группы сотрудников Радиевого института во главе с Б. Н. Зайцевым на ПО «Маяк». В этих экспериментах палладий впервые был выделен из реальных растворов от переработки ОЯТ (упаренный рафинат первого экстракционного цикла). Сорбцию проводили в статическом режиме. Десорбцию проводили раствором 0,1 моль/л ДТПА в 0,1 моль/л NaOH , и в десорбате было получено 3,4 г палладия. После проведения аффинажных операций был получен препарат, содержащий 99,7 мас% палладия с суммарным коэффициентом очистки от γ -излучающих примесей $\geq 10^{11}$ [27]. Был определен изотопный состав выделенного палладия, и его активность составила $2,6 \cdot 10^6$ Бк/г.

Позднее на ПО «Маяк» были проведены опытно–промышленные операции по выделению палладия из рафинатов I экстракционного цикла. В качестве сорбента использовали уголь СКНО в количестве 300 кг. Операции включали сорбционное выделение палладия в динамическом режиме и осаждение палладиевой черни из полученного десорбата. Десорбцию проводили раствором 0,1 моль/л ДТПА, осаждение палладиевой черни проводили с использованием гидразин-нитрата. В результате проведенных опытно–промышленных операций было получено 660 г «реакторного» палладия.

Ряд исследований по сорбционному извлечению палладия был выполнен с использованием углеродных волокон, ферроцианидов и силикагеля [28–35]. Однако самое большое количество работ по сорбционному извлечению палладия было выполнено с использованием ионообменных смол.

Из разбавленных растворов азотной кислоты платиновые металлы можно количественно извлекать катионитами типа Dowex-50. Но этот способ оказался неселективен, поскольку в этих условиях вместе с палладием будут сорбироваться и другие металлы. Данные по сорбции палладия на катионите КАУ–2-8 из растворов азотной кислоты приведены в работе [34].

На первый взгляд, приведенные результаты кажутся неожиданными, поскольку для палладия следовало ожидать наличие в растворах положительно заряженных двухвалентных ионов. Вместе с тем, аквакомплекс двухзарядного катиона Pd^{2+} преобладает в слабокислых растворах, а по мере увеличения концентрации кислоты наблюдается преобладание нитратных (или смешанных аква-нитратных) комплексов палладия с переменным зарядом.

Данные по сорбции палладия на анионитах, в том числе из модельных растворов ВАО, представлены в работах [28, 36, 37].

Для выяснения возможности выделения палладия из растворов от переработки облученного топлива в Радиовом институте были изучены характеристики ионообменных смол Amberlite IRA-900, Dowex 21 К и отечественного амфолита ВП1-АП [38]. Помимо определения емкости по палладию в цели работы входила оптимизация условий десорбции и проверка сорбционной технологии на реальных растворах.

Влияние концентрации азотной кислоты на сорбцию палладия представлено в табл. 3. Характер зависимости сорбции палладия от концентрации азотной кислоты для исследованных смол одинаков. Сорбцию палладия целесообразно проводить из растворов с концентрацией азотной кислоты 2–5 моль/л.

При сорбции палладия из растворов азотной кислоты в области концентраций палладия от 0,1 до 0,8 г/л анионит ВП1-АП обладает гораздо лучшими емкостными характеристиками по сравнению с Amberlite и Dowex. Поэтому в дальнейших экспериментах по выделению палладия из реальных растворов ОЯТ был выбран именно этот анионит.

Таблица 3. Зависимость сорбции палладия от концентрации азотной кислоты [38], $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, исходная концентрация палладия для Amberlite и Dowex – 0,5 г/л, для ВП1-АП – 0,28 г/л.

C_{HNO_3} моль/л.	Amberlite		Dowex		ВП1-АП	
	K_d	ДОЕ*, мг Pd/см ³	K_d	ДОЕ*, мг Pd/см ³	K_d	ДОЕ*, мг Pd/см ³
1,0	7,9	3,95	7,9	3,95	–	–
2,0	10,4	5,2	10,1	5,05	45	12,0
3,0	12,0	6,0	11,7	5,85	54	14,0
4,0	11,4	5,7	11,4	5,7	40	11,2
5,0	11,4	5,7	11,3	5,65	38	10,6
6,0	10,8	5,4	10,7	5,35	33	9,5

*ДОЕ – динамическая обменная емкость.

Для десорбции палладия с анионитов можно применять растворы комплексонов (ЭДТА, ДТПА) с концентрацией до 0,1 моль/л в азотной кислоте (1–7 моль/л).

С целью расширения спектра реагентов, способных эффективно десорбировать палладий с анионита ВП-1АП, были проведены исследования по использованию растворов аминокислотной кислоты (АУК). Была исследована зависимость выхода палладия в элюат от концентрации АУК в азотной кислоте (3,0 моль/л) [38]. Температура десорбирующего раствора – 60 °С, загрузка палладия на колонке 8,3 мг/см³ сорбента. Элюат отбирали во фракции объемом по 3,5 см³ (1 к.о.). Полученные результаты представлены на рис. 5.

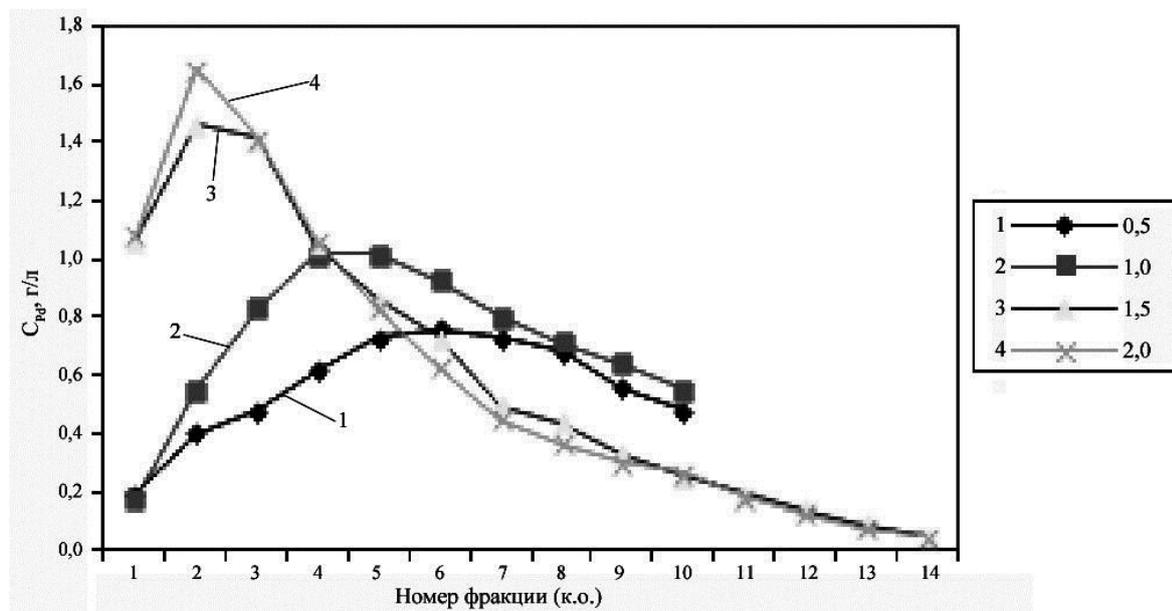


Рис. 5. Концентрация палладия во фракциях элюата в зависимости от концентрации АУК. (1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0 моль/л).

Из данных рис. 5 видно, что повышение концентрации АУК выше 1,5 моль/л почти не влияет на десорбцию палладия. В то же время повышение температуры заметно улучшает эффективность десорбции палладия [38].

В табл. 4 приведены зависимости выхода палладия в элюат от концентрации азотной кислоты в элюенте (при постоянной концентрации АУК). Показано, что при концентрации азотной кислоты в десорбирующем растворе 1–3 моль/л можно достичь выход палладия в элюат 95–100%.

Также были проведены эксперименты, в которых исследовали выход палладия в элюат в зависимости от загрузки палладия на сорбент. Из полученных данных (рис. 6) следует, что с увеличением нагрузки выход палладия в элюат уменьшается, несмотря на увеличение максимальной концентрации палладия в элюате.

Таблица 4. Зависимость степени десорбции палладия от концентрации азотной кислоты в элюенте ($C_{\text{АУК}} = 1,5$ моль/л, $t = 60$ °С; загрузка 8,3 мг Pd/см³ сорбента, время контакта 30 мин)

№ фракции	Выход Pd, %, при C_{HNO_3} , моль/л				
	5,0	3,0	1,0	0,5	0,25
2	13,9	29,50	48,7	56,9	53,5
4	40,2	58,2	72,3	70,1	69,9
6	63,4	76,0	81,8	77,3	76,4
8	75,2	88,1	88,1	82,7	80,1
10	81,5	94,9	92,7	87,2	82,9
12	–	98,7	95,6	90,2	–
14	–	100,3	–	–	–

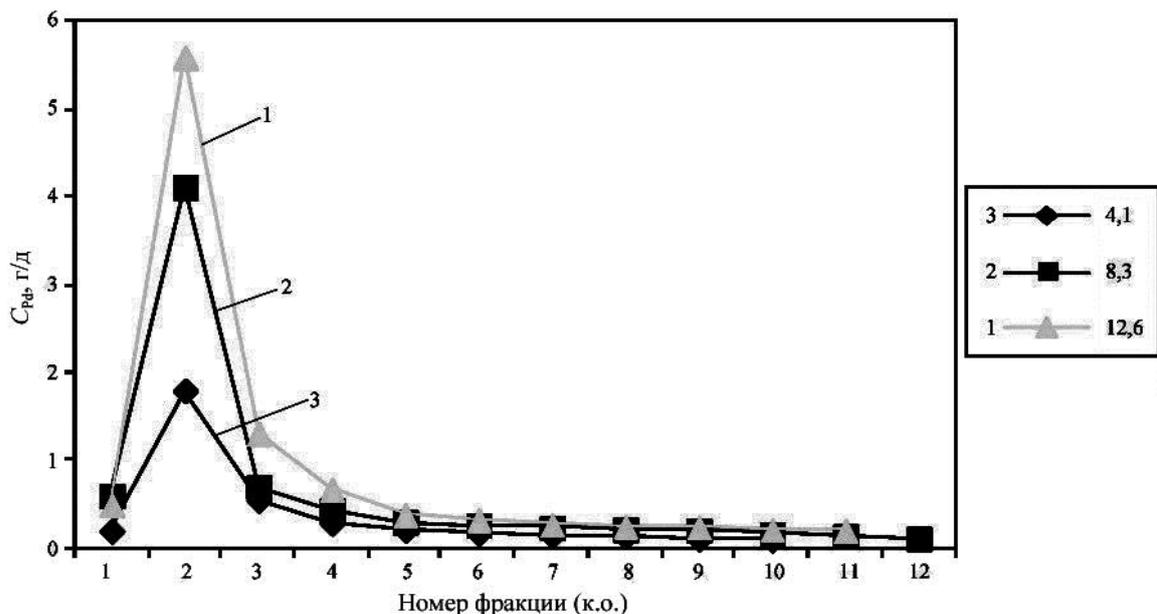


Рис. 6. Зависимость концентрации палладия во фракциях элюата от загрузки (мг Pd/см³ сорбента).

По результатам выполненных исследований оптимальными условиями для десорбции палладия с анионита ВП1-АП растворами АУК следует считать: концентрация АУК 1–1,5 моль/л, температура 60 °С, концентрация азотной кислоты в элюэnte 1–3 моль/л, загрузка палладия до 10 мг/см³ сорбента. В этих условиях в 12 к.о. достигается выход палладия на 98%.

В ходе работы было высказано предположение, что если через сорбционную колонку пропустить исходный раствор, в котором количество палладия будет выше обменной емкости сорбента, то палладий будет вытеснять из сорбента слабосорбируемые примеси, и таким образом, можно увеличить степень очистки. Была исследована зависимость степени очистки палладия на стадии сорбции при увеличении количества пропущенного через колонку раствора палладия [38].

Для проверки данного предположения был приготовлен модельный раствор следующего состава (г/л): Pd – 0,24, Al – 0,11, Fe – 0,1, Zr – 0,03, Cr – 0,11, La – 0,28, Sr – 0,10 и HNO₃ – 3,0 моль/л. Через колонки были пропущены 35, 50 и 70 к.о. раствора палладия (время контакта 30 мин). После сорбции проводили промывку азотной кислотой, а затем десорбцию раствором 0,1 моль/л ДТПА при температуре 60 °С и времени контакта 30 мин.

Количество палладия в пропущенном растворе соответствовало 60, 88 и 120% от ДОЕ соответственно (коэффициенты очистки, приведенные в табл. 5, рассчитывали путем деления массового отношения металла и палладия в исходном растворе на таковое в элюате). Из данных таблицы видно, что увеличение количества пропущенного палладия при сорбции на анионите ВП1-АП увеличивает очистку палладия от большинства элементов.

Таким образом, для увеличения очистки палладия можно рекомендовать проводить сорбцию на двух последовательно соединенных колонках с превышением ДОЕ на первой колонке. Затем после ее отключения проводят промывку и десорбцию. После проведения десорбции первую колонку подключают после второй в режиме сорбции и т.д.

Таблица 5. Коэффициенты очистки палладия от сопутствующих элементов на цикле сорбции–десорбции.

Объем пропущенного раствора, к.о.	Концентрация палладия в элюате, мг/л	Коэффициенты очистки палладия						
		Al	Cr	Fe	Ni	Sr	La	Zr
35	890	41	16	>37	>260	15	42	24
50	1015	>790	19	>42	>300	20	83	43
70	1229	>910	14	>50	>360	86	90	20

На основании полученных результатов [38] для проведения дальнейшей работы по выделению палладия из реальных растворов был выбран анионит ВП1–АП и даны следующие рекомендации:

- концентрация азотной кислоты в исходном растворе 2,5–3,5 моль/л,
- сорбцию следует проводить при комнатной температуре и время контакта должно составлять не менее 30 мин,
- промывку следует проводить 2 к.о. азотной кислоты (3,0 моль/л),
- десорбция следует проводить раствором 0,1 моль/л ДТПА в 3,0 моль/л HNO_3 при температуре 60 °С и времени контакта 30 мин.

Условия проведенного эксперимента с использованием реального раствора представлены в табл. 6.

Таблица 6. Условия эксперимента по выделению палладия на анионите ВП1–АП [39] (концентрация палладия в исходном растворе 115 мг/л, суммарная β -активность $3,15 \cdot 10^{10}$ Бк/л.

Объем раствора, пропущенный через колонку, л	Концентрация палладия, мг/л	Суммарная β -активность, Бк/л	Примечания
0,8	41	$28,3 \cdot 10^9$	Исходный раствор. Скорость пропускания раствора 150 мл/ч
1,5	116	$33,6 \cdot 10^9$	
2,0	114	$33,7 \cdot 10^9$	
0,15			Промывка. Азотная кислота, 3,0 моль/л
0,3	690	$59,2 \cdot 10^7$	Десорбат. Раствор 0,1 моль/л ДТПА в 3,0 моль/л HNO_3

В результате проведения указанных операций коэффициент очистки от β -активных радионуклидов составил $3 \cdot 10^2$ при степени извлечения палладия 88,6%.

Полученный раствор азотнокислого палладия был подвергнут дополнительной очистке с использованием осадительной технологии. В качестве реагента был использован монооксид углерода. Предварительно в раствор была добавлена перекись водорода. Минимальный коэффициент очистки, как и в экспериментах на модельных растворах, был от ^{106}Ru . После проведения дополнительной очистки с использованием осадительной технологии был получен препарат палладиевой черни, активность которого не превышала 0,8 мКи/г палладия, и суммарный коэффициент очистки составил $1,9 \cdot 10^4$ [39].

Выделение палладия из азотнокислых растворов с использованием экстрагентов различных классов

Достоинства и преимущества экстракционных методов при их использовании в радиохимической промышленности не нуждаются в каких-либо комментариях. По мере совершенствования технологических схем переработки ОЯТ становилось очевидным, что именно процессам экстракции должна быть отведена главная роль при решении задач по выделению металлов платиновой группы из продуктов от переработки облученного топлива. И действительно, 20–40 лет назад появилось достаточно большое число публикаций, посвященных этой проблеме [12–17, 40–54].

Анализ имеющихся данных показывает, что палладий, растворенный вместе с топливом, после первого экстракционного цикла (Пурекс–процесса) должен оставаться в рафинате. Следует также оговориться, что содержание примесей в ТБФ должно быть минимальным (особенно серосодержащих), так как они могут значительно исказить ожидаемое распределение палладия.

В 1980–1990-х гг. большое количество работ по экстракции палладия и других МПГ было выполнено в ГУП ВНИИНМ, и наиболее полные обзоры проведенных исследований представлены в работах [16, 17].

Цитируемые статьи обобщают проведенные исследования основных закономерностей и стехиометрии экстракции палладия из азотнокислых растворов различными классами фосфор-, азот- и серосодержащих экстрагентов. Большое внимание в этих работах было уделено исследованию состава соединений палладия в нитратных растворах и составу комплексных соединений с органическими лигандами (экстрагентами разных классов).

При экстракции Pd(II) из азотнокислых сред фосфатами и фосфонатами, наряду с внутрисферными комплексами типа $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{ТБФ})_2$, в органическую фазу переходят гидратосольваты типа $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2](\text{ТБФ})_2$, $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ТБФ})_2(\text{NO}_3)_2$ и $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2(\text{ТБФ})_2$. По мнению авторов, при экстракции в ТБФО и ТИАФО палладий переходит органическую фазу в виде безводных дисольватов согласно следующему уравнению:



Для всех изученных нейтральных фосфорорганических соединений характерно резкое снижение коэффициентов распределения палладия с ростом концентрации азотной кислоты. Указанное обстоятельство является серьезным препятствием для использования данного класса экстрагентов при решении задачи извлечения палладия из сильнокислых растворов, например, из рафинатов I экстракционного цикла.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать вывод, что наиболее эффективными экстрагентами для извлечения палладия из концентрированных растворов азотной кислоты (1–3 моль/л) являются амины. Экстракционная способность нитратов аминов и четвертичных аммониевых оснований различного строения по отношению к палладию изменяется в обычной для нитратных систем последовательности: $\text{R}_4\text{NNO}_3 > \text{R}_3\text{NHNO}_3 > \text{R}_2\text{NHNO}_3 > \text{RNH}_2\text{HNO}_3$, то есть снижается при уменьшении числа алкильных цепочек, присоединенных к атому азота экстрагента.

Высокое сродство палладия к серосодержащим реагентам было отмечено в работах [48, 51].

Обсуждая проблему выделения отдельных осколочных элементов, нельзя забывать, что главной задачей любой технологии переработки ОЯТ была и остается выделение урана, плутония и концентрата продуктов деления и трансурановых эле-

ментов, а не извлечение МПГ. Поэтому выбор экстрагента для выделения палладия, всегда будет определяться требованием совместимости с конкретной технологической схемой переработки ОЯТ и ВАО. В идеальном варианте операция выделения палладия должна быть одной из операций уже принятой технологии.

Именно поэтому специалисты, работающие в области переработки облученного топлива, с большим скептицизмом относятся к использованию в технологических схемах с ТБФ других экстрагентов, в том числе дешевых серосодержащих нефтепродуктов, таких, как газойль или дизельное топливо.

Ситуация с использованием нескольких экстрагентов в схеме переработки ОЯТ постепенно менялась благодаря появлению и развитию идеи фракционирования [55, 56].

Какие же преимущества появляются при совмещении операций переработки ВАО путем фракционирования и извлечения палладия?

Из предложенных экстракционных систем для переработки ВАО особый интерес вызывают системы на основе нейтральных фосфорорганических соединений – алкилфосфиноксидов [56, 57] и карбамоилфосфиноксидов [58–60], экстракционные и физико-химические свойства которых изучены достаточно хорошо.

Бидентатные нейтральные фосфорорганические соединения используются в Труэкс–процессе, который является одним из наиболее проработанных технологий переработки ВАО. При этом наиболее часто используются экстрагенты класса карбамоилфосфиноксидов – фенилоктил-N,N-диизобутилкарбамоилметилфосфиноксид и дифенил-N,N-дибутил-карбамоилметилфосфиноксид. В качестве разбавителей могут быть использованы легкие разбавители с добавлением солибилизаторов раствора (типа ТБФ) или тяжелые полярные разбавители (например, м-нитробензотрифторид), которые не требуют специальных добавок для повышения растворимости экстрагента.

Труэкс–процесс в первую очередь предназначен для извлечения из отходов трансплутониевых, редкоземельных элементов, а также для доизвлечения урана, плутония и нептуния.

Предлагаемый вариант выделения палладия из рафинатов первого экстракционного цикла переработки ОЯТ выглядит следующим образом:

- совместная экстракция палладия, ТПЭ и РЗЭ,
- промывка экстракта,
- совместная реэкстракция палладия, ТПЭ и РЗЭ азотной кислотой.

При необходимости палладий может быть реэкстрагирован в отдельный продукт, который по схемам фракционирования направляется на отверждение без деления. Реэкстракция палладия может быть проведена азотной кислотой с концентрацией 4.0 моль/л и выше.

В случае использования дифенил-N,N-дибутил-карбамоилфосфиноксида (0,2 моль/л) появляется возможность совместного извлечения этих элементов из растворов в более широком интервале кислотности от 0,1 до 5,0 моль/л.

Результаты исследований по выделению палладия, выполненных в Радиевом институте с использованием карбамоилфосфиноксидов [фенилоктил-N,N-диизобутил-карбамоилфосфиноксид (КМФО-1) и дифенил-N,N-дибутил-карбамоилфосфиноксид (КМФО-2)] приведены в работах [61–63]. В качестве разбавителя использовался тяжелый полярный разбавитель м-нитробензотрифторид (Ф-3). Была исследована зависимость экстракции палладия от кислотности раствора для экстрагентов на основе КМФО-1 и КМФО-2 и было показано, что экстрагент КМФО-1 при кислотности

2 моль/л и выше уже не может быть использован для извлечения палладия. В то же время КМФО-2 может использоваться до концентрации азотной кислоты 5 моль/л.

Из результатов исследования зависимости коэффициентов распределения палладия от концентрации экстрагента при различных концентрациях кислоты можно сделать вывод, что сольватное число зависит от кислотности и изменяется в пределах от 0,76 (2 моль/л HNO_3) до 1,6 (для 0,5 моль/л HNO_3). Причиной изменения кажущегося сольватного числа может быть как изменение концентрации H^+ -иона, так и изменение концентрации NO_3^- -иона.

Для выявления степени влияния каждого из этих факторов были поставлены серии опытов по определению зависимости коэффициентов распределения палладия от концентрации экстрагента при различных концентрациях нитрата натрия и двух фиксированных концентрациях HNO_3 (0,25 и 0,5 моль/л).

Анализ полученных данных позволяет сделать следующие выводы:

- при низкой (0,25 моль/л) концентрации азотной кислоты влияние нитрата в меньшей степени влияет на кажущееся сольватное число, чем при более высокой (0,5 моль/л);
- нитрат натрия подавляет экстракцию палладия даже при малых концентрациях азотной кислоты;
- предельная емкость экстрагента соответствует формуле сольвата $\text{Me}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{S}$, где S – молекула экстрагента.

Столь высокая емкость экстрагента позволяет перерабатывать растворы практически любого состава вплоть до упаренных рафинатов первого экстракционного цикла.

Исходя из полученных результатов можно предложить следующие условия извлечения палладия в Труэкс–процессе.

В качестве экстрагента для совместного извлечения палладия, ТПЭ, РЗЭ, урана и плутония из растворов в интервале кислотности 0,1–5,0 моль/л. используется КМФО-2 (0,2 моль/л).

Селективная реэкстракция палладия должна предшествовать реэкстракции ТПЭ и РЗЭ, данном варианте реэкстракция азотной кислотой неэффективна ввиду высоких коэффициентов распределения. И поэтому для реэкстракции палладия необходимо использовать комплексообразователи. Для реэкстракции палладия было предложено использовать аминокислоту,

Проверку предложенной технологии выделения палладия проводили на стенде из 24 ступеней центробежных экстракторов [62, 63]. Модельный раствор, использованный в экспериментах, имел следующий состав (г/л): РЗЭ (La, Ce) – 3,1; Pd – 0,12; Cs – 0,4; Ba – 0,36; Fe – 0,3; Cr, Ni, Mn, – 0,2; Sr – 0,14; U – 0,012. Кислотность раствора составляла 2,1–2,2 моль/л HNO_3 .

На установке был проверен вариант схемы, включающий следующие операции:

- совместная экстракция палладия, актиноидных и редкоземельных элементов.
- промывка экстракта.
- селективная реэкстракция палладия.

В таблицах 7 и 8 приведены результаты анализа продуктов экстракционной схемы, анализ раствора, полученного после растворения осажденной палладиевой

черни, а также полученные в итоге проведенных операций коэффициенты очистки палладия.

Недостаточно полная степень извлечения палладия в ряде опытов, а также невысокая очистка от РЗЭ на стадии селективной рекстракции легко могут быть откорректированы путем изменения числа ступеней и соотношением потоков растворов на соответствующих стадиях процесса.

Таблица 7. Распределение элементов по продуктам процесса

Продукт	Концентрация, мг/л											
	Pd	La	Ce	Eu	Fe	Cr	U	Cs	Sr	Ba	Mn	Ni
Исходный раствор	136	1720	1870	1230	194	274	14,1	475	140	360	130	230
Рафинат	11	21	32,5	16,4	143	212	0,26	375	115	285	125	220
Концентрат Pd	396	2260	2320	2090	52,5	1,7	120	1,8	0,68	1,3	0,70	1,3
Концентрат РЗЭ	1,5	2150	2260	1260	5,6	0,50	4,8	0,13	0,06	0,20	0,10	0,40
Раствор после осаждения черни	1090	27	26	24,5	52	2,1	46	0,25	0,29	0,41	0,78	1,2

Таблица 8. Степень очистки Pd на отдельных операциях и суммарная очистка.

Продукт	Операция	La	Ce	Eu	Fe	Cr	U	Cs	Sr	Ba	Mn	Ni	$K_{оч}$
Конц. Pd продукт	Экстракция	2,2	2,3	1,7	11	470	0,34	770	600	810	540	510	2,9
Раствор после осаждения черни	Осаждение	230	250	240	2,8	2,2	7,2	20	6,5	8,7	2,5	3,0	100
	Экстракция+осаждение	510	580	400	30	1050	2,5	15200	3870	7040	1340	1540	290

Таким образом, в рамках уже разработанных вариантов Труэкс–процесса наряду с выделением ТПЭ, РЗЭ, урана, плутония может быть также достигнуто селективное выделение палладия в отдельный продукт. Но при этом извлечение палладия в Труэкс-процессе требует корректировки состава исходного раствора – снижения кислотности до 2 моль/л или меньше.

Наряду с применением карбамоилфосфиноксидов в экстракционных процессах для извлечения палладия исследовалась возможность использования указанных экстрагентов в варианте сорбционного процесса [61]. В качестве инертной матрицы использовали полисорб и силикагель. Было показано, что твэкссы на основе карбамоилфосфиноксидов могут быть рекомендованы для извлечения палладия на стадии переработки концентратов, например, на аффинажных операциях.

Завершая обзор методов экстракционного выделения палладия, следует упомянуть еще два класса перспективных экстракционных систем – каликсаренов и диамидов дипиколиновой кислоты.

Возможность совместного экстракционного извлечения из ВАО америция, европия и палладия растворами каликсаренов с фосфиноксидными или карбамоилфосфиноксидными заместителями была исследована в работе [64]. Было показано, что эффективность экстракции америция и европия определяется преимущественно

строением каликсарена, а платиновых металлов – основностью и количеством фосфорильных групп.

Наибольший интерес в качестве экстрагентов для группового выделения европия, америция и платиновых металлов представляют фосфорилированные по верхнему ободу каликс[4]арены с алкильными заместителями у атома фосфора.

Данные по экстракции палладия диамидами дипиколиновой кислоты различного строения (диалкилдиамиды дипиколиновой кислоты, тетраалкилдиамиды, диалкилдиарилдиамиды дипиколиновой кислоты) приведены в работе [65]. Наибольшей экстракционной способностью по отношению к палладию обладают диамиды, имеющие в своем строении как алкильные, так и арильные заместители.

Диамиды дипиколиновой кислоты достаточно сильно экстрагируют палладий даже из слабокислых растворов. При экстракции палладия из азотной кислоты с концентрацией 1–6 моль/л коэффициенты распределения достигают значений >100 . Несмотря на высокие коэффициенты распределения палладия даже при низкой концентрации азотной кислоты, его можно реэкстрагировать водой и одновременно регенерировать экстрагент.

К сожалению, подавляющее большинство исследований, касающихся проблемы экстракционной технологии выделения палладия, были выполнены на модельных растворах и нуждаются в проверке на реальных высокоактивных растворах.

В литературе нам удалось найти только одну работу, в которой приводятся данные об использовании в экспериментах реальных растворов [17].

Вместе с тем, в настоящее время ни у кого не вызывает сомнений тот факт, что процесс извлечения палладия экстракционным способом достаточно обоснован и может быть реализован на стадии переработки (ВАО).

Если говорить о более широкой проблеме извлечения платиноидов из облученного топлива, то самого пристального внимания в будущих исследованиях заслуживает скорее не палладий, а родий. Ограниченное число работ по его распределению в продуктах переработки топлива и экстракционному (сорбционному) поведению объясняется не отсутствием интереса к этому элементу, а скорее именно сложностью малоизученных химических форм родия, которые проявляются в ходе всего процесса переработки ОЯТ.

Главным требованием при выборе экстрагентов (сорбентов) для выделения как палладия, так и родия всегда остается условие полной совместимости с конкретной технологической схемой переработки ОЯТ, включая операции фракционирования ВАО, а не такие параметры, как полнота извлечения или достигаемый коэффициент очистки от других элементов.

Электрохимические и осадительные методы выделения палладия

При растворении отработавшего топлива в азотной кислоте палладий, как правило, почти полностью переходит в раствор и после экстракционной переработки попадает в рафинаты первого экстракционного цикла (влияние условий растворения на перераспределение палладия и других МПП между осадками и раствором рассмотрено нами в отдельном разделе).

Наряду с перечисленными выше сорбционными и экстракционными методами представляет интерес изучение процесса электрохимического выделения палладия из сложных по составу азотнокислых растворов. Главным достоинством данного направления является отсутствие дополнительных реагентов, которые могли бы оказать отрицательное влияние на дальнейших стадиях переработки отходов (рафина-

тов первого экстракционного цикла). Немаловажно также, что при электрохимическом выделении палладия можно за одну операцию выделить палладий уже в виде металла.

Результаты экспериментов по выделению палладия и других платиноидов с использованием модельных растворов приведены в работах [17, 66–69].

Восстановление ионов Pd(II) протекает на платиновом электроде при потенциалах 0,1–0,2 В (относительно нормального водородного электрода) в широком интервале концентраций азотной кислоты. Очевидно, что скорость осаждения металлического палладия на катоде будет в первую очередь определяться плотностью тока и условиями, обеспечивающими поступление ионов в прикатодный слой из объема раствора.

Скорость осаждения палладия уменьшается с ростом концентрации кислоты в растворе. Отрицательное воздействие на электрохимическое осаждение палладия оказывают ионы переменной валентности, присутствующие в растворе.

Помимо платинового электрода и титана, покрытого слоем платины, в работе [17] в качестве катода использовали углеродное волокно. На катоде из углеволоконистого материала (ВИНН-250) при потенциале +0,2 В из модельного раствора удалось выделить 100% палладия и свыше 98% серебра.

По мнению авторов, большая удельная поверхность (1,2–2 м²/г) обеспечивает высокую скорость и полноту извлечения. В экспериментах на модельных растворах емкость по палладию составила 8–10 г на 1 г углеволоконистого материала [70]. Было также отмечено, что по мере повышения потенциала до +0,3 В извлечение родия снижалось с 98 до 19%. Осажденный родий удавалось растворить в концентрированной серной кислоте при 200 °С.

Результаты опытов по электрохимическому выделению палладия представлены в ряде работ японских ученых [67–69, 71].

В соответствии с опубликованными данными при концентрации азотной кислоты 2,5 моль/л и плотности тока на катоде 500 мА/см² были получены следующие значения выхода (%) на катоде: ²³Ru, ²⁸Rh, ⁹⁴Pd и ⁶⁸Tc. В других экспериментах было показано, что выход палладия достигает 100% при скорости осаждения 1 мг/мин. По мнению японских ученых, использование разницы в потенциалах осаждения и растворения осажденных металлов позволяет проводить количественное извлечение и разделение металлов платиновой группы.

Был предложен вариант процесса, в котором металлы платиновой группы извлекают из раствора после растворения топлива перед экстракционной переработкой. Согласно предложенной концепции, из раствора проводят выделение платиновых металлов, технеция, селена и серебра с использованием электрохимических процессов, после этого из раствора экстрагируют уран, плутоний, нептуний и, далее, из рафината извлекают америций и кюрий [71].

В работе [72] предлагается проводить процесс электрохимического выделения перед операцией остекловывания. В соответствии с этой схемой сначала выделяют концентрат молибдена и циркония (в этом продукте находится до 15% палладия), после чего проводят электрохимическое осаждение палладия и рутения.

В патенте [73] авторами предложен способ извлечения МПГ, серебра, технеция и селена. Способ включает проведение операций электрохимического осаждения металлов, растворение осадка на электроде и дальнейшее селективное осаждение отдельных групп металлов (Ag–Pd, Se–Te, и Ru–Rh–Tc) при разных плотностях тока.

Следует заметить, что выделенные металлы авторы предлагают использовать в качестве электродов в топливных элементах для производства водорода.

Другой патент был получен на способ электрохимического выделения палладия, родия и технеция после сорбции на анионообменных смолах из щелочных растворов – отходов Пурекс-процесса [74].

Работы по электрохимическому выделению палладия продолжаются, и результаты последних исследований приведены в статьях индийских ученых [75–79].

Исследования проводили с использованием электродов из платины и нержавеющей стали. Было отмечено, что электрохимический выход палладия существенно зависит от концентрации азотной кислоты и присутствия в модельных растворах металлов с переменной валентностью. Именно этим авторы и объясняют низкий выход палладия (40%) в случае использования модельных растворов переработки ОЯТ. Авторами работы [75] были проведены исследования осадков палладия с использованием сканирующего электронного микроскопа на электроде из нержавеющей стали и было отмечено увеличение размеров кристаллитов палладия при увеличении концентрации кислоты в растворе.

В последнее время в печати появились публикации, в которых для извлечения палладия из облученного топлива (ВАО) использовали ионные жидкости [76–79].

По мнению авторов работы [76], процесс селективного электрохимического выделения палладия может быть применен в сочетании с другими методами, в частности после экстракции палладия и его осаждения в виде металла.

Авторы предложили так называемый экстракционно–электроосадительный процесс (Extraction–Electrodeposition (EX–EL) process) для количественного извлечения палладия из азотнокислых растворов [77–79].

В Радиевом институте первые эксперименты по выбору режима процесса электрохимического выделения палладия были проведены в конце 1980-х годов, но по ряду причин первая публикация по данной теме появилась только в 2000 г. [80].

Целью работы являлось исследование влияния различных факторов на процесс электрохимического осаждения палладия из азотнокислых растворов. Помимо исследования влияния концентрации кислоты и присутствующих примесей (катионов металлов с переменной валентностью) была поставлена задача определения оптимальных условий выделения с точки зрения достижения максимальной очистки палладия.

В работе была использована установка, включающая электролитическую ячейку с рубашкой для термостатирования раствора, потенциостат и интерфейсный блок записи получаемой информации в электронном виде. Электролитическая ячейка позволяла проводить потенциостатические и гальваностатические эксперименты в широком диапазоне условий (температура до 100 °С, потенциал рабочего электрода ± 2 В, рабочий ток до 0,5 А).

В работе использовался метод, основанный на получении поляризационных кривых. Рабочими электродами служили пластинки из платиновой фольги. Скорость изменения потенциала при записи поляризационных кривых – 10 мВ/с. Заданное значение потенциала рабочего электрода поддерживалось с точностью $\pm 0,005$ В.

На первом этапе работы были получены зависимости, характеризующие электрохимическое поведение палладия в азотной кислоте (0,05–6 моль/л), в том числе в присутствии нитрата натрия [81].

Катодные поляризационные кривые для растворов палладия в азотной кислоте представлены на рис. 7.

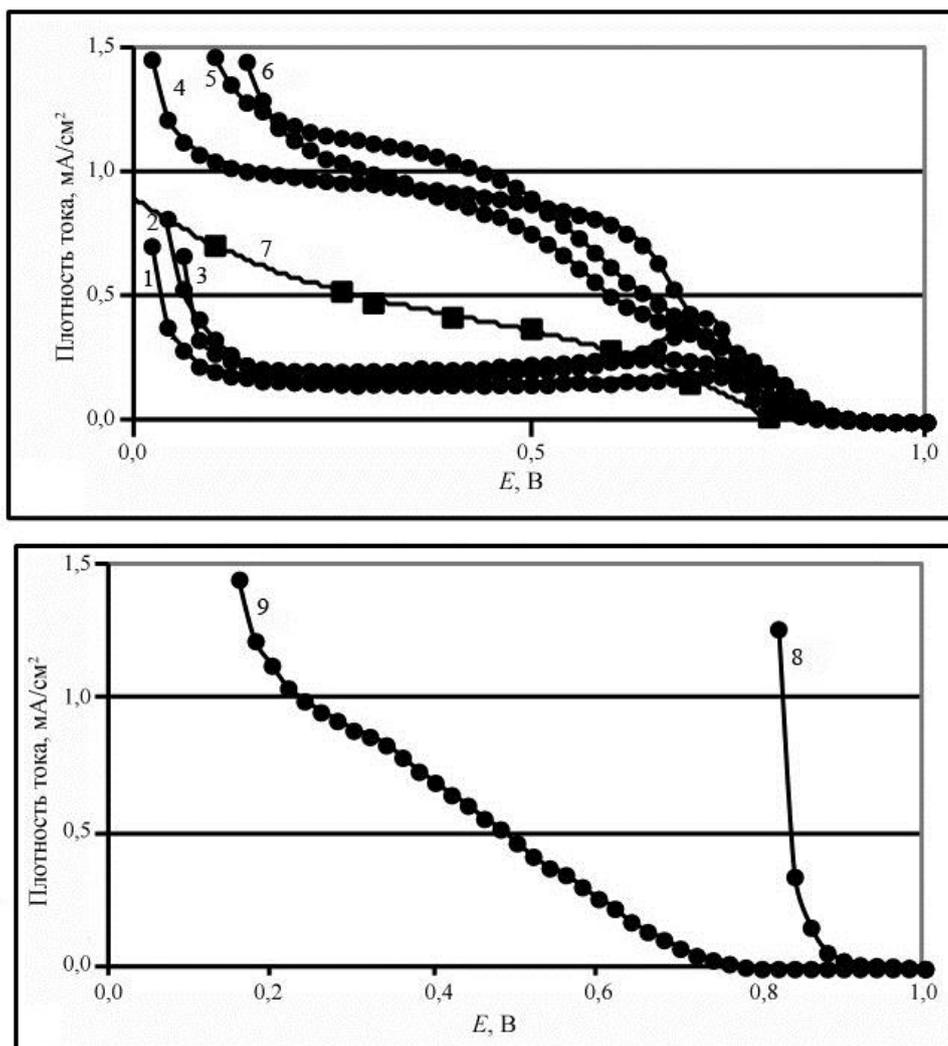


Рис. 7. Катодные поляризационные кривые для растворов палладия в азотной кислоте с концентрацией, моль/л: 0,05 (1, 4); 1,0 (2, 5); 3,0 (3, 6) и 6,0 (8, 9). Концентрация палладия 0,18 г/л. Кривые 1–3, 8 получены без перемешивания раствора, а 4–7, 9 с перемешиванием. Кривая 7 – частная для палладия в 1 моль/л HNO_3 .

Из рисунка видно, что зависимости плотности тока от потенциала, полученные для азотной кислоты с концентрацией 0,05–3 моль/л (1–3 и 4–6), имеют сходный характер. При достижении потенциала катода (E) около +0,9 В начинаются процессы восстановления азотной кислоты (здесь и далее значения потенциала приводятся относительно нормального водородного электрода). С ростом поляризации кривые переходят на плато, где значение плотности тока (j) определяется скоростью подвода и концентрацией ионов в приэлектродном слое. Перемешивание раствора способствует увеличению плотности тока. Поляризационные кривые, полученные при перемешивании растворов (4–6, 9), мало отличаются во всем интервале кислотности (0,05–6,0 моль/л), а ток возрастает в несколько раз за счет снятия ограничений, вызванных диффузией ионов из раствора к поверхности электрода. Отсутствие восстановления азотной кислоты при концентрации 6 моль/л в условиях перемешивания объясняется переносом продуктов реакции в объем раствора и нарушением, таким образом, автокаталитического процесса.

В азотной кислоте с концентрацией 6 моль/л без перемешивания раствора наблюдается резкое изменение полученных зависимостей (кривая 8). В данном случае катодная поляризационная кривая имеет вид экспоненты, и рост плотности тока определяется реакцией автокаталитического восстановления азотной кислоты до азотистой на поверхности платины. Реакция восстановления описывается следующим уравнением:



На рис. 7 приведена также частная поляризационная кривая для палладия (7), построенная по данным экспериментов, в которых определяли скорость катодного осаждения в зависимости от потенциала электрода. Полученные данные позволили оценить выход по току для палладия, который составляет не менее 50%. Другая часть тока расходуется на побочные восстановительные процессы (восстановление азотной кислоты и образование водорода).

Таким образом, скорость осаждения металлического палладия на катоде в первую очередь определяется потенциалом электрода, условиями, обеспечивающими поступление ионов в прикатодный слой из объема раствора, и скоростью протекания автокаталитического восстановления азотной кислоты, определяемой в первую очередь ее концентрацией.

Опыты по определению значений скорости катодного выделения палладия проводили при значениях потенциала E +0,5 и +0,25 В. Полученные результаты представлены в табл. 9.

Таблица 9. Влияние концентрации азотной кислоты на скорость (V) осаждения палладия и выход по току (η) на платиновом электроде (концентрация палладия 0,18 г/л).

Концентрация азотной кислоты, моль/л	$E = +0,5$ В (без перемешивания)		$E = +0,5$ В (с перемешиванием)		$E = +0,25$ В (с перемешиванием)	
	V , мг/см ² ·час	η , %	V , мг/см ² ·час	η , %	V , мг/см ² ·час	η , %
0,05	0,12	79	1,03	63	1,18	57
1,0	0,15	99	0,86	64	1,07	66
3,0	0,09	70	0,56	84	1,0	63
6,0			0,83	67	0,95	59

Оптимальной концентрацией кислоты, с точки зрения электрохимического выхода, является интервал 0,1–1,0 моль/л. Процесс катодного выделения палладия может быть осуществлен и при более высокой кислотности растворов, но при этом необходимо исключить образование азотистой кислоты. Скорость осаждения палладия мало зависит от концентрации кислоты и достигает 1,2 мг/см²·час в 0,05 моль/л HNO_3 ($E = +0,25$ В).

Для растворов 1 моль/л кислоты были получены зависимости скорости выделения палладия и выхода по току от потенциала. Результаты приведены на рис. 8.

Осаждение палладия начинается при потенциале электрода около +0,8 В.

По мере смещения потенциала в сторону отрицательных значений наблюдается монотонное увеличение скорости выделения палладия, а на кривой выхода металла по току имеется слабый минимум, наличие которого связано с одновременным протеканием конкурирующих процессов восстановления кислоты. Электрохимический выход по току в интервале от +0,5 до +0,25 В составляет примерно 60–70%.

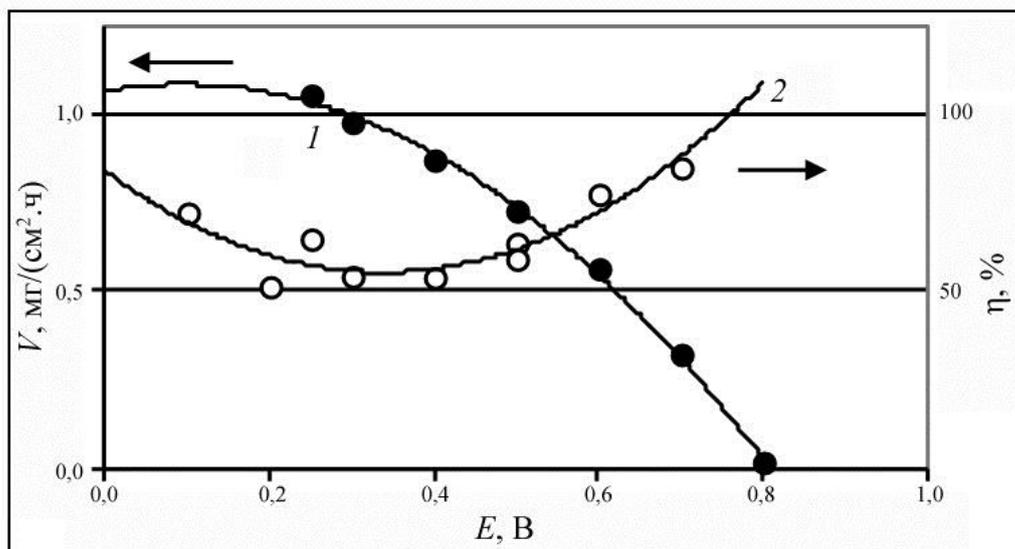


Рис. 8. Влияние потенциала электрода на скорость осаждения палладия (1) и выход по току (2) в 1 моль/л HNO_3 (концентрация палладия 0,18 г/л, раствор перемешивался).

Поляризационные кривые выделения палладия из растворов азотной кислоты в присутствии нитрата натрия практически не отличаются от таковых в растворах азотной кислоты. Не было обнаружено заметных расхождений в значениях скорости осаждения и выхода палладия по току. Уменьшение скорости на 10–15%, вероятно, связано с увеличением вязкости растворов, а не с изменением состава ионов палладия (II).

В растворах уранилнитрата (рис. 9) наряду с реакциями восстановления палладия и кислоты наблюдается переход урана(VI) в уран(IV).

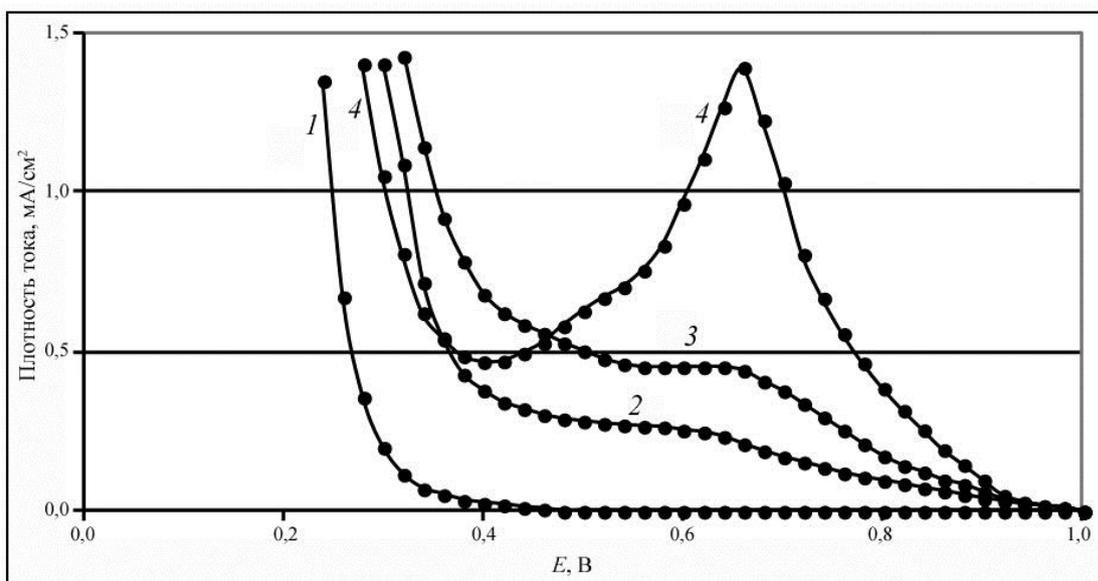


Рис. 9. Катодные поляризационные кривые для растворов урана (300 г/л) в 1 моль/л HNO_3 . Кривая 1 получена с перемешиванием раствора, не содержащего палладий; 2 – для раствора с концентрацией палладия 0,18 г/л; 3 – то же с перемешиванием; 4 – кривая после предварительной поляризации электрода (время 5 мин, $E = +0,3$ В).

В отсутствие палладия (кривая 1, рис. 9) наблюдается резкий рост катодного тока, начиная с потенциала $E = +0,3$ В, что соответствует восстановлению ионов уранила до U(IV). Поэтому при значениях потенциала, меньших $+0,3$ В, восстановление палладия в присутствии урана должно проходить с меньшим выходом по току.

При рассмотрении процессов электрохимического восстановления ионов в системе азотная кислота + палладий(II) + уран(VI) + уран(IV) необходимо учитывать возможность восстановления азотной кислоты до азотистой в присутствии урана (IV). Результаты опытов с предварительной поляризацией рабочего электрода при значении потенциала, соответствующего образованию ионов урана(IV) (рис. 9, кривая 4) подтверждают, что наличие в растворе урана действительно способствует восстановлению азотной кислоты.

В этом случае наблюдается резкое возрастание тока, обусловленное автокаталитическим восстановлением азотной кислоты до азотистой, причиной появления которой является восстановление кислоты ионами четырехвалентного урана. Было замечено, что величина пика плотности тока в области $E = +0,8$ В пропорциональна времени предварительной поляризации электрода (при $E = +0,3$ В) или, что то же самое, количеству образовавшегося четырехвалентного урана. Полученный результат хорошо согласуется с механизмом каталитического влияния ионов переменной валентности.

Таким образом, эффективное извлечение палладия из азотнокислых растворов на катоде возможно при значениях потенциала, исключающих восстановление урана(VI). В противном случае электрохимический выход по току будет сильно занижен вследствие протекания конкурирующих восстановительных процессов.

Полученные результаты были проверены на модельных растворах следующего состава (г/л): U – 1,0; Ce – 10; La – 20; Zr – 2,5; Fe, Cr, Ni – 1,0 и Pd – 0,18. Концентрация кислоты – 5,5 моль/л. Поляризационные кривые (рис. 10) были получены на свежеприготовленном растворе, и после выдержки в течение 40 сут.

В опытах без перемешивания раствора (рис. 10, кривые 1, 3–5) полученные зависимости указывают на протекание автокаталитического восстановления азотной кислоты до азотистой. Причем при повторных опытах на одном и том же растворе в ячейке наблюдался сдвиг поляризационной кривой в сторону положительных потенциалов, что объясняется накоплением азотистой кислоты в рабочем объеме. Палладий в данных условиях не выделялся.

В экспериментах с перемешиванием раствора (кривая 2) наблюдалось появление размытого максимума в области потенциалов от $+0,9$ до $+0,4$ В.

Вероятно, такой ход кривой можно объяснить влиянием присутствующих в растворе катионов уранила и железа, которые катализируют восстановление азотной кислоты.

После предварительной выдержки растворов максимум на поляризационной кривой исчезает (кривая б), но он появляется снова после предварительной поляризации электрода в исследуемом растворе при $E = +0,25$ В (кривая 7). Последующая суточная выдержка опять приводит к изменению зависимостей вследствие разложения азотистой кислоты.

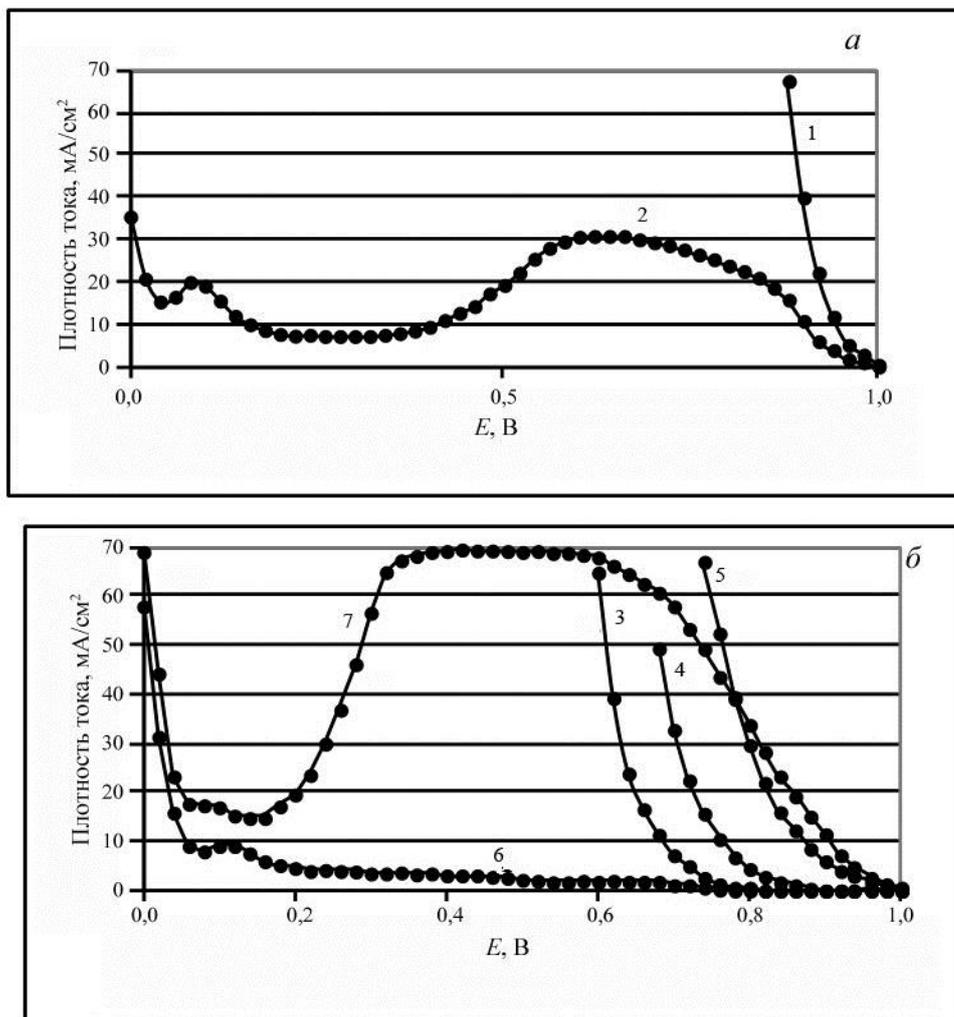


Рис. 10. Катодные поляризационные кривые для модельного раствора, полученные на свежеприготовленном (а) и после выдержки в течение 40 сут (б). 1, 6 – без перемешивания раствора, 2, 7 – то же с перемешиванием. Кривые 3, 4, 5 сняты последовательно на одном и том же растворе. Перед записью кривой 7 проводили электролиз в течение 1 ч при $E = +0,25$ В.

Значения скорости осаждения палладия из модельных растворов и выход по току представлены в табл. 8.

Таблица 8. Скорость осаждения (V) палладия (0,18 г/л) и выход по току (η) для модельных растворов.

Состав раствора			$E = +0,5$ В				$E = +0,25$ В	
			без перемешивания		с перемешиванием		без перемешивания	
HNO_3 , моль/л	NaNO_3 , моль/л	U, г/л	V , мг/(см ² ·час)	η , %	V , мг/(см ² ·час)	η , %	V , мг/(см ² ·час)	η , %
1,0	2,5	–	0,07	76	0,72	70	0,89	67
3,0	2,5	–	0,06	77	0,68	71	0,79	65
1,0	–	300	0,06	67	0,49	75	0,16	20

Для определения степени очистки палладия от продуктов деления и трансурано-вых элементов были проведены опыты на модельных растворах, содержащих α - и β -активные радионуклиды. Удельная активность по γ -активным нуклидам составляла $5,8 \cdot 10^{-3}$ Ки/л и определялась присутствием ^{137}Cs , ^{134}Cs (63,8%) и ^{106}Ru (8,7%). Остальная активность приходилась на долю ^{144}Ce + ^{144}Pr , ^{154}Eu и ^{125}Sb . Суммарная α -активность составила $4 \cdot 10^{-3}$ Ки/л ($^{239,240}\text{Pu}$ – 22% и ^{238}Pu + ^{241}Am – 78%.)

Результаты опытов по определению зависимости степени очистки палладия от рабочего потенциала электрода приведены на рис. 11. Изменение значений коэффициентов очистки, полученных при разных значениях потенциала, вероятно, обусловлено неодинаковыми свойствами осадка палладия на катоде.

В работе [82] было отмечено, что значение потенциала влияет на удельную поверхность катодных покрытий и тем самым на их сорбционные и каталитические свойства. Зависимость удельной поверхности от потенциала имеет минимум при значении $E = 0,02$ В.

Полученные результаты не позволяют связать условия экспериментов со степенью очистки от α - и β -активных радионуклидов. Можно только предположить, что наряду с потенциалом электрода существенное влияние на очистку осажденного палладия будут оказывать состав электролита и материал рабочего электрода.

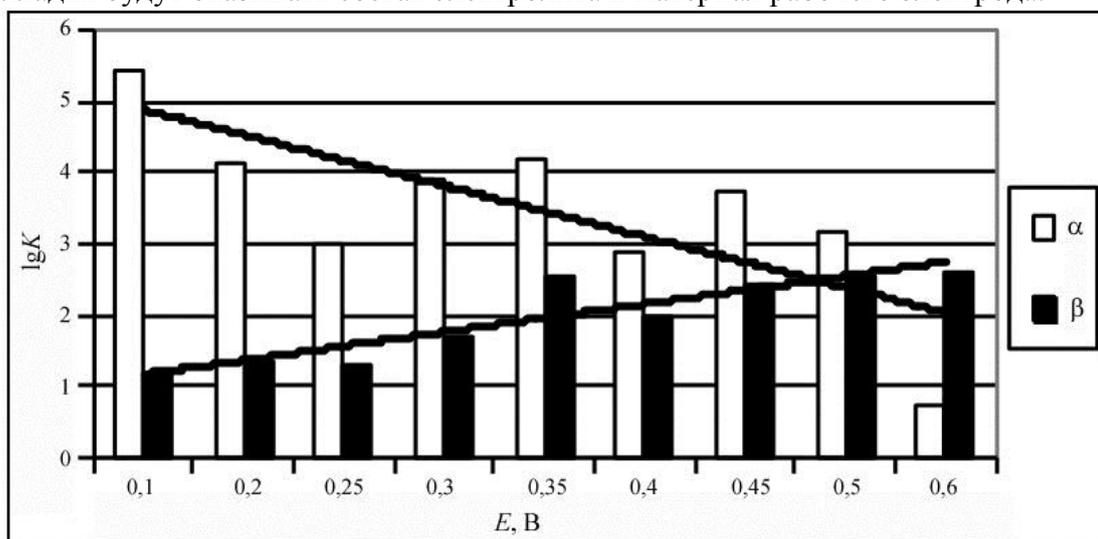


Рис. 11. Зависимость коэффициента очистки (K) палладия по α - и β -активным радионуклидам от потенциала катода для модельного раствора.

На основании полученных данных можно рекомендовать для достижения высокого показателя по очистке как от α -, так и от β -активных примесей интервал потенциала платинового катода (E) в пределах от +0,35 до +0,5 В.

Полученные результаты позволили определить оптимальные составы растворов и значения потенциалов рабочего электрода для выделения палладия с достаточно высоким выходом по току. В интервале значений потенциала от +0,5 до +0,25 В скорость осаждения палладия из раствора азотной кислоты (1 моль/л) составила 0,7–0,9 мг/(см²·час) и выход по току – около 70%.

Для проверки метода на реальных растворах были рекомендованы следующие условия проведения экспериментов:

- следует использовать растворы с концентрацией кислоты 0,5–3 моль/л и минимальным содержанием элементов, способных менять валентность в

процессе электрохимического восстановления палладия, например, U(VI) или Fe(III);

- для достижения эффективной очистки от α - и β -активных радионуклидов потенциал электрода E должен поддерживаться в пределах от +0,5 до +0,35 В;
- опыты необходимо проводить при комнатной температуре растворов.

К сожалению, все перечисленные исследования были выполнены на модельных растворах и нуждались в проверке на реальных высокоактивных растворах, полученных при переработке облученного топлива. В тщательной проверке нуждаются и результаты, полученные для других МПГ, в первую очередь родия, а также технеция.

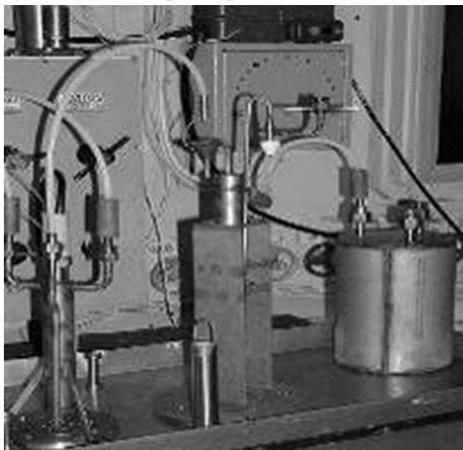
Завершающим этапом исследований явилась проверка технологии выделения палладия из реальных растворов ВАО, полученных при переработке облученного топлива АЭС [83]. Целью работы явилось исследование степени очистки и полноты выделения палладия при использовании электрохимического процесса.

Вследствие трудностей, связанных с выполнением работ в «горячих» камерах с использованием системы электродов и источника питания, было предложено отказаться от общепринятой схемы и использовать для выделения палладия короткозамкнутую электродную пару. Как показали результаты выполненных ранее экспериментов, если в раствор поместить биметаллическую пару, например, алюминий и нержавеющую сталь, палладий может быть выделен в виде металла на катоде.

При этом при контакте с раствором биметаллическая пара приобретает потенциал в интервале от +0,4 до +0,6 В. В качестве элементов биметаллической пары могут быть использованы проволока, пластины, гранулы или другие элементы, обеспечивающие необходимое соотношение площади катода и анода.

Эксперименты проводили в специально разработанной электрохимической ячейке (рис. 12). Рабочий объем ячейки составил 100 см³. Внутри корпуса была помещена специальная вставка, заполненная отрезками стальной и нержавеющей проволоки.

Оборудование было установлено в «горячей» камере в радиохимическом корпусе Радиевого института (г. Гатчина). Заданные параметры дозирования растворов поддерживались с помощью передачи команд управления в контроллеры, ввода в них исходных данных и регистрации результатов компьютером, который являлся пультом оператора.



а



б

Рис. 12. Общий вид электрохимической ячейки (а), и вставка с насадкой из алюминия и нержавеющей стали (б).

В работе был использован раствор после проверки режимов извлечения урана и плутония с использованием экстракционной технологии. Остаточное содержание урана в полученном растворе составило менее 20 мг/л, удельная α -активность – 1,1 Ки/л. Удельная β -активность определялась в основном присутствием радионуклидов цезия (^{137}Cs , ^{134}Cs) и европия (^{152}Eu).

Предварительно были проведены испытания режимов электрохимического процесса извлечения палладия на модельных растворах. После остановки и промывки ячейки водой, выделенный палладий растворяли в азотной кислоте (11,0 моль/л). Выход палладия в конечный продукт составил 70–100%.

Следующие эксперименты были проведены в «горячей» камере. В ходе опыта через ячейку было пропущено 1,8 л реального высокоактивного раствора (табл. 9).

Таблица 9. Условия проведения эксперимента по выделению палладия из реального раствора в электрохимической ячейке (скорость пропускания раствора 250–300 мл/час, концентрация палладия в исходном растворе 115 мг/л, β -активность $3,15 \cdot 10^{10}$ Бк/л).

Объем раствора, л	Концентрация палладия, мг/л	β -активность, Бк/л	Примечания
1,5	41	$2,8 \cdot 10^{10}$	Исходный раствор
1,8	116	$3,1 \cdot 10^{10}$	Исходный раствор
0,2	–	–	Промывка (3,0 моль/л HNO_3)
0,15	48	$1,6 \cdot 10^7$	Десорбат (11,0 моль/л HNO_3)

К сожалению, несмотря на достаточно высокую степень очистки ($0,8 \cdot 10^3$), выход в десорбат палладия составил только 3,5% от суммарного содержания в пропущенном растворе. По нашему мнению, одной из причин, которая привела к отрицательному результату в проведенном эксперименте, является слишком высокая кислотность реального раствора – более 3,5 моль/л.

Для следующего опыта был использован тот же самый раствор, который был предварительно разбавлен 0,05 моль/л HNO_3 и через ячейку было пропущено 3 л раствора (табл. 12).

Таблица 12. Условия проведения эксперимента по выделению палладия из реального раствора в электрохимической ячейке (скорость пропускания раствора 250–300 мл/час, концентрация палладия в исходном растворе – 28,7 мг/л, суммарная β -активность $1,3 \cdot 10^{10}$ Бк/л)

Объем раствора, л	Концентрация палладия, мг/л	β -активность, Бк/л	Примечания
1,0	24,0	$14,61 \cdot 10^9$	Исходный раствор
1,5	27,5	$14,73 \cdot 10^9$	Исходный раствор
2,5	24,5	$16,1 \cdot 10^9$	Исходный раствор
3,0	22,0	$14,4 \cdot 10^9$	Исходный раствор
0,5			Промывка (0,5 моль/л HNO_3)
0,11	92	$55,9 \cdot 10^5$	Десорбат (12,5 моль/л HNO_3)

Степень очистки в этом эксперименте была несколько выше – $1 \cdot 10^4$, а выход палладия в десорбат составил 11,7% от суммарного содержания в пропущенном растворе. Таким образом, следует признать, что данные по электрохимическому выде-

лению палладия, полученные на модельных растворах, не получили подтверждения на реальном растворе.

С целью выяснения причин полученного отрицательного результата были проведены дополнительные эксперименты с целью выяснения причин и выбора оптимальных условий для выделения палладия.

Механизм растворения палладия в азотной кислоте после его осаждения достаточно сложен и во многом определяется концентрацией присутствующей в растворе азотистой кислоты. Вероятно, именно накопление азотистой кислоты при длительном контакте с биметаллической парой приводит к растворению палладия. Высказанные нами предположения полностью подтвердились в проведенной серии экспериментов, в которых были получены данные, характеризующие кинетику осаждения палладия в ячейке при разной кислотности исходного раствора.

Как следует из полученных результатов, при концентрации HNO_3 0,5–1,5 моль/л время контакта от 15 мин до 2 ч вполне приемлемо, но при более высокой кислотности (2–4 моль/л) для полного выделения палладия необходимо обеспечить время контакта в более узком интервале (30–60 мин).

В наших экспериментах время контакта составило 12 и 25 мин, что и явилось причиной неудачи проведенных экспериментов.

Была проведена и ревизия электрохимической ячейки. После ее осмотра оказалось, что внутреннее пространство заполнено осадком белого цвета. Анализ осадка не проводился, но, наиболее вероятно, он состоит из оксида алюминия, образовавшегося в результате коррозии элементов биметаллической пары.

К сожалению, на тот период времени не представилась возможность повторить опыты с реальным раствором.

В дальнейших экспериментах для достижения высокого выхода палладия необходимо будет строго соблюдать следующие условия:

- скорость пропускания раствора через ячейку с биметаллической парой необходимо выбирать в зависимости от концентрации кислоты в каждом конкретном эксперименте.
- после завершения работы во избежание коррозионных процессов и образования осадка в ячейке нельзя допускать ее опорожнения (в случае достаточно большого перерыва в работе следует проводить замену насадки в следующих опытах).

Для извлечения палладия из азотнокислых растворов вполне применимы и методы осаждения труднорастворимых соединений палладия или методы с использованием восстановителей, позволяющих за одну операцию получать палладий в виде металла.

Использование процесса осаждения привлекает к себе внимание простотой аппаратного оформления и, вместе с тем, возможностью получить достаточно высокую очистку за одну операцию. Но, несмотря на кажущуюся простоту, данный метод редко использовался при поиске технологии извлечения палладия из ВАО. По-видимому, данное обстоятельство связано с рядом проблем при промывке осадков и соответственно с невысокими показателями очистки от сопутствующих радионуклидов на этой операции.

В литературе известен ряд реагентов, способных осаждать палладий, и некоторые из них используются в аналитической химии (например, диметилглиоксим).

Процесс осаждения палладия из имитационных растворов в виде гидроксидов рассмотрен в работе [16]. Количественное осаждение палладия и родия из раствора

проходило при pH 4,3. При более высоких значениях pH (выше 8) были отмечены потери благородных металлов с маточным раствором.

Упоминание об использовании роданида аммония и этилксантогената калия ($C_2H_5OCS_2K$) для извлечения палладия можно встретить в работе [17]. К сожалению, никаких деталей проведения операций и достигнутых показателей по степени выделения и очистки в статье не проводится.

В работе японских ученых [84] был исследован метод извлечения МПГ из ВАО, основанный на осаждении комплексных соединений с трихлорстаннатом. Было показано, что рутений, родий и палладий образуют комплексы с анионом $SnCl_3^-$ следующего состава: $[RuCl(SnCl_3)_5]^{4-}$, $[RhCl_3(SnCl_3)_3]^{3-}$ и $[PdCl(SnCl_3)_3]^{2-}$, которые, в свою очередь, осаждаются из раствора при добавлении хлорида цезия или триэтиламмония. Степень извлечения платиновых металлов оказалась близкой к 100%.

Тем не менее, использование хлорсодержащих реагентов и проведение операций осаждения из растворов соляной кислоты едва ли приемлемо с точки зрения выбора подходящих материалов для изготовления необходимого оборудования.

Достаточно экзотичным представляется и использования другого способа извлечения палладия [85, 86] путем окисления ионов палладия до Pd(IV) и осаждения в виде соли Cs_2PdCl_6 .

При выборе технологии выделения платиновых металлов из отработавшего топлива главной проблемой является скорее не полнота выделения какого-либо компонента, а обеспечение требований безопасности и исключения образования дополнительных отходов. Именно поэтому использование любых коррозионно-опасных реагентов представляется совершенно бесперспективным даже при достижении высоких показателей по степени извлечения и очистки.

Осаждение палладия в виде металла является более предпочтительным по сравнению с осаждением в виде труднорастворимых соединений, поскольку образующийся в этом случае объемный осадок плохо фильтруется и частично захватывает маточный раствор. Перечень реагентов, способных восстанавливать палладий до металла в азотнокислых растворах, достаточно большой.

Осаждение с высоким выходом может быть достигнуто при использовании муравьиной или аскорбиновой кислоты [87]. При концентрации кислоты менее 2 моль/л степень осаждения палладия из модельного раствора составила более 99,5%.

Способ получения палладия, родия и рутения из водных растворов от переработки ОЯТ с использованием монооксида углерода описан в патенте [88]. Процесс ведут при значении pH раствора 2–4 в течение 6–100 ч.

Металлический палладий может быть получен и с помощью гидразина. Именно гидразин был использован на операции аффинажа палладия, выделенного из реальных растворов на ПО «Маяк» [27].

В ходе дальнейших работ, проведенных в Радиовом институте, были выполнены исследования осадительных методов выделения палладия с использованием гидразина и монооксида углерода (CO) [89].

Процесс восстановления палладия гидразином формально может быть описан следующей реакцией: $2Pd^{2+} + N_2H_4 = 2Pd + N_2 + 4H^+$.

На самом же деле, как свидетельствуют литературные данные [90–92], механизм этого процесса значительно сложнее.

При комнатной температуре и избытке гидразина восстановление палладия сопровождается выпадением белого осадка гидразината палладия следующего состава: $[Pd(N_2H_4)_2](NO_3)_2 \cdot xH_2O$.

При нагревании и выдерживании раствора гидразинат палладия разлагается с образованием металлического палладия (вопрос об устойчивости палладия к растворению в азотной кислоте в данных условиях более подробно описан в следующем разделе данной статьи).

Параллельно с осаждением гидразината в реальных растворах имеет место радиолитическое окисление гидразина, конечными продуктами которого являются азотистоводородная кислота, азот и нитрат аммония. При отсутствии радиолитического со- поставимые данные по разрушению гидразина и накоплению вторичных продуктов, в том числе азотистоводородной кислоты, наблюдались при повышении температуры раствора [90].

Азотистоводородная кислота легко взаимодействует с палладием с образованием труднорастворимого красно-бурого осадка азид палладия в соответствии с уравнением $2\text{HN}_3 + \text{Pd}^{2+} = \text{Pd}(\text{N}_3)_2 + 2\text{H}^+$

В процессе выдержки раствора азид палладия постепенно разрушается, при этом основная масса палладия восстанавливается до металла. Авторы работы [91] отмечают, что чем выше концентрация азотной кислоты, тем быстрее идет разрушение азид палладия. Однако следует отметить, что даже при достаточно высоком избытке гидразина в азотнокислом растворе палладия количество азотистоводородной кислоты вряд ли окажется в нем значительным, поскольку она легко разрушается азотистой кислотой. Поэтому не следует ожидать в нем большого количества азид палладия. Нами были исследованы различные факторы, влияющие на полноту осаждения палладия из модельных растворов. Результаты опытов по осаждению палладия приведены в табл. 13.

В диапазоне кислотности 0,9–3,0 моль/л при комнатной температуре до 70–90% палладия выпадало в осадок, который оставался устойчивым во времени. Однако повышение температуры раствора до 70 °С и выше приводило к резкому снижению количества осадка. Это могло быть связано с растворимостью гидразината палладия и его разрушением, вызванным разложением гидразина. Высказанное предположение было подтверждено в ряде опытов, выполненных с нагреванием растворов. Таблица 13. Полнота осаждения палладия из азотнокислых растворов гидразином.

Состав исходного раствора			Температура, °С	Количество Pd в осадке, (% к исходному)
C_{HNO_3} , моль/л	$C_{\text{N}_2\text{H}_4}$, моль/л	C_{Pd} , мг/л		
0,9	0,67	95	20	89,7
1,7	0,67	95	20	89,0
2,6	0,67	95	20	81,4
3,8	0,67	95	20	77,1
2,5	1,32	80	20	75,0
2,5	0,98	80	20	70,0
2,5	0,48	80	20	61,2
2,5	0,06	80	20	46,2
3,0	0,60	100	24	78,0
3,0	0,60	100	40	66,0

Основными факторами, влияющими на этот процесс, являются концентрация кислоты, температура раствора и присутствие в нем окисляющих реагентов. При отсутствии в растворе достаточного количества гидразина разрушение гидразината палладия сопровождается образованием металлического палладия.

С учетом полученных результатов было предложено осуществлять осаждение палладия из нагретого раствора с растянутым во времени порционным добавлением гидразина. Тем самым удалось решить поставленную задачу осаждения палладия в виде металла, минуя стадию образования объемного осадка гидразината.

Как показал рентгенофазовый анализ полученных осадков, при осаждении палладия из 3 моль/л HNO_3 гидразином он выделяется в виде металла. Содержание в осадке оксида оказалось ниже чувствительности обнаружения (5%). Рентгенограмма осадка приведена на рис. 13.

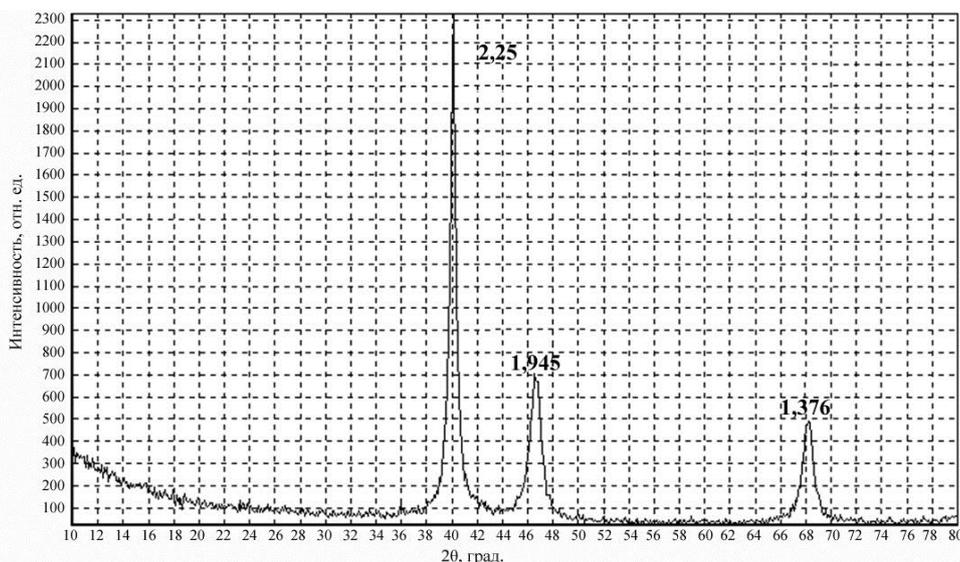
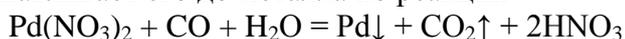


Рис. 13. Рентгенограмма образца палладия, выделенного из азотно-кислого раствора ($C_{\text{HNO}_3} = 3$ моль/л) гидразином. Содержание $\text{PdO} < 5\%$. Указаны межплоскостные расстояния в Å.

Несмотря на достаточно высокую эффективность выделения палладия с использованием гидразина, его практическому использованию препятствует возможное присутствие в растворе избытка гидразина и продуктов его окисления. Поэтому более предпочтительным может оказаться использование газообразных реагентов (водород, монооксид углерода, метан, этилен и др.). Однако при использовании указанных реагентов (например, CO) провести осаждение палладия из азотнокислых растворов удастся только в тех случаях, когда концентрация азотной кислоты не превышает 0,1 моль/л [88].

Дальнейшие эксперименты проводились с использованием монооксида углерода (CO). При низкой кислотности раствора CO реагирует с катионами палладия и восстанавливает его до металла по реакции



Однако из более концентрированных растворов азотной кислоты (2–4 моль/л) осаждение палладия монооксидом углерода уже не происходит, что обусловлено окислением палладия азотной кислотой.

Механизм растворения палладия в азотной кислоте достаточно сложен. И здесь необходимо отметить важную роль азотистой кислоты, присутствующей в растворах в равновесии с азотной кислотой.

Поэтому целью дальнейших экспериментов был поиск реагентов, так или иначе влияющих на равновесную концентрацию HNO_2 в азотной кислоте и способных сместить баланс между осаждением металлического палладия и его окислением.

И действительно, в ходе проведенных исследований удалось найти ряд таких реагентов, предварительное введение которых в раствор позволило провести достаточно полное осаждение палладия монооксидом углерода при высокой кислотности раствора. Такими реагентами являются пероксид водорода, перманганат калия, гидразин и др.

По нашему мнению, при введении в раствор указанных реагентов происходит разрушение азотистой кислоты, что, в свою очередь, затрудняет растворение образующегося металлического палладия.

Опытным путем было обнаружено, что наиболее эффективными реагентами, обеспечивающими полное осаждение палладия, оказались пероксид водорода и сульфаминовая кислота (рис. 14).

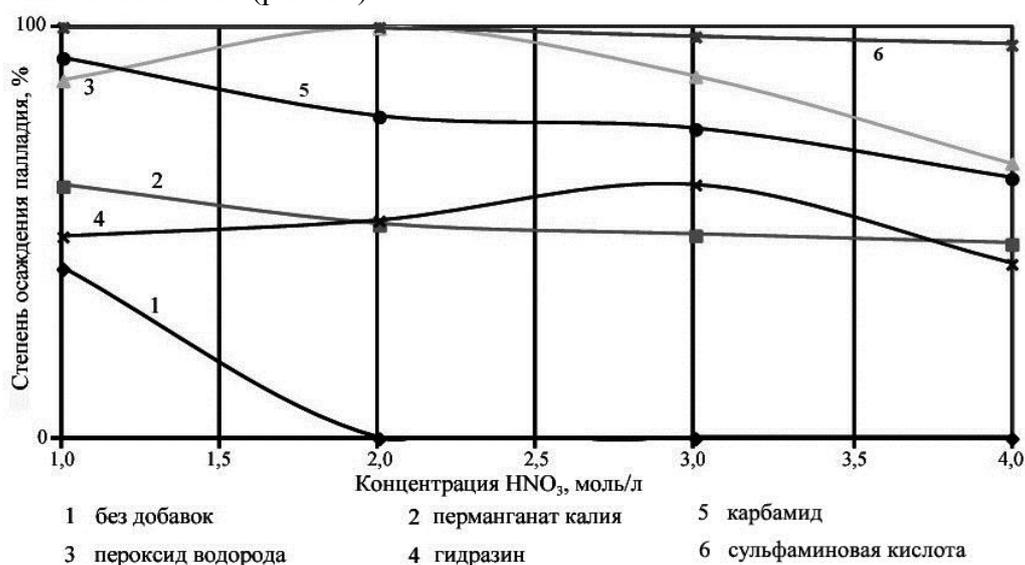


Рис. 14. Зависимость степени осаждения палладия монооксидом углерода от концентрации азотной кислоты и введенных добавок.

Как показали полученные данные, при осаждении палладия из раствора 1 моль/л HNO₃ образуется в основном металлический палладий. При осаждении палладия из раствора 4 моль/л HNO₃ в осадке появляется заметное количество оксида палладия (рис. 15).

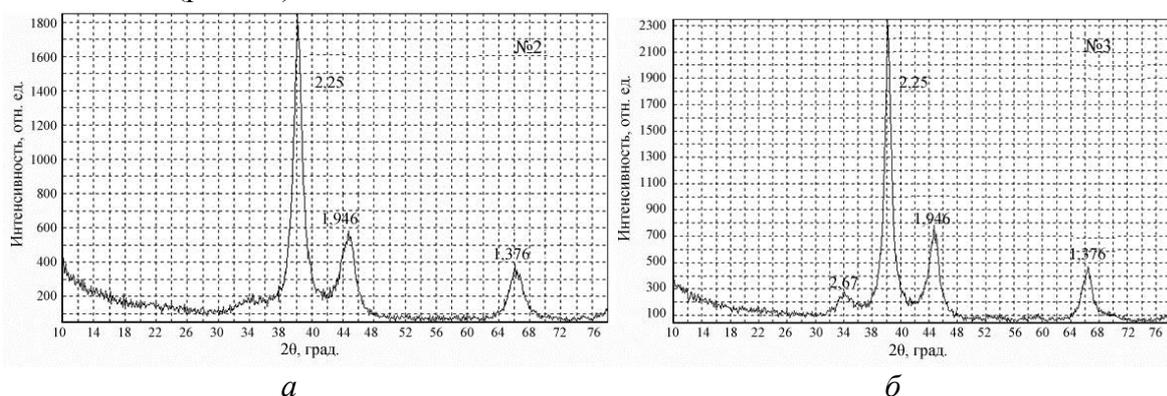


Рис. 15. Состав осадка, полученного в процессе осаждения палладия монооксидом углерода из азотнокислых растворов. *а* – 1 моль/л HNO₃ с добавкой сульфаминовой кислоты. Твердая фаза – Pd, следы PdO, размер частиц – 80 Å. *б* – 4 моль/л HNO₃ с добавкой пероксида водорода. Твердая фаза – Pd (92 мас%), PdO (8 мас%), размер частиц – 50 Å.

Вполне очевидно, что наряду с задачей выделения палладия в виде металлического порошка на операции осаждения необходимо обеспечить и достаточно высокую степень очистки от сопутствующих продуктов деления и ТПЭ.

Для оценки эффективности очистки палладия на стадии его осаждения с использованием монооксида углерода и гидразина были проведены исследования с использованием азотнокислых растворов, по составу имитирующих рафинат 1-го экстракционного цикла переработки ОЯТ. И в проведенных экспериментах не было отмечено избирательности в отношении отдельных химических элементов (рис. 16).

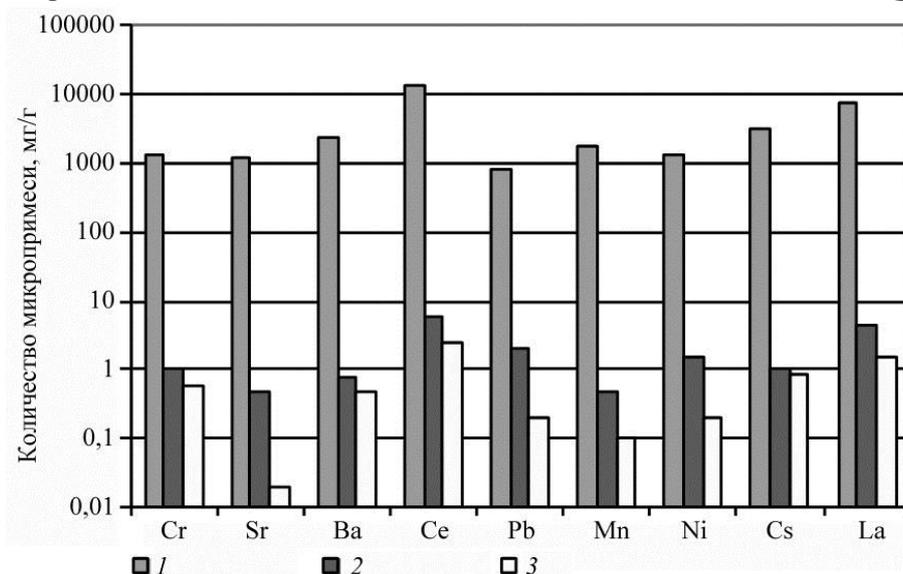


Рис. 16. Распределение макропримесей между раствором и палладием в процессе его осаждения с помощью гидразина и СО с добавкой H_2O_2 . 1 – исходный раствор; 2 – продукт, осажденный гидразином; 3 – продукт, осажденный СО.

Для проведения опытов по определению степени очистки осажденного палладия от продуктов деления и америция был использован идентичный по макросоставу азотнокислый раствор. Полученные коэффициенты очистки приведены на рис. 17.

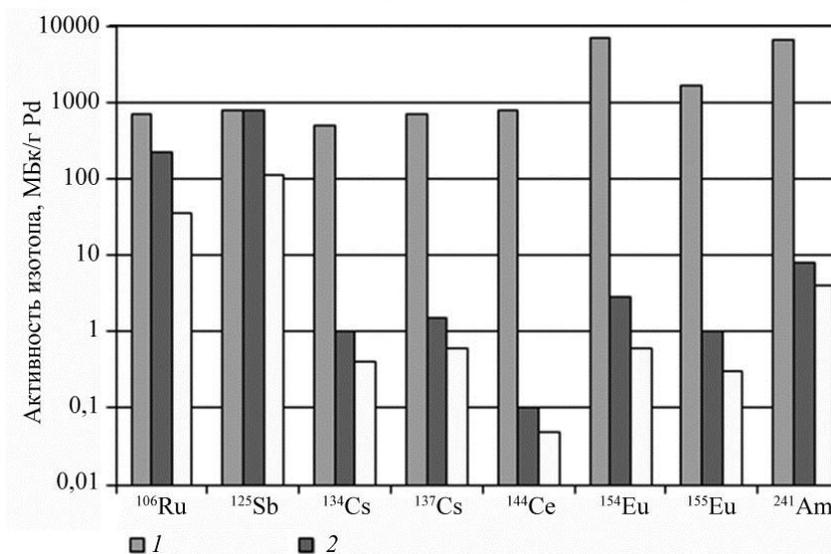


Рис. 17. Распределение радионуклидов между раствором и палладием в процессе его осаждения с помощью гидразина и СО с добавкой H_2O_2 . 1 – исходный раствор; 2 – продукт, осажденный гидразином.

Как видно рис. 17, коэффициенты очистки палладия от таких радионуклидов, как ^{137}Cs , ^{144}Ce , ^{154}Eu и ^{241}Am , составили свыше $1 \cdot 10^3$. Вместе с тем коэффициент очистки от ^{106}Ru и ^{125}Sb оказался не более 10.

Что можно сказать о результатах сравнения двух методов осаждения палладия с использованием хорошо известного ранее реагента – гидразина, и предложенного в ходе работы газообразного реагента – монооксида углерода?

Гидразин позволяет извлекать палладий из азотнокислых растворов с концентрацией азотной кислоты не выше 2–3 моль/л и при этом получать высокие коэффициенты очистки от большинства макропримесей и радионуклидов. Палладий при этом выделяется в виде металла.

Однако следует отметить и имеющиеся у гидразина недостатки, которые ограничивают область его применения. В случае практического использования данного процесса в технологии переработки ВАО крайне нежелательно присутствие в перерабатываемом растворе даже небольших количеств гидразина, а также продуктов его окисления. Известно, что одним из продуктов окисления гидразина является азотистоводородная кислота, которая достаточно хорошо экстрагируется трибутилфосфатом и может влиять на валентные состояния плутония и нептуния.

Монооксид углерода с добавками некоторых реагентов (пероксид водорода, сульфаминовая кислота и др.) хорошо извлекает палладий из азотнокислых растворов с концентрацией азотной кислоты до 4 моль/л. При этом он обладает рядом преимуществ по сравнению с гидразином. Его применение не вносит в перерабатываемые растворы примесей, мешающих их дальнейшей переработке. Именно поэтому монооксид углерода был использован в работе по выделению палладия из реальных растворов на стадии аффинажа конечного продукта [83].

Осаждение палладия проводили из десорбата после сорбционного выделения палладия. Раствор имел состав: 690 мг/л Pd, 3 моль/л HNO_3 , 0,1 моль/л ДТПА.

Таблица 14. Распределение радионуклидов между раствором и осадком Pd в процессе его осаждения монооксидом углерода.

Величина	^{241}Am	^{106}Ru	^{125}Sb	^{155}Eu	^{154}Eu	$^{134,137}\text{Cs}$	^{144}Ce
Активность реэкстракта Pd после сорбции, Бк/мг Pd	$1,9 \cdot 10^5$	$4,19 \cdot 10^5$	$1,29 \cdot 10^4$	$6,3 \cdot 10^5$	$1,26 \cdot 10^5$	$1,82 \cdot 10^4$	$4,5 \cdot 10^4$
Активность, Бк/мг Pd после осаждения Pd	$0,3 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^4$	$0,7 \cdot 10^2$	$<1,5 \cdot 10^1$	$0,2 \cdot 10^2$	$0,33 \cdot 10^2$	$0,2 \cdot 10^2$
Коэффициенты очистки после осаждения Pd	$6,0 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^1$	$1,8 \cdot 10^2$	$>4,0 \cdot 10^4$	$6,0 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^2$	$2,0 \cdot 10^3$
Коэффициенты очистки после сорбции и осаждения Pd	$2,9 \cdot 10^6$	$9,8 \cdot 10^2$	$1,9 \cdot 10^5$	$>2,3 \cdot 10^6$	$5,8 \cdot 10^6$	$4,0 \cdot 10^4$	$4,2 \cdot 10^5$

Как видно из представленных данных, осаждение палладия монооксидом углерода позволило получить дополнительную очистку от большинства радионуклидов. После проведения дополнительной очистки с использованием осадительной технологии был получен препарат палладиевой черни, активность которого не превышала 0,8 мКи/г палладия, и суммарный коэффициент очистки составил $1,9 \cdot 10^4$.

На способ выделения палладия с использованием бессолевого реагента – монооксида углерода был получен патент [93].

По нашему мнению, предложенный способ может найти применение не только в радиохимии, но и при выделении палладия из нерадиоактивных отходов (отработанные катализаторы, электротехника и др.).

В заключение данного раздела в качестве исторической справки следует остановиться на работах, выполненных достаточно давно и касающихся методов извлечения палладия с использованием высокотемпературных процессов [94–98].

Одна из целей проводимых исследований была связана с задачей извлечения платиноидов перед операцией остекловывания ВАО.

По замыслу авторов, чтобы избежать включения платиновых металлов в стекло и таким образом исключить их отрицательное воздействие, необходимо отделить фазу собственно стекломассы с включенными продуктами деления от фазы, включающей МПГ в виде металлов. В процессе плавки при температуре 1100 °С добавляются оксиды некоторых металлов (висмут, свинец), оксид бора и восстановительные агенты (графит, уголь, сахар, кремний и др.).

Как было показано в работе [94], Sb_2O_3 , Bi_2O_3 and PbO восстанавливаются до металлов и этот расплав содержит от 30 до 100% палладия, родия и 20–100% рутения. По мнению авторов работы [95], наиболее хорошие результаты достигаются при внесении добавок оксида свинца.

Более простым вариантом данной технологии считается использование в качестве добавок при варке стекла не оксидов, а металлов (свинец), что позволяет отказать от использования специфичных восстановителей.

Авторы работы [96] предлагают использовать смесь оксида свинца, графита и карбоната натрия для извлечения платиноидов при температуре 1050 °С. В результате проведения пирохимического процесса в фазу жидкого свинца извлекается более 94% Pd, 88% Tc и 48% Rh.

Палладий и родий способны экстрагироваться расплавами металлов из расплава смеси солей – $LiCl-KCl$ (50 : 50 мол %). И палладий, и родий извлекаются полностью в жидкий цинк (800 °С), в кадмий (500 и 650 °С), в свинец (600 °С) и висмут (800 °С) [97].

Используя жидкий металлический магний при температуре 950°С, можно извлекать Ru, Rh, Pd. После этого проводят извлечение рутения, используя эвтектику уран–хром [98].

Остается только отметить, что использование высоких температур и ограничения при выборе материалов оборудования создают гораздо больше проблем по сравнению с теми преимуществами пирохимических процессов извлечения платиноидов, на которые ссылаются авторы.

Экономика и области возможного использования палладия

Как уже было отмечено выше, разработка даже самых эффективных технологий по выделению палладия никоим образом не может привести к их промышленному внедрению, если на палладий не будет устойчивого спроса со стороны потребителей.

Перспективы промышленного выделения «реакторного» палладия, как и других платиноидов (и в первую очередь родия), будут определяться только потребностями техники и возможностью его появления на рынке по более низким ценам по сравнению с его стоимостью из рудных источников.

Если говорить о природном палладии, то основными регионами добычи палладия были и остаются Южная Африка и Россия. Залежи ЮАР составляют 95% всех

мировых запасов металлов платиновой группы, а на долю России приходится всего лишь 1,7%. Вполне закономерен вывод, что в ближайшие столетия добыча МПГ в ЮАР останется рентабельной.

В России и США объемы запасов МПГ примерно одинаковые, но темпы добычи ощутимо отличаются – американцы извлекают свои драгметаллы в шесть раз медленнее.

Только в ЮАР ведется разработка собственно платино–палладиевых руд. В остальных странах палладий является сопутствующим, как, например, в России при добыче медно–никелевых руд.

Поэтому структура мощностей по добыче металлов платиновой группы в ЮАР и России коренным образом различается. В рудах ЮАР преобладает платина, объем производства которой примерно в 2 раза больше, чем палладия. В России же запасы палладия в рудах более чем в 3 раза превышают запасы платины. Поэтому при существенно меньших, чем в ЮАР, объемах добычи платины Россия добывает сопоставимые с ЮАР количества палладия. Это обстоятельство и дает возможность России активно влиять на конъюнктуру мирового рынка палладия.

Основное количество платины на мировом рынке поступало (и поступает в настоящее время) из Южной Африки (около 85%), и только около 10% экспортировалось из бывшего СССР. В то же время ситуация с палладием совершенно противоположная. Уже в 1970-х гг. СССР был основным поставщиком палладия на мировом рынке.

В 1960-х гг. палладий стоил в пять раз дешевле платины (примерно 5,1 и 26,7 долларов за грамм соответственно). Именно это обстоятельство сделало палладий самым перспективным из платиновых металлов и открыло ему широкую дорогу в технику и в первую очередь в автомобильную промышленность.

По мере роста объемов производства катализаторов и увеличения потребления в электротехнической промышленности происходило и увеличение стоимости палладия. Так, например, цены на палладий с 1978 по 1986 г. выросли почти в три раза [99]. В последующие годы продолжался рост производства палладия, и в 1996–1998 гг. общие поставки уже оценивались в 240 тонн ежегодно, в том числе из ЮАР 52–57 т.

За тот же период времени цены на металлы платиновой группы – Pt, Pd, и Rh – составили соответственно 12, 9,1 и 19,6 долларов за грамм (до начала 1990-х гг. СССР продавал палладий в очень умеренных количествах, и были накоплены значительные запасы этого металла). Вплоть до 1996 г. спрос на платиноиды в мире с избытком удовлетворялся поставками из складских запасов ЮАР и СССР.

Потребление палладия неуклонно росло и в 1998 г. достигло рекордного уровня 254,7 т, а цена на него поднялась до 9,13 долларов за грамм [100, 101]. Из России на Запад в 1998 г. было вывезено 180 т палладия, а потребности в палладии для изготовления катализаторов для автомобилей достигли 139 т. Подробные данные о производстве, потреблении и использовании металлов платиновой группы в 1990-х гг. приведены в статье [102].

Максимальная цена на палладий была зафиксирована в конце 2000–начале 2001 г. и составила 31–33 доллара за грамм. Но ажиотажный взлет цен на рубеже веков (рис. 18), вызванный сильным спросом на фоне перебоев российских поставок, сменился столь же резким их откатом.

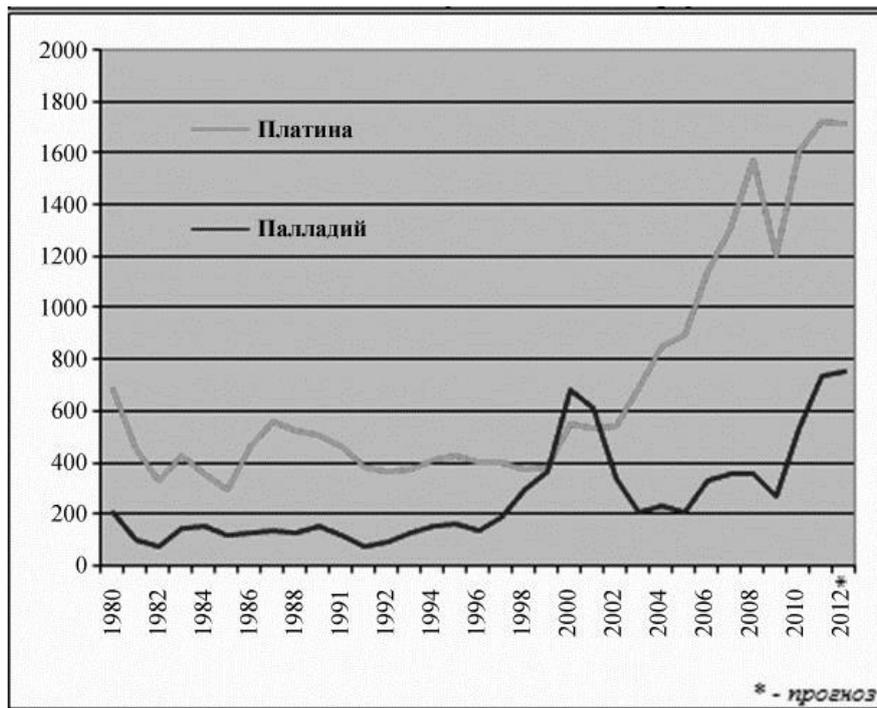


Рис. 18. Динамика изменения цен на платину и палладий за последние десятилетия (\$/тр. унцию).

Чем же был вызван столь сильный интерес к палладию в последние десятилетия?

Если до 1970–1980-х гг. основными потребителями палладия были электротехническая промышленность и медицина (75%), то на сегодняшний день основная масса потребляемого в мире палладия расходуется на катализаторы в химической промышленности и для дожигания выхлопных газов в автомобилях (рис. 19).

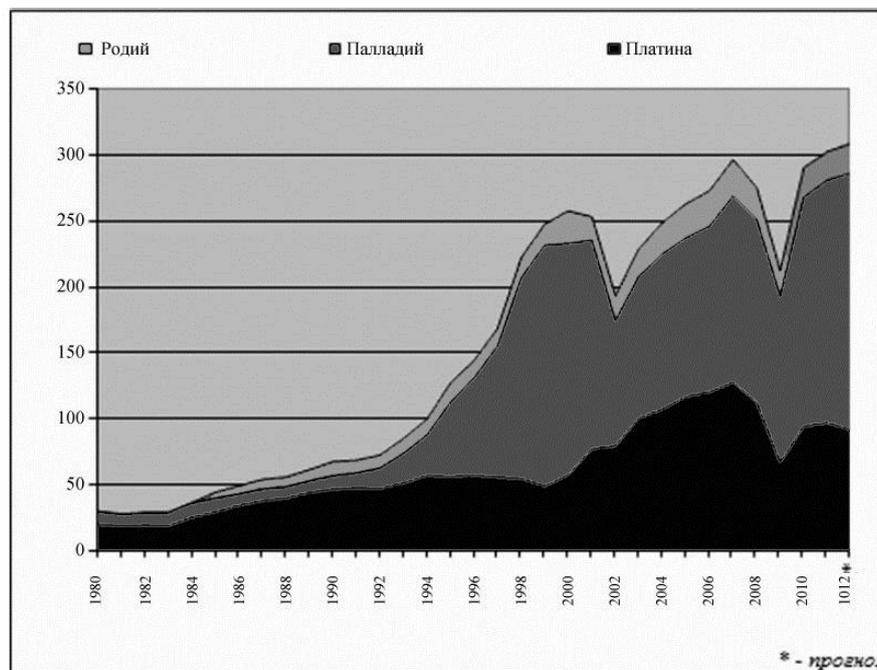


Рис. 19. Потребление палладия и других МПГ в производстве автомобильных катализаторов–нейтрализаторов выхлопных газов.

Интересно отметить, что среднее содержание палладия в катализаторах выхлопных систем зарубежных автомобилей в последние годы сократилось почти вдвое – с 3,5–3,8 до 2,1–2,2 г, а количество платины, наоборот, заметно выросло, превысив 2 г (рис. 20).

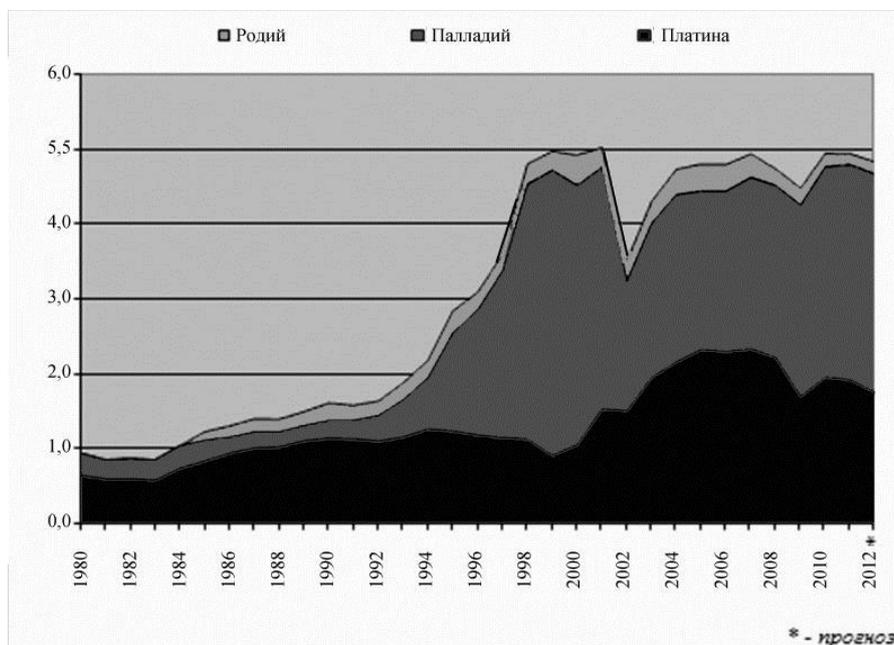


Рис. 20. Среднее содержание палладия в катализаторах выхлопных систем автомобилей.

Объемы потребления палладия в электронике меньше по сравнению с производством катализаторов и соответственно возврат электронного (и ювелирного) лома в производство достаточно мал и нестабилен. Поэтому единственным динамично развивающимся и крупным источником поставок на рынок палладия становится сектор переработки именно лома катализаторов, в том числе автомобильных.

Помимо использования в производстве катализаторов, другие области возможного применения палладия занимают гораздо меньший сегмент рынка.

В последние годы интенсивно исследуются различные характеристики соединений палладия, позволяющие надеяться на существенное расширение возможных областей использования этого элемента.

Соединения палладия и родия имеют перспективы использования в процессах органического синтеза [103]. Катализаторы Pd/SiO₂ могут применяться для синтеза метанола из окиси углерода [104].

Исследуются возможности использования палладиевых катализаторов для удаления из воды токсичных органических соединений за счет их глубокого и полного окисления [105]. Отмечено, что такие катализаторы эффективны для удаления соединений, содержащих связи фосфор–углерод и сера–углерод.

Сравнительно новой сферой использования палладия можно считать его применение в газовых сенсорах – устройствах для контроля загрязнения окружающей среды и контроля состава газов в ряде технологических процессов [106–108].

Применение палладия в солнечных батареях существенно повышает их эффективность [109] за счет улучшения проводимости контактов металл–полупроводник в системе Si/Ti/Pd/Ag/SnO₂.

Были разработаны материалы на основе палладия, обладающие термоэлектрическими свойствами. Для оптимизации термоэлектрических свойств использовали соединения формулы $R_x\text{Ce}_{1-x}\text{Pd}_3$, где $R = \text{Y}, \text{La}_{0,5}\text{Y}_{0,5}$ и Nd . Термоэлектрическими свойствами обладают также такие сплавы палладия, как Pd-Rh и Pd-Ag . Высокой термоэлектрической способностью в температурном интервале 100–300 К обладает соединение CePd_3 [110, 111].

Соединения палладия перспективны для использования в приборах для измерения сверхнизких температур [112]. Здесь применяются соединения PdMn и PdFe .

Палладий и его сплавы используются для создания высокопроводящих контактов в интегральных схемах и различных соединениях, что существенно снижает потери в таких контактах [113]. Такие контакты создаются на основе сплавов палладия с никелем и золотом. Они надежно работают при температурах 25–85 °С и относительной влажности до 95%. В работе [114] отмечено, что контакты из палладия, осажденного на поверхности ZnTe , значительно превосходят аналогичные контакты из золота или платины.

Одной из развивающихся сфер применения палладия является его использование в водородной энергетике и для разделения изотопов водорода. Материалы на основе палладия используют для очистки, хранения и транспортировки водорода [115]. Для изготовления мембран для очистки водорода рекомендуют сплавы Pd-Ag-Au-Pt-Ru-Al , Pd-Ag-In-Y , Pd-Ag-Y-Yb , Pd-Au-Fe . Возможности использования сплавов металлов платиновой группы для аккумуляирования и очистки водорода и обзор технологий, использующих систему металл–водород, приведены в работе [116].

Что касается использования собственно «реакторного» палладия, то вполне очевидно, что наиболее перспективной областью является его применение в процессах и аппаратах, применяемых в атомной энергетике.

Одним из таких применений является обращение с водородом и защита от избыточного давления в корпусах реакторов с кипящей водой [117]. Для удаления водорода из атмосферы корпуса реактора была исследована возможность использования тантала с покрытием из палладия. Данный проект кажется многообещающим, хотя здесь необходимы дополнительные экспериментальные исследования.

Использование уникальных свойств палладия по отношению к водороду может найти применение и в процессе «сухого» хранения облученного ядерного топлива.

Одной из проблем при «сухом» хранении топлива является возможная утечка радиоактивных газов, прежде всего трития в молекулярной (НТ) и окисленной (НТО) формах, и радиолиз паров воды, присутствующих в контейнере.

Для поглощения во внутренней полости контейнера водяных паров используют специальный геттер, однако он не поглощает водород и молекулярный тритий, поэтому не может полностью решить задачу повышения безопасности «сухого» хранения ОЯТ.

В то же время водород и тритий легко окисляются даже при нормальных условиях оксидом палладия (PdO). При этом оксид палладия восстанавливается до металла, который в свою очередь является катализатором окисления водорода кислородом. Образовавшаяся вода (включая НТО) будет поглощаться геттером, что приведет к снижению давления внутри контейнера. При отсутствии в полости контейнера кислорода будет происходить поглощение водорода с образованием гидрида палладия. В инертной среде 1 кг оксида палладия способен окислить 180 л водорода и затем, после восстановления оксида до металла, поглотить еще 250 л водорода.

Таким образом, представляет интерес использовать «реакторный» палладий для удаления водорода и трития из внутренней полости контейнера в процессе «сухого» хранения топлива.

По нашему мнению, заслуживает внимания идея использования «реакторного» палладия и в технологии переработки ОЯТ на стадии волоксидации топлива.

В процессе окисления отработавшего топлива в атмосфере кислорода в газовую фазу переходит более 99% трития, который может быть выделен в отдельный продукт в виде гидрида палладия.

Для захоронения высокоактивных отходов в геологических формациях предлагалось использовать титан-палладиевые контейнеры [118], (контейнеры из чистого титана могут охрупчиваться под влиянием водорода). В работе [119] оценена коррозионная устойчивость металлических контейнеров для захоронения долгоживущих радионуклидов и отработавшего топлива. Показано, что наивысшей сопротивляемостью коррозии обладают Hastelloy C4 и Ti99,8-Pd.

И все-таки, по нашему мнению, первым шагом на пути промышленного применения «реакторного» палладия может стать его использование в технологии переработки радиоактивных отходов (иммобилизация иода-129, ТПЭ, обращение с тритием и изготовление защитных контейнеров).

Наверное, совсем фантастичной и неприемлемой на сегодняшний день может показаться идея применения «реакторного» палладия для защиты денежных купюр и ценных бумаг. Но кто знает, может быть по мере совершенствования техники детектирования низких и безопасных для окружающих уровней активности (палладий-107) когда-то и появится металлизированная полоса «реакторного» палладия на денежных знаках и на других документах, которые нельзя будет подделать даже с использованием самого совершенного полиграфического оборудования?

Список литературы

1. Похитонов Ю. А., Романовский В. Н. Палладий в отработавшем топливе АЭС. Есть ли перспективы выделения и использования? // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 1. С. 3–14.
2. Колобашкин В. М., Рубцов П. М., Алексанкин В. Г. и др. Бета-излучение продуктов деления. М.: Атомиздат, 1976.
3. Penneman R.A., Haire R.G., Lloyd M.N. Actinide Separation / Eds J. D. Navratil, W. W. Shultz // ASC Symp. Ser, 1980, 117, 571.
4. Kleykamp H., Paschoal J. O., Pejsa R., Thümmel F. Composition and Structure of Fission Product Precipitates in Irradiated Oxide Fuels: Correlation with Phase Studies in the Mo–Ru–Rh–Pd and BaO–UO₂–ZrO₂–MoO₂ Systems // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 130. P. 426–433.
5. Kleykamp H. The Chemical State of the Fission Products in Oxide Fuels // J. Nucl. Mater. 1985. Vol. 131, P. 221–246.
6. Kleykamp H. The Composition of Residues from the Dissolution of Irradiated LWR Fuels in Nitric Acid // RECORD-87. Proc. Conf. Paris, 23–27 August, 1987. Vol. 2 P. 583–586.
7. Muromura T., Adachi T., Takeishi H. et al. Metallic Phases Precipitated in UO₂ Fuel I. Phases in Simulated Fuel // J. Nucl. Mater. Vol. 151, P. 327–333 (1988).
8. Adachi T., Ohnuki M., Yoshida N. et al. Dissolution Study of Spent PWR Fuel: Dissolution Behavior and Chemical Properties of Insoluble Residues // J. Nucl. Mater. 1990. Vol. 174, P. 60–71.

9. Бураков Б. Е., Похитонов Ю. А., Рязанцев В. И. и др. Определение массы и состава осадков, образующихся при растворении облученного оксидного топлива реактора ВВЭР // Радиохимия. 2010. Т. 52, № 3. С. 342–345.
10. Pokhitonov Yu., Aleksandruk V., Bibichev B. et al. The Composition of Insoluble Residues Resulted from Spent Fuel Dissolution // Int. Conf. "Waste Management 2002". Tucson, USA, February 24–27. 2002.
11. Pokhitonov Yu, Romanovski V., Rance P. Distribution of Palladium During Spent Fuel Reprocessing // The 9th Int. Conf. on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management (ICEM'03). Oxford, UK, September 2003.
12. Луничкина К. П., Ренард Э. В., Шевченко В. Б. Экстракция палладия три-н-бутилфосфатом из нитратных и перхлоритных растворов // ЖНХ. 1974, Т. 19 № 1. С. 205–209.
13. Николотова З. И., Карташова Н. А. Экстракция нейтральными органическими соединениями. М.: Атомиздат, 1976. С. 361.
14. Зайцев Б. Н., Инькова Е. Н. Распределение палладия в системе $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 - \text{NaNO}_3 - \text{HNO}_3 - \text{ТБФ} - \text{декан}$ // Радиохимия, 1981, Т. 23. № 6. С. 817–820.
15. Загорец П. А., Смелов В. С., Очкин А. В. и др. Влияние облучения на экстракцию палладия трибутилфосфатом из азотнокислых растворов // Радиохимия, 1982. Т. 24, № 1. С. 43–48.
16. Шмидт В. С., Шорохов Н. А. Химия палладия в экстракционных процессах регенерации отработавшего топлива АЭС // Атом. энергия, 1988, Т. 64, № 2. С. 103–110.
17. Арсеенков Л. В., Захаркин Б. С., Луничкина К. П. Продукты деления – палладий и родий: состояние в растворах, поведение при регенерации топлива АЭС, поиск путей селективного выделения // Атом. энергия, 1992. Т. 72, № 5. С. 462–473.
18. Gue G. P., Philippe M., Masson M. // Proc. ISEC'90. Elsevier, Science Publishers, 1992. Part A, P. 579–584.
19. Schmidt M. Studies on the Primary and Secondary Residues from the Dissolution: Thesis Technical Univ. of Munich, 1986.
20. Pentinghaus H. J. Behavior of Platinum Metal Elements During the Vitrification of HLLW by Means of the LFCM-technology // Proc. Topical Meet. on Nuclear and Hazardous Waste Management (SPECTRUM'94), Atlanta, Georgia, USA, August 14–18, 1994. Vol. 3, P. 2237–2243.
21. Glueckauf E. Long-Term Aspect of Fission Products Disposal // Proc. In. Con. Peaceful Uses of Atomic Enegy. August 8–20, 1955, Geneva,. New York: United Nations, 1956. Vol. 9. P. 3–9.
22. Rohrmann C. Large-Scale Exploitation of Fission Product Rhodium and Palladium // Isot. Radiat. Technol. 1963. Vol. 6. N 4. P. 352–358.
23. Rohrmann C. A. Values in Spent Fuel from Power Reactors. Isot. Radiat. Technol. 1968. Vol. 6. N 1. P. 19–41.
24. Panesko J. V. US Patent 3694370. Process for Palladium Recovery.
25. Moor R. H. US Patent 3848048. Recovery of Fission-Produced Technetium, Palladium, Rhodium and Ruthenium.
26. Moor R. H. French Patent 2236786. Recovery of Fission-Produced Technetium, Palladium, Rhodium and Ruthenium.
27. Зайцев Б. Н., Королев В. А., Попик В. П. и др. Некоторые характеристики «реакторного» палладия // Радиохимия. 1988. Т. 30, № 3. С. 411–412.

28. Галкин Б. Я., Лукичева Т. М., Похитонов Ю. А. и др. Исследование адсорбции палладия из азотнокислых растворов // Исследования по химии, технологии и применению радиоактивных веществ: Межвуз. сб. науч. тр. ЛТИ им. Ленсовета, 1979. С. 79–84.
29. Pfrepper G., Suß M. Verfahren zur selektiven Abtrennung von Palladium. Patent DDR 141267. 23.04.1980.
30. Колужный А. В., Колесова С. А. и др. Ферроцианидный электронообменник для сорбции палладия // Химия и технология неорганических сорбентов. Пермь, 1980. С. 108–111.
31. Grote M., Keettrup A. Formazane als funktionelle Gruppen chelatbilden der Ionenaustauscher. II. Zur Trennung und Anreicherung von Palladium // Fresenius' Z. Anal. Chem., 1980. Bd. 300, Hf. 4. S. 280–285.
32. Юффа А. Л., Щипанов В. П., Афиногенова Л. Л. Способ получения сорбента для селективного извлечения палладия из растворов. А.с. СССР № 1174073. Б.И. 1985. № 31.
33. Pfrepper R., Pfrepper G., Suß M. Untersuchungen zur Abtrennung von Palladium und Cesium aus saurem Losungen und Abfallösungen der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoff durch Metallferro- und Metallferricyanide // ZFI-Mitt, 1986, N 116. P. 46–47.
34. Милютин В.В., Пескишев С.Б., Гелис В.М. Исследование сорбции ионов палладия, рутения и родия из азотнокислых растворов на сорбентах различных классов // Радиохимия. 1994. Т. 36. № 1. С. 25–28.
35. Moon J.K., Han Y.J., Lee E.H. et al. Recovery of Noble Metals and Technetium from Nuclear Waste // Int. Conf. "Waste Management 2006", Tucson, USA, February 26–March 2. 2006.
36. Пфреппер Г., Либманн Р. Исследования по выделению палладия при помощи ионного обмена // Матер. V симп. стран СЭВ. Марианские Лазне, ЧССР, 7–10 апреля 1981 г. С. 192–202.
37. Пфреппер Г., Либманн Р. Возможности выделения палладия и технеция из азотнокислых хвостовых растворов переработки ядерного топлива с помощью органических ионообменников // Матер. VI симп. стран СЭВ. Пиештяны, ЧССР, 22–25 апреля 1985 г. Т. 3. С. 248–256.
38. Королев В. А., Похитонов Ю. А., Гелис В. М. Выделение Pd из облученного топлива. Сообщение 3. Сорбционное извлечение Pd из азотнокислых растворов на анионообменных смолах // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 4. С. 339–342.
39. Давыдов В. А., Киршин М. Ю., Королев В. А. и др. Выделение Pd из облученного топлива. Сообщение 5. Результаты экспериментов по выделению палладия из высокоактивного рафината пурекс-процесса // Радиохимия. 2008. Т. 50, № 2. С. 151–153.
40. Пржигода Й., Кырш М. Экстракция палладия серосодержащими реагентами из нитратной среды в присутствии урана и некоторых продуктов расщепления // Исследования в области переработки облученного топлива и обезвреживания радиоактивных отходов: Матер. симп. СЭВ. Марианские Лазне, Чехословакия, 7–10 апреля 1981 г. Прага: Чехословацкая комиссия по атомной энергии, 1981. Т. III. С. 192–200.
41. Горски Б., Бер М., Рихтер М. и др. Выделение технеция и палладия три-*n*-октиламином из воднохвостового раствора переработки твэлов // Там же. С. 304–311.

42. Шорохов Н. А., Шмидт В. С. Синтез и исследование нитратных комплексов палладия(II) с фосфиноксидами // Ж.Н.Х. 1983. Т. 28. № 5. С. 1240–1245.
43. Шмидт В. С., Шорохов Н. А., Новикова С. С. и др. Экстракция нитрата палладия(II) из азотнокислых растворов три-н-бутил и триизоамилфосфиноксидами // Радиохимия. 1983. Т. 25. № 2. С. 202–207.
44. Шмидт В. С., Шорохов Н. А., Новикова С. С. Исследование экстракции палладия (II) нитратами четвертичных аммониевых оснований из азотнокислых растворов // Радиохимия. 1984. Т. 26. № 4. С. 445–450.
45. Шорохов Н. А., Тетерин Э. Г., Чуклинов Р. Н. и др. Синтез и исследование нитратных комплексов палладия(II) с аминами и четвертичными аммониевыми основаниями // Радиохимия. 1984. Т. 29, № 5. С. 1255–1260.
46. Шмидт В. С., Шорохов Н. А., Новикова С. С. Исследование экстракции палладия(II) нитратами аминов из азотнокислых растворов // Ж.Н.Х. 1984. Т. 29. № 3. С. 773–777.
47. Шмидт В. С., Шорохов Н. А., Тетерин Э. Г. О составе соединений палладия(II), экстрагирующихся трибутилфосфатом и некоторыми другими нейтральными фосфорилсодержащими экстрагентами из азотнокислых растворов // Ж.Н.Х. 1985. Т. 30. № 12. С. 3152–3157.
48. Шмидт В. С., Шорохов Н. А., Никитин С. Д. Исследование экстракции палладия(II) дигептилсульфидом из азотнокислых растворов // Ж.Н.Х. 1986. Т. 31. № 4. С. 998–1003.
49. Gorski V. et al. Extraction of Nitric Acid, Technetium and Palladium by Bidentate Carbamoyl-phosphonates // J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles. 1985 Vol. 91. N 2. P. 305–313.
50. Шмидт В. С., Межов Э. А., Рубисов В. Н. и др. Количественное описание влияния концентрации HNO_3 на экстракцию палладия(II) нуклеофильными экстрагентами из азотнокислых растворов // Радиохимия. 1986. Т. 28. № 3. С. 345–353.
51. Межов Э. А., Кучумов В. А., Друженков В. В. Исследование экстракции палладия из азотнокислых растворов азотсодержащими соединениями применительно к извлечению осколочного палладия из отработанного ядерного топлива АЭС. 1. Изучение условий экстракции и реэкстракции // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 2. С. 126–130.
52. Межов Э. А., Кучумов В. А., Друженков В. В. Исследование экстракции палладия из азотнокислых растворов азотсодержащими соединениями применительно к извлечению осколочного палладия из отработанного ядерного топлива АЭС. 2. Влияние радиации на извлечение палладия и состояние экстракционных систем // Радиохимия. 2002. Т. 44. № 2. С. 131–135.
53. Межов Э. А., Куликов И. А., Тетерин Э. Г. Исследование экстракции палладия из азотнокислых растворов азотсодержащими соединениями применительно к извлечению осколочного палладия из отработанного ядерного топлива АЭС. 3. Отработка режимов экстракционного цикла для извлечения и очистки палладия // Радиохимия. 2002. Т. 44, № 2. С. 136–139.
54. Татарчук В. В., Дружинина И. А., Корда Т. М. и др. Разработка процесса извлечения, концентрирования и глубокой очистки осколочного палладия экстракцией органическими сульфидами из имитационных нитратно–нитритных ВХР // Четвертая Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2003». Тез. докл. Озерск, 20–25 октября 2003 г. С. 193–194.

55. Романовский В.Н. Российские исследования и разработки процессов фракционирования для выделения долгоживущих радионуклидов из высокоактивных отходов//Экологическая химия. 2001. Т. 10, № 2. С. 42–49.
56. Glatz J. P., Song C.L., Koch L. et al. Hot tests of the TRPO process for the removal of TRU elements from HLLW / GLOBAL'95, Proc. Int. Conf. on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, Versaille. Am. Nucl. Soc., 1995, Vol. 1. P. 548.
57. Romanovskiy V.N., Zaitsev B.N. New technological methods for HLW reprocessing using TRPO process / SPECTRUM'96, Proc. Int. Conf. on Nuclear and Hazardous Waste Management, Seattle. Am. Nucl. Soc., 1996, P. 2308.
58. Koma Y., Koyama T., Tanaka Y. The concept of separation process for recovery of americium and curium / GLOBAL'97, Proc. Int. Conf. on Future Nuclear Systems. Yokohama, 1997. Vol. 1, P. 598.
59. Horwitz E. P., Schulz W. W. Metal Ion Separation and Preconcentration: Progress and Opportunities / Eds. A. H. Bond, M. L. Dietz, R. D. Rogers. Am. Nucl. Soc., 1998. Chapter XX.
60. Herbst, R.S., Law, J.D., Todd, T.A. et al. Universal solvent extraction (UNEX) flow-sheet testing for the removal of cesium, strontium, and actinide elements from radioactive acidic dissolved calcine waste / Solvent Extr. Ion Exch. 2002. Vol. 20. Issue 4–5. P. 429.
61. Зайцев Б. Н., Квасницкий И. Б., Королев В. А. и др. Выделение палладия из облученного топлива. Сообщение 3. Извлечение палладия из азотнокислых растворов с использованием карбамоилфосфиноксидов // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 4. С. 343–346.
62. Визный А. Н., Есимантовский В. М., Квасницкий И. Б., Похитонов Ю. А. Перспективы использования технологии фракционирования ВАО для извлечения «реакторного» палладия // Четвертая Рос. конф. по радиохимии. «Радиохимия-2003». Тез. докл. Озерск, 20–25 октября 2003. С. 120.
63. Pokhitonov Yu., Romanovski V., Todd T. et al. Outlooks of HLW Partitioning Technologies Usage for Recovering of Platinum Metals from Spent Fuel // Int. Conf. “Waste Management'2003”. Tucson, USA, February 25 –March 1, 2003.
64. Shadrin A., Karavan M., Pokhitonov Yu., Smirnov I. Palladium Extraction Recovery from the High Level Wastes by Phosphorylated Calixarenes // 15th Pacific Basin Nuclear Conf. 2006, Sydney, 15–20 October 2006.
65. Alyapyshev M. Yu., Babain V. A., Pokhitonov Yu. A., Esimantovskiy V. M. Extraction of Palladium from Nitric Acid by Diamides of Dipicolinic Acid // Proc. of Int. Conf. on Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems “Global'2007”. Boise, Idaho, September 9–13, 2007. P. 1836–1839.
66. Ozawa M., Tanaka Y., Kawakami C., Tanuma H. Back-end Electrochemical Procedures for Waste Minimizing in PUREX-TRUEX System for Advanced Actinide Separation// Proc. of Int. Conf. on Future Nuclear Systems-Challenge Towards Second Nuclear Era Proceedings “Global'97” Pacifico Yokohama, Yokohama October 5-10, 1997. Vol. 2, pp. 1232-1237,
67. Koizumi K, Ozawa M, Kawata R. J. Electrolytic Extraction of Platinum Group Metals from Dissolver Solution of PUREX Process // J. Nucl. Sci. Tech. (1993) 30: 1195–1197.
68. Massasyuki Yonceya et al. Separation of Palladium and Ruthenium from Simulated High Level Liquid Wastes (HLLW) by Electrolysis // Proc. of Intern. Conf. “Global'07”, Boise, Idaho, USA, Sep. 9–13, 2007. P. 1501.

69. Ozawa M. et al. Back-end Electrochemical Procedures for Waste Minimizing in Advanced Actinide Separation System // Proc. of Intern. Conf. "Global'07", Boise, Idaho, USA, Sep. 9–13, 2007. P. 1232–1236.
70. Косяков В. Н., Яковлев Н. Г., Пискарев П. Е., Власов М. Н. Электрохимическое выделение благородных металлов из высокоактивных растворов // Первая Рос. конференция по радиохимии. Дубна 17–19 мая 1994. Тез. докл. М.: 1994. С. 128.
71. Ozawa M., Ishida M., Sano Y. Strategic Separation of Technetium and Rare Metal Fission Products in Spent Nuclear Fuel–Solvent Extraction Behavior and Partitioning by Catalytic Extraction // The Third Russian-Japanese Seminar on Technetium (Tc–2002): extended synopses, Dubna, Russia, June 23–July 1 2002. P. 82–85.
72. Massasyuki Yonceya et al. Technical Incentive to High–Loading Process of HLLW / ASME' 1995, Berlin, Vol. 1. P. 389.
73. Ozawa M., Sano Yu., Shinida Y. Patent 6793799 B2. Method of Separating and Recovering Rare FP in Spent Nuclear Fuels and Cooperation System for Nuclear Power Generation and Fuel Cell Power Generation Utilizing the Same.
74. Carlin W. W., Darlington W. B. Process for the Recovery of Fission Products from Waste Solutions Utilizing Controlled Cathodic Potential Electrolysis. US Patent 3922231 A.
75. Jayakumar M., Venkatesan K. A., Srinivasan T. G., Vasudeva Rao P. R. Studies on the Feasibility of Electrochemical Recovery of Palladium from High-Level Liquid Waste // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. P. 1083–1088.
76. Giridhar P., Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Vasudeva Rao P.R. Extraction of Fission Palladium by Aliquat 336 and Electrochemical Studies on Direct Recovery from Ionic Liquid Phase // Hydrometallurgy. 81 (1) (2006) 30.
77. Jayakumar M., Venkatesan K. A., Srinivasan T. G. Electrochemical Behavior of Fission Palladium in 1-butyl-3-methylimidazolium Chloride // Electrochim. Acta. 2007. Vol. 52. Issue 24. P. 7121–7127.
78. Vasudeva Rao P. R., Venkatesan K. A., Srinivasan T. G. Studies on Applications of Room Temperature Ionic Liquids // Prog. Nucl. Energy 50 (2–6) (2008) 449.
79. Jayakumar M., Venkatesan K. A., Srinivasan T. G., Vasudeva Rao P. R. Extraction–Electrodeposition (EX–EL) Process for the Recovery of Palladium from High Level Liquid Waste // J. Appl. Electrochem. 39 (2009), 10, 1955–1962.
80. Киршин М. Ю., Похитонов Ю. А. Электрохимическое поведение палладия в азотнокислых растворах // Третья рос. конф. по радиохимии. «Радиохимия-2000» Тез. докл. СПб., 28 ноября–1 декабря 2000 г. С. 164–165.
81. Киршин М. Ю., Похитонов Ю. А. Выделение палладия из облученного топлива. Сообщение 1. Исследование процесса электрохимического выделения палладия из азотнокислых растворов // Радиохимия. 2005. Т. 47. № 4. С. 334–338.
82. Подловченко Б. И., Петухова Р. П., Колядко Е. А., Лифшиц А. Д. Исследование электролитических осадков палладия, полученных при разных потенциалах // Электрохимия. 1976. Т. 12, № 5. С. 813.
83. Киршин М. Ю., Похитонов Ю. А. Выделение палладия из облученного топлива. Сообщение 5. Выделение Pd из высокоактивного рафината Пурекс–процесса // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 2. С. 151 – 153.
84. Asano Y., Yamamura T., Mizumachi K., Wada Y. Recovery of Noble Metals from High–Level Liquid Waste by Precipitation Method // Proc. Int. Topical Meet. on Nuclear and Hazardous Waste Management (SPECTRUM'94), Atlanta, Georgia, USA, August 14–18, 1994. V. 2. P. 836–841.

85. Campbell D. O. US Patent 3979498. 1976. Recovery of Cesium and Palladium from Nuclear Reactor Fuel Processing Waste.
86. Campbell D. O., Buxton S. R. US Patent 4290967. 1981. Process for Recovery of Palladium from Nuclear Fuel Reprocessing Wastes.
87. Lee, S. H., Jung, C. H., Shon, J. S., Chung, H. S. Separation of Palladium from a Simulated Radioactive Liquid Waste by Precipitation Using Ascorbic Acid // *Sep. Sci. and Technol.* 2000. 35(3): 411–420.
88. Ugo R. US Patent 5393322 A. 1995. Process for Recovering Noble Metals from Solutions Deriving from the Treatment of Nuclear Fuels.
89. Гевирц В. А., Зеленцова Л. А., Козлов А. Е. и др. Выделение Pd из облученного топлива. Сообщение 4. Осаждение палладия из азотнокислых растворов с использованием гидразина и монооксида углерода // *Радиохимия.* 2005. Т. 47. № 4. С. 347–350.
90. Зильберман Б. Я., Лелюк Г. А., Машкин А. Н., Ясновицкая А. Л. Об окислении гидразина в азотнокислых средах // *Радиохимия.* 1988. Т. 30. № 6. С. 833–837.
91. Зильберман Б. Я., Инькова Е. Н., Лелюк Г. А. Поведение палладия в системе азотистоводородная кислота–трибутилфосфат–азотная кислота // *Радиохимия.* 1990. Т. 32. № 4. С. 45–49.
92. Зильберман Б. Я., Лелюк Г. А., Машкин А. Н., Федоров Ю. С. Взаимодействие азотистоводородной кислоты с актиноидами // *Радиохимия.* 1988. Т. 30. № 6. С. 837–841.
93. Гевирц В. Б., Зеленцова Л. А., Козлов А. Е., Похитонов Ю. А. Патент РФ № 2228380. 10.05.2004 г. Способ выделения палладия из азотнокислых растворов.
94. Jensen G. A., Platt A. M., Mellinger G. B. and Bjorklund W. J. Recovery of Noble Metals from Fission Products // *Nucl. Technol.* 1984, Vol. 65 (2). P. 305–324.
95. Myochin M., Kawase K., Wada Y., et al. Recovery and Utilization of Valuable Metals from Spent Nuclear Fuel (I) Hot Experiment of Lead Extraction and Conceptual Flow Sheet for Recovery and Purification of Noble Metals (II) Selective Separation of Ruthenium Using Ozone Oxidation Method // *Proc. Int. Conf. Nuclear Waste Management Environment Remediated*, 5–11 Sept., Prague, Czech Rep., 1993. Vol 1. P. 663–666.
96. Rohrmann, C. A., Wick O. J. US Patent 4395367. 1983. Process for Treating Fission Waste.
97. Moriyama H., Kinoshita K., Seshimo T. et al // *Proc. 3rd Int. Conf. on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management (RECOD'91)*. Sendai, Japan, 14–18 Apr., 1991. Vol. II. P. 639.
98. Smith F. J., McDuffie H. F. Recovery of Nonradioactive Palladium and Rhodium from Radioactive Waste // *Sep. Sci. Technol.* 1981. Vol. 16 (9): 1071–1079.
99. Gilmour B. Platinum group metals: Annual Review // *Mining J.*, 1999. P. 22.
100. Некрасов Е. М., Ставский А. Р. Платиновый бум: Россия начинает и проигрывает // *Мет. Евразии.* 1999. № 6. С. 84.
101. Некрасов Е. М., Ставский А. Р. Состояние и перспективы мирового рынка платиноидов // *Минерал. ресурсы России*, 1999, № 6. С. 54.
102. Barret R. Palladium is the Rising Star of the Autocet Market // *Metal Bull. Mon.* 1997. Dec. P. 52.
103. McQuillin F. J. et al. Rhodium and Palladium Compounds. Transition Metal Organometallics for Organic Synthesis // *Platinum Met. Rev.* 1993. Vol. 37. N2. P. 71.
104. Ca Promoted Pd/SiO₂ Catalysts for the Synthesis of Methanol from CO: the Location of the Promoter // *Appl. Catal. A.* 1999. Vol. 188. N 1–2. P. 187.

105. Sen A. A Broad Spectrum Catalytic System for Removal of Toxic Organics from Water by Deep Oxidation: US DOE Office of Environmental Management. Annual Progress Report. Sept. 15, 1996–Sept. 14, 1997.
106. Orel B. et al. Gasochromic Effect of Palladium Doped Peroxopolytungstic Acid Films Prepared Sol-Gel Route // *Sens. Actuators B. Chem.* 1998. Vol. B50. N 3. P. 234.
107. Minagawa T., Yamaguchi S. JPN Patent 2000105 216. Electrochemical gas sensor.
108. Goswami K. et al. US Patent 5302350. Apr 12. 1994. Specific and Reversible Carbon Monoxide Sensor.
109. Yernandes L. et al. Modification of Fundamental Parameters in the Silicon Solar Cells by Current Pulses // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 1996. Vol. 44. N 4. P. 367.
110. Brodowsky H., Kastaun S. Thermodynamic Interpretation of Thermoelectric Phenomena. I. The absolute Thermoelectric Power of Pd–Rh and Pd–Ag Alloys // *Z. Met. Kd.*, 1999. Vol. 90. N 2. P. 111.
111. Uchida H. et al. Properties of Thermoelectric Materials Prepared by Gas Atomizing and Sintering Process//17th Int. Conf. on Thermoelectrics. Proc. Nagoya, Japan, 24–28 May 1998. P. 330.
112. Adrigans M.J. et al. PdMg and PdFe: New Materials for Temperature Measurement Near 2K // *J. Low-Temp. Physics.* Preprint Available from INIS in electronic form.
113. Bar G. Electroplated Contact Surfaces for Electrical Connectors//*Elektrie.* 1998. B. 52. Hf 10–12. S. 353.
114. Nishio et al. Ohmic Contacts to p-type ZnTe Using Electroless Pd/Thin Solid Films. 1999. Vol. 343–344. P. 508.
115. Schiz R. et al. US Patent 5964965. 12.10.99. Nanocrystalline Mg or Be-based Materials and Use thereof for Transportation and Storage of Hydrogen.
116. A Selective Review of Metal-Hydrogen Technology in the Former U.S.S.R. // *Platinum Metals Rev.*, 1993, v. 37, N 2, p. 97–101.
117. Omoto A., Karasawa H. Hydrogen Management and Overpressure Protection of the Containment for Future Boiling Reactors // *Nucl. Eng. and Des.* 2000. Vol. 197. N 3. P. 281.
118. Nakayama G. et al. Ti–alloys Selection Used for Titanium Complex Overpack on Corrosion Resistance // *Ishikawajima–Harime–Giho.* 2000. Vol. 40. N 4. P. 192.
119. Smiles E. et al. Corrosion Evaluation of Metallic Materials for Long-Lived HLW Spent Fuel Disposal Containers // *FZKA-6067.* 1998.

Methods of palladium recovering from spent fuel and the prospects for its usage for long-lived radionuclide immobilization

Y. A. Pokhitonov, V. N. Romanovskiy

Spent nuclear fuel of NPPs contains considerable quantities of platinum metals: ruthenium, rhodium, and palladium. Because of a number of technical and economical reasons, the problem of palladium and rhodium recovery from the spent fuel is rather complicated one. The paper summarizes available data on palladium behavior and palladium speciation at various stages of spent fuel reprocessing. Various techniques for palladium recovery from radioactive solutions of different composition, arising from reprocessing is given. Market information on palladium consumption in the past decade is presented, and the survey of possible spheres of palladium application in industry is given. In the authors opinion it is of interest to examine the problem of «reactor» palladium recovery with the purpose of utilization in reprocessing of wastes at the radiochemical facilities (for instance, ^{129}I or TPE immobilization), where the presence of radioactive ^{107}Pd is of no importance and the removal of other fission products is not needed.

Матрицы для иммобилизации иода-129 и перспективы использования реакторного палладия

Ю. А. Похитонов

В настоящее время в связи с ужесточением требований по охране окружающей среды повышенное внимание уделяется проблеме обращения с радиоидом. Для синтеза соединений для длительного хранения или захоронения ^{129}I заманчивым представляется идея использования продуктов деления, которые содержатся в самом облученном топливе. В литературе известен малорастворимый иодид палладия, который вправе претендовать на роль соединения для долговременного хранения и/или окончательного захоронения радионуклидов иода. Использование для указанной цели техногенного «реакторного» палладия в данном случае представляется вполне оправданным (использование природного палладия не представляется возможным в силу его высокой стоимости и дефицитности). Целью работы являлся синтез термически стойких матриц для иммобилизации иода-129 на основе «реакторного» палладия. Включение иода-129 в матрицу палладия позволяет получить материал с низкой скоростью выщелачивания, пригодный для длительного безопасного хранения.

Введение

Вследствие большого периода полураспада (15,7 млн лет) и высокой подвижности в различных средах иод-129 представляет серьезную угрозу для биосферы.

В реакциях деления ^{235}U тепловыми нейтронами выход ^{129}I составляет 0,7–0,75%, что соответствует его концентрации в топливе 170–230 г/т [1, 2].

Вместе с тем, по мнению ряда авторов [3], этому радионуклиду не уделяется должного внимания, и разработанные методы изоляции не гарантируют в будущем рассеивания иода-129 в биосфере. Именно поэтому он является одной из наиболее значительных долгосрочных угроз, связанных с эксплуатацией АЭС и последующей переработкой и хранением отходов.

Существует несколько концепций изоляции иода-129: рассеяние в водах мирового океана, закачивание иодсодержащих пульп в глинистые формации, длительное контролируемое хранение или окончательное захоронение, а также трансмутация.

В процессе переработки ОЯТ основная масса иода выделяется на операции растворения и его поведение обусловлено протеканием следующих химических реакций:

- иод переходит в раствор в форме I^- и IO_3^- ,
- ионы I^- окисляются азотной кислотой до I_2 , а ионы IO_3^- восстанавливаются азотистой кислотой и NO_2 до I_2 ,
- I_2 выделяется из раствора в газообразную фазу, при этом полнота выделения снижается с ростом кислотности раствора,

И небольшая часть иода остается в нерастворимых остатках. Таким образом, при растворении топлива иод распределяется между раствором, газообразной фазой и нерастворимыми остатками.

Результаты исследований по распределению иода в процессе растворения ОЯТ и при газоочистке приведены в работах [4–9].

Обращение с ^{129}I на заводах Франции, Великобритании и Российской Федерации заключается в выделении его в форме I_2 в газообразную фазу в процессе раство-

рения топлива и улавливанием молекулярного иода из газообразных отходов щелочным раствором в промывной колонне. Полученные при этом растворы, содержащие NaI, NaIO₃ рассматриваются как жидкие отходы и сливаются, например, во Франции, в океан.

Применяемая практика не удовлетворяет возросшим требованиям к защите окружающей среды, которые вызывают необходимость прекратить сброс в океан иодосодержащих растворов и повысить эффективность системы газоочистки.

Введение в систему газоочистки хемосорбции на фильтрах, содержащих пористые материалы, пропитанные нитратом серебра, позволяют существенно увеличить коэффициент очистки от ¹²⁹I. Использование сорбента на основе оксида алюминия, пропитанного раствором AgNO₃, привело к снижению выбросов радиоиода на заводе РТ-1 (РФ) до уровня ниже чувствительности анализа [2].

Технология обработки иодсодержащих промывных растворов и сорбентов зависит от принятой в стране концепции обращения с иодом и заключается во включении иода в соответствующие матрицы, пригодные либо для захоронения, либо для трансмутации.

Иод может быть выделен из серебросодержащего сорбента, либо отработанный сорбент может быть сам включен в подходящие матрицы [10, 11].

В литературе известен малорастворимый иодид палладия [4], который вправе претендовать на роль соединения для долговременного хранения и/или окончательного захоронения радионуклидов иода. И в данной работе мы попытались обосновать принципиальную возможность синтеза термохимически стойких матриц для иммобилизации иода-129 с использованием «реакторного» палладия. По нашему мнению, включение иода-129 в матрицу палладия позволит получить материал с низкой скоростью выщелачивания, обеспечивающий безопасность при длительном хранении.

Матрицы для иммобилизации ¹²⁹I

Как уже было отмечено во Введении, при переработке ОЯТ на радиохимических предприятиях основная масса радиоиода распределена в двух продуктах, это:

- различные растворы, используемые для адсорбционного улавливания иода из газового потока и дальнейшего перевода иода в труднорастворимые соединения;
- адсорбенты с узла очистки газообразных сбросов узла растворения.

Для повышения надежности фиксации предлагались самые различные варианты включения труднорастворимых соединений иода и иодосодержащих сорбентов в устойчивые к выщелачиванию матрицы различного состава.

Было показано, что скорость выщелачивания иода из бетона и битума (с включенным в них Ва(ИО₃)₂) составляет 2,6·10⁻⁶ и 8·10⁻⁷ г/см²·сут соответственно. Такой же порядок имеет скорость выщелачивания иода из фосфатных стекол (2–6)·10⁻⁶ г/(см²·сут) [12].

Был разработан процесс включения радиоиода, улавливаемого на серебросодержащих фильтрах, в низкоплавкое серебряно-фосфатное стекло. В восстановительных условиях скорость выщелачивания иода при 35 °С составляет 6·10⁻⁸ г/(см²·сут) в начальный период и далее уменьшается до 3·10⁻⁹ г/(см²·сут) [13, 14].

Наряду с изучением серебряно-фосфатных стекол проводились эксперименты по включению иода в свинцово-боросиликатное стекло в виде соединения BiPbO₂I, которое обеспечивает гомогенную дисперсию иода в матрице. Стеклофриту состава

$\text{V}_2\text{O}_5 : \text{SiO}_2 : \text{PbO} = 30 : 10 : 60$ (мол%) смешивали с BiPbO_2I и плавил при 520°C в течение 30 мин [15].

Метод синтеза и характеристики свинцово-железистого фосфатного стекла представлены в работе [16].

В опубликованных работах, выполненных в последние годы, предлагается использовать низкотемпературный процесс остекловывания с получением композиции состава $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$ [17].

Сначала иод десорбируют водородом в виде HI с отработанных иодных фильтров. Затем иод переводят в форму $\text{BiPbO}_2\text{NO}_3$ путем реакции обмена на неорганическом ионообменнике. Остекловывание фритты состава $\text{PbO}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{ZnO}$ ведут при температуре 540°C во избежание возгонки иода [18–20].

Были проведены исследования по включению радиоиода в содалитоподобную матрицу [21]. Содалит $[\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)\text{Cl}_2]$, обладающий относительно низкой растворимостью в водных растворах, удерживает ионы хлора в полостях своей каркасной структуры. Иод–содалит получали нагреванием стехиометрической смеси SiO_2 , NaAlO_2 и NaI в аргоне при 850°C в течение 2 ч. Растворимость образцов полученной керамики находится в интервале 10^{-4} – 10^{-5} моль/л.

В ряде других работ [22, 23] содалит использовали для прямого включения иода (NaI , полученного из AgI).

В качестве матрицы для иммобилизации радиоиода французскими специалистами была предложена керамика со структурой апатита [24]. Керамику получают спеканием PbI_2 в среде ортованадофосфата $[\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_{1,6}(\text{PbO}_4)_{0,4}]$ при температуре 700°C и давлении 25 МПа. Опыты по выщелачиванию иод апатита в воде при 90°C показали, что в начальный период иод выщелачивается со скоростью $2 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут).

В Японии синтезирован свинцово–ванадиевый иодапатит $\text{Pb}_{10}(\text{VO}_4)_6\text{I}_2$ горячим прессованием стехиометрических количеств PbO , PbI_2 и V_2O_5 при давлении 9 МПа и температуре 500°C [25]. Скорость выщелачивания иода, свинца и ванадия из образцов апатитовой керамики в первые 7 сут составила $3,89 \cdot 10^{-5}$, $1,55 \cdot 10^{-5}$ и $1,61 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут) соответственно.

Гидроксиапатит используется как матричный материал в многослойной форме иммобилизации иода и включает:

- иодосодержащий материал (фильтры или цеолит, выделенный с фильтров с адсорбированным иодом),
- защитный слой (SiO_2),
- материал матрицы.

По мнению авторов, использование в качестве матричного материала трудно-растворимого гидроксиапатита должно обеспечить надежную фиксацию радиоиода в течение миллионов лет [26].

Продолжаются работы по совершенствованию составов традиционных цементных материалов для иммобилизации радиоиода, в частности путем включения в матрицу анионов иодата (IO_3^-). [27] Иод-129 в форме иодида серебра, импрегнированного в отработавшем фильтре, сначала растворяют и переводят в форму Γ восстановлением сульфидом натрия, затем окисляют до IO_3^- и полученный раствор смешивают со специальным цементным материалом.

В работе [28] предложен состав глиноземистого цемента, который после гидратации обладает повышенными сорбционными свойствами в отношении иода.

В одной из последних работ, посвященных выбору матриц для иммобилизации иода, был предложен простой метод получения свинцовованадиевого иодапата ($\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{I}$) путем микроволнового нагрева смеси иодистого свинца, оксида свинца и оксида ванадия [29].

В отличие от предыдущих работ, когда синтез проводили при высоких температурах и давлении, в данном случае синтез проводили при комнатной температуре. Указанного эффекта удалось добиться благодаря тому, что ванадий является хорошим поглотителем микроволн на частотах около 2,45 ГГц, и появляется возможность быстро нагреть смесь исходных веществ и избежать испарения иода.

Для получения композиций, устойчивых к выщелачиванию иода, в большом числе работ было использовано метод горячего изостатического прессования [17, 25, 30–32], в том числе для получения композиций типа Синрок.

В качестве матрицы для захоронения отработанного адсорбента было предложено использовать медный порошок. Смесь адсорбента и металлического порошка загружают в металлическую капсулу и подвергают горячему изостатическому прессованию.

Японские специалисты проводили прессование иодсодержащих фильтров с медным порошком (25 МПа, 750 °С, 3 ч) и получили композиции с высокой коррозионной устойчивостью [25]. Выход иода из такого материала определяется скоростью коррозии медной матрицы, которая составляет ~4 мкм/год.

Большой объем экспериментальных исследований по выбору материалов, пригодных для длительного хранения или захоронения йода-129 был выполнен в Радиевом институте. В качестве перспективной композиции были выбраны иодид меди и иодид меди с добавкой порошка металлической меди [11, 33]. Иодид меди был выбран в качестве объекта исследований, как одно из малорастворимых соединений иода, в виде которого он может быть выделен из жидких поглотителей, используемых при улавливании иода-129 из газового потока, например, из растворов гидроксида натрия.

Осадок иодида меди получали с использованием двух различных методик. По первой методике осаждение проводили из слабокислого раствора (рН 1–3) иодистого калия. В качестве осадителя использовали раствор нитрата меди. Предварительно в исходный раствор добавляли нитрат гидразина для восстановления элементарного иода до иодида.

По второй методике моделировали процесс получения осадка иодида меди из щелочных технологических растворов, образующихся при улавливании радиоиода из газовых потоков при переработке отработавшего ядерного топлива.

В щелочной раствор, содержащий иод в форме иодида и иодата, вводили нитрат гидразина и раствор азотнокислой меди.

Для определения скорости выщелачивания иода из полученных композиций использовали иод-125 в количестве, необходимом для создания в образце радиационной нагрузки, сравнимой с той, которая возникла бы в образце, содержащем иод-129.

Образовавшийся осадок отделяли от раствора на стеклянном фильтре, промывали раствором 0,1 моль/л азотной кислоты для отмычки от избытка осадителя, который при последующей промывке водой может дать осадок гидроксида меди, затем выдерживали в сушильном шкафу в течение 4–5 ч при температуре 110–120 °С для удаления влаги. Насыпная плотность полученного таким образом осадка иодида меди составляла 2,82 г/см³.

Для получения компактных образцов осадок иодида меди или смесь сухого осадка иодида меди с порошком металлической меди подвергали прессованию на механическом десятитонном прессе или в газостате.

Плотность образцов Cu_2I_2 , полученных на механическом прессе и в газостате были близки: 5,47 и 5,51 г/см³ соответственно, что составляет 97,3 и 98,0% от плотности монокристалла – 5,62 г/см³. Плотность образца, приготовленного из смеси осадка йодида меди с порошком металлической меди составила 6,04 г/см³.

Скорость выщелачивания йода из полученных образцов иодида меди в первые сутки составляла $2,6 \cdot 10^{-4}$ г/(см²·сут), что сравнимо с равновесной скоростью выщелачивания для цементных композиций. В последующем скорость выщелачивания снижается и становится практически постоянной по истечении 112 сут – $(4-6) \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут). Эта величина сравнима со скоростью выщелачивания йода из битумных композиций со степенью наполнения по йоду не выше 50%. Относительно высокая скорость выщелачивания в начальный период объясняется, по-видимому, дефектами поверхности образцов, образовавшимися в процессе прессования.

Выщелачивание йода из прессованных образцов иодида меди может осуществляться по двум механизмам:

- растворение осадка иодида меди с поверхности образцов;
- разложение иодида с выделением свободного йода за счет радиационных эффектов, диффузия йода к поверхности образца и переход в раствор.

При реализации второго механизма выщелачивания наличие дополнительного барьера должно привести к уменьшению скорости выщелачивания йода. Именно такой эффект наблюдается для образца Cu_2I_2 (80 мас%) + $\text{Cu}_{\text{мет}}$ (20 мас%), для которого начальная скорость выщелачивания йода на порядок ($1,1 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут)), а равновесная – на два порядка ($(2-4) \cdot 10^{-8}$ г/(см²·сут)) ниже по сравнению с образцами чистого иодида меди.

В следующих сериях экспериментов осевым холодным прессованием при давлении 150 и 250 МПа были получены образцы иодида меди и смеси иодида меди с металлической медью с содержанием последней от 10 до 70 мас%.

Была исследована скорость выщелачивания йода из полученных образцов и механические и теплофизические свойства.

Средняя скорость выщелачивания для образцов с 50%-ным содержанием меди составляет 1,68, а с 30%-ным – $6,33 \cdot 10^{-8}$ г/(см²·сут).

Механическая прочность полученных композиций увеличивается при увеличении давления прессования и содержания металлической меди в образце. Наиболее прочными оказались матрицы, содержащие 70 мас% меди. Однако при таком содержании меди нагрузка матрицы по йоду значительно уменьшается. По-видимому, оптимальным составом можно считать матрицы, содержащие 30–50% металлической меди.

Эксперименты по горячему осевому прессованию показали, что нагрев образцов до температуры разложения иодида меди позволяет существенно увеличить плотность и уменьшить пористость образцов. Так, при температуре 260 °С плотность полученного образца составила 7,88 г/см³, что существенно выше, чем максимальная плотность (6,64 г/см³) для такого же образца при холодном прессовании.

Для холодно прессованных образцов результаты рентгенофазного анализа показали совпадение с исходным составом. Однако в образцах, полученных горячим прессованием, было обнаружено до 10% оксида одновалентной меди. Причем это

связано не только с окислением металлической меди, но и с разложением и окислением иодида меди.

Методом растровой электронной микроскопии была исследована морфология поверхности разрушения матриц на основе иодида меди и металлической меди. Исследования показали, что на макроуровне поверхность разрушения может быть охарактеризована как гладкая, не содержащая заметных несплошностей и вторичных трещин. При более детальном рассмотрении была выявлена мелкодисперсная структура, представляющая собой совокупность округлых частиц размером 0,5–3 мкм.

С использованием технологии горячего изостатического прессования были получены образцы матриц с содержанием металлической меди – 30 и 50 мас%. Давление прессования меняли в интервалах 100–1275 МПа, и температуру в интервале от 25 до 300°C. Было установлено, что изменение времени прессования от 1 до 30 мин мало сказывается на свойствах образцов. В дальнейших экспериментах прессование проводили в течение 2 мин.

Следует отметить, что скорость выщелачивания иода из указанных композиций примерно на три порядка ниже по сравнению с образцами, не содержащих добавок металлической меди.

Разработанная в Радиовом институте технология иммобилизации иода-129 была использована в проекте завода по переработке отработавшего топлива РТ-2.

Следует также отметить, что иодид меди по своим свойствам может быть причислен к числу возможных кандидатов при выборе материала для использования в качестве мишеней при трансмутации иода.

Тем не менее, на основании сопоставления свойств различных матричных композиций для иммобилизации и трансмутации иода до настоящего времени не сделано окончательного вывода в пользу какого-то одного соединения, поскольку ни одно из рассмотренных веществ не удовлетворяет полностью всем предъявляемым требованиям.

Результаты экспериментальных исследований по синтезу матриц для иммобилизации иода-129 на основе «реакторного» палладия

Самой важной характеристикой соединений иода, учитываемой при выборе материала для долговременной изоляции иода-129 или мишени для его трансмутации, является химическая стабильность.

Наряду с труднорастворимым иодидом меди в литературе известен и иодид палладия [5], который вправе претендовать на роль соединения для долговременного хранения и/или окончательного захоронения радионуклидов иода.

При оценке иодидов в качестве возможных химических форм мишеней для трансмутации следует принимать во внимание температуры плавления металлов, входящих в состав иодидов. Это связано с тем обстоятельством, что в процессе трансмутации ^{129}I образуется отдельная металлическая фаза. Температура плавления некоторых металлов (Na, K, Rb) существенно ниже температуры теплоносителя, а это значит, что при облучении мишеней из NaI, KI и RbI может образоваться жидкая металлическая фаза.

С учетом вышесказанного идея использования «реакторного» палладия, накопление которого в облученном топливе реактора ВВЭР составляет более 1 кг/т уже не кажется столь фантастичной.

Целью данной работы и явилось проведение экспериментальных исследований по синтезу термохимически стойких матриц для иммобилизации иода-129 на основе «реакторного» палладия.

На первом этапе работы были изучены условия получения осадков иодида палладия из азотнокислых растворов. Осадок PdI_2 получали путем смешивания растворов иодида калия и палладия в азотной кислоте (концентрация HNO_3 2 моль/л). В экспериментах изменяли соотношение $\text{Pd}^{2+}/\text{I}^-$ от 5 до 50% по палладию сверх стехиометрии процесса.

Изменяли и порядок смешения растворов. Предполагалось, что выход осадка по иоду может быть меньше из-за образования растворимого комплексного иодида палладия вследствие избытка иодид-иона в начальной стадии процесса ($\text{PdI}_2 + 2\text{KI} = \text{K}_2[\text{PdI}_4]$).

Тем не менее, выход осадка PdI_2 во всех этих опытах был практически, одинаков – 98,1–98,6%. Электронно-микроскопические изображения образцов осадка представлены на рис. 1.

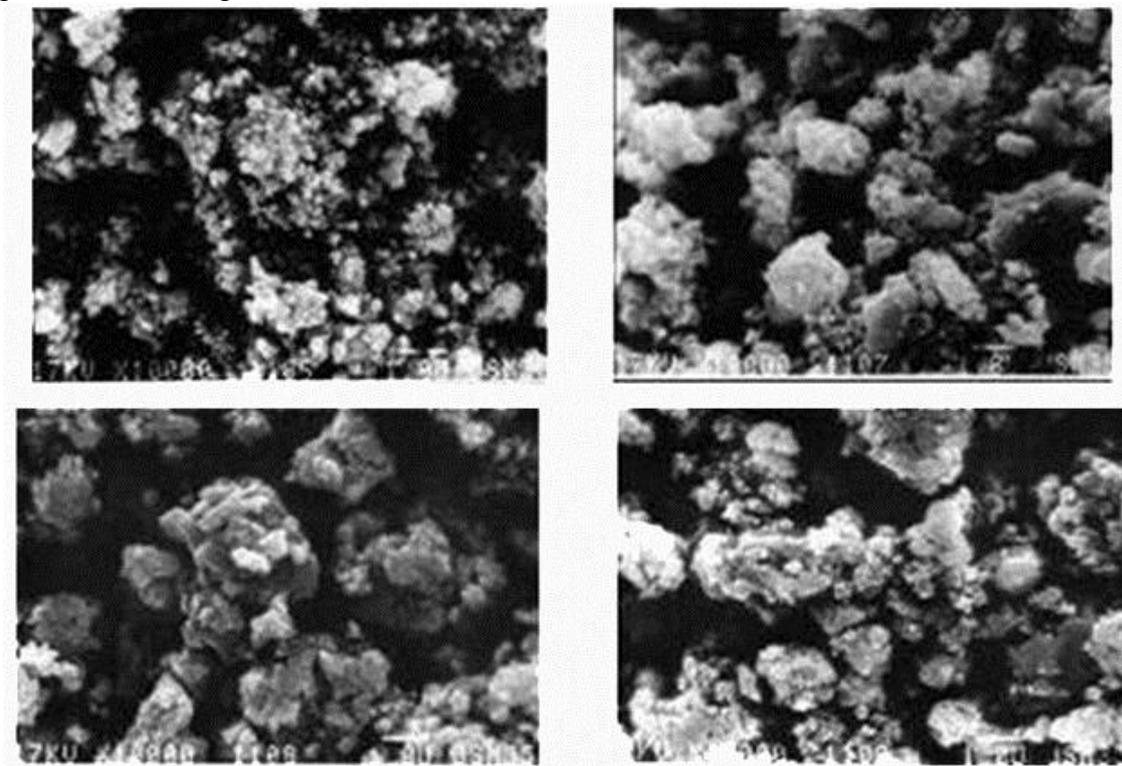


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения образцов PdI_2 .

В соответствии с результатами анализа образцов, соотношение I/Pd для всех образцов в пределах ошибки совпадает со стехиометрическим отношением для PdI_2 (другие элементы не обнаружены, однако в порошке возможно присутствие не анализируемых элементов в количестве 2–6%). Данные статистической обработки полученных изображений свидетельствуют о том, что в пределах ошибки средние размеры исходных частиц фактически одинаковы.

Рентгенофазовый анализ образцов иодида палладия показал отсутствие фаз, соответствующих металлическому палладию или оксидам палладия.

Помимо исследований дисперсного, элементного и фазового состава иодида палладия для определения термической устойчивости были получены дериватограммы осадков (рис. 2).

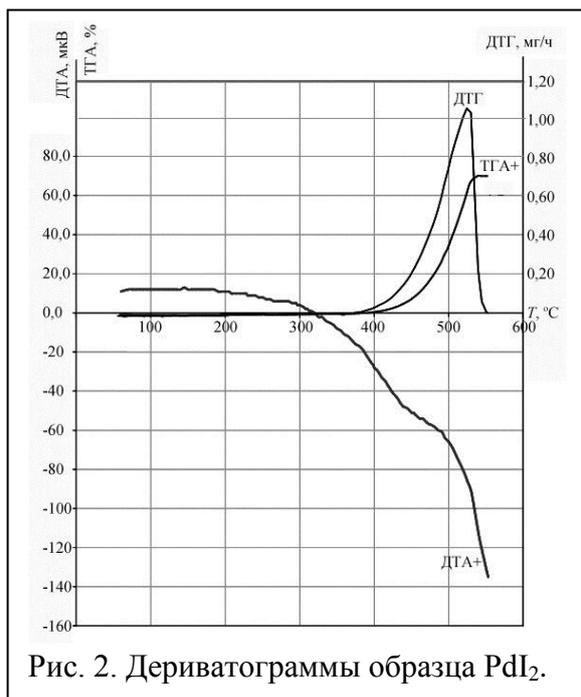


Рис. 2. Дериватограммы образца PdI_2 .

При термообработке в атмосфере аргона наблюдается один эндопик разложения PdI_2 , начало при 400°C , максимум на кривой ДТГ при 525°C . Табличные данные по температурам разложения обычно находятся в районе максимума.

В нашем случае точка максимума существенно превышает табличные данные по температуре разложения иодида палладия (375°C). В иодиде палладия масса Pd составляет 39,4%. По данным ТГА, после разложения осталось 33,1%. Таким образом, можно предположить, что в исходном веществе содержится примерно 4–6% примеси другого состава.

Важной характеристикой соединенный иода, принимаемой во внимание при выборе материала мишени для трансмутации, является химическая и термическая стабильность. Одной из задач прове-

денных исследований явилось экспериментальное определение растворимости иодида палладия (PdI_2). В качестве индикатора в работе использовался ^{125}I ($T_{1/2} = 60$ сут). Полученное значение растворимости PdI_2 составило 2,5 мкг/мл.

На следующем этапе работы были синтезированы образцы с 50%-ным содержанием иодида палладия в матрице металлического палладия. Результаты анализа одного из полученных образцов представлены на рис. 3.

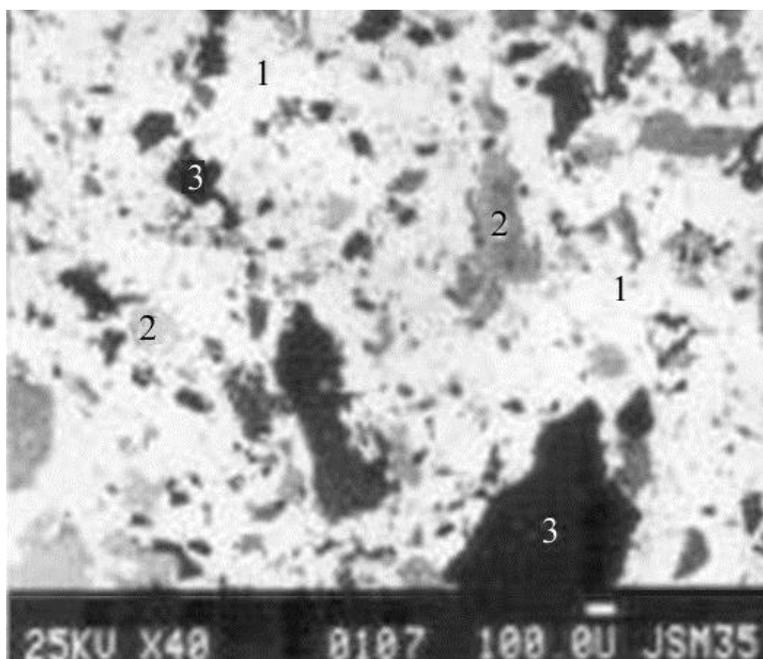


Рис. 3. Данные электронно-микроскопического анализа образца таблетки $\text{Pd}+\text{PdI}_2$. Фазовая структура образца № 301 в ОЭ. 1 – PdI_2 (62%), 2 – Pd, (23%), 3 – смесь: PdO, PdO·H₂O, Na₂Pd₃O₄ (15%). Фаза 1 состоит из зерен размером ~40мкм, границы которых относятся к фазе 2.

На фотографиях отчетливо видны три фазы – 1, 2, 3, неравномерно распределенных по поверхности таблеток. Фаза № 1 (белые области) в основном состоит из иодида палладия. По данным рентгеноморфологического анализа в ее состав входит ~30% Pd и ~70% I. Фаза № 2 состоит в основном из металлического палладия. Состав фазы № 3 более сложен и представляет собой смесь PdO, PdO·H₂O и Na₂Pd₃O₄. Следует отметить, что иодид палладия представляет собой рентгеноаморфную компоненту в материале таблетки.

С целью изучения возможности повышения химической устойчивости матричной композиции (Pd–PdI₂) прессованные таблетки были подвергнуты химическому палладированию. Был обработан образец с содержанием PdI₂ 50 мас.%.

Осаждение проводили в режиме длительной обработки (2 ч), при температуре 50 °С с таким расчетом, чтобы толщина слоя палладия (рассчитанная на геометрическую поверхность таблеток) составила приблизительно 10 мкм. Внешний вид таблетки после палладирования практически не изменился.

Был проведен анализ морфологического и фазового состояния полученного образца.

Результаты анализа капсулированных образцов (рис. 4) указывают на то, что Pd-покрытие существенно сглаживает контраст изображения на снимках, что может быть связано с небольшой толщиной покрытия. В образцах присутствуют три фазы. Фаза № 1 содержит в основном иодид палладия, фаза № 2 – металлический палладий, а фаза № 3 – смесь гидратированных оксидов палладия и, возможно, комплексного иона.

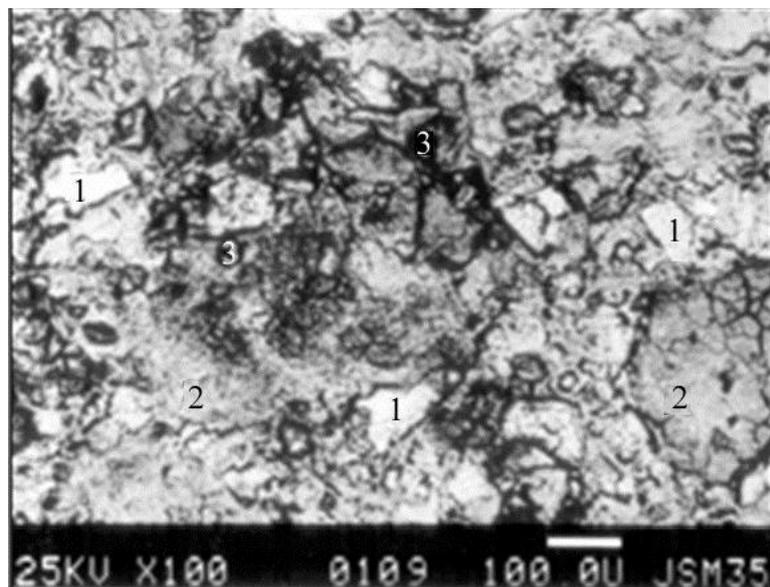


Рис. 4. Результаты электронной микроскопии для капсулированного образца таблетки содержащего 50 мас% Pd + 50 мас% PdI₂. 1,2,3 – области различного состава, как и в обр. № 1 (рис. 3).

Были изготовлены таблетки, содержащие 30, 50 и 70 мас.% иодида палладия и определена скорость выщелачивания иода (табл. 1). Представленные данные указывают на высокую химическую устойчивость матриц на основе металлического палладия. Начальные скорости выщелачивания иода находятся на уровне $2 \cdot 10^{-5}$ – $8 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут), и при дальнейшей выдержке скорости уменьшаются на порядок и составляют $8 \cdot 10^{-8}$ – $9 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут), в зависимости от содержания иодида палладия.

Были также проведены эксперименты по определению скорости выщелачивания иода из таблеток, подвергнутых химическому палладированию (табл. 2). Наличие поверхностного защитного слоя палладия приводит к существенному увеличению химической стойкости композиций. Содержание палладия в выщелате снижается на несколько порядков, а содержание иода – в 3–5 раз.

Таблица 1. Сравнение химической устойчивости композиций на основе палладия и иодида палладия (предел обнаружения иода 0,001 мг/л, палладия – 0,0002 мг/л).

Состав	Время выдержки, сут	Концентрация элементов в растворе, мг/л		R, г/(см ² ·сут)
		Pd	I	
70% Pd + 30% PdI ₂	13	0,041	≤0,003	6,3·10 ⁻⁹
	21	0,017	≤0,003	1,0·10 ⁻⁸
	47	≤0,001	≤0,003	3,1·10 ⁻⁹
	98	≤0,001	≤0,003	1,6·10 ⁻⁹
50% Pd + 50% PdI ₂	13	0,029	≤0,003	8,9·10 ⁻⁹
	21	0,004	≤0,003	1,4·10 ⁻⁸
	47	0,009	≤0,003	4,4·10 ⁻⁹
	98	0,041	≤0,003	2,3·10 ⁻⁹
30% Pd + 70% PdI ₂	13	0,041	≤0,003	1,0·10 ⁻⁸
	21	0,017	≤0,003	3,1·10 ⁻⁹
	47	≤0,001	≤0,003	1,6·10 ⁻⁹
	98	≤0,001	≤0,003	1,0·10 ⁻⁸

Таблица 2. Результаты опыта по определению скорости выщелачивания иода из таблеток с палладиевым покрытием.

Состав таблетки	Время выдержки, сут	R, г/(см ² ·сут)
50% Pd + 50% PdI ₂	26	9,0·10 ⁻⁵
	78	1,7·10 ⁻⁵
	210	4,2·10 ⁻⁶
(50% Pd + 50% PdI ₂)Pd	26	2,9·10 ⁻⁵
	78	1,2·10 ⁻⁵
	210	9,0·10 ⁻⁷

Таким образом, полученные результаты наглядно продемонстрировали возможности получения матричных металлокерамических композиций на основе металлического палладия с включениями иодида палладия.

На способ получения композиции для долговременного хранения иода-129 с использованием реакторного палладия был получен патент РФ [34].

В заключение следует остановиться на вопросе, связанным с возможностью использования предлагаемых композиций с иодидом палладия в цикле трансмутации ¹²⁹I.

Степень трансмутации ¹²⁹I за один цикл облучения составляет несколько процентов, и для полной трансмутации ¹²⁹I потребуются проведение нескольких циклов облучения. Иод из облученной мишени нужно будет выделять и вновь направлять на

трансмутацию. Поэтому необходимо разработать простые технологии изготовления мишеней и их переработки. Важным критерием выбора матриц для трансмутации иода является низкая способность к поглощению нейтронов, для того чтобы не происходило потери нейтронов, необходимых для осуществления процесса трансмутации. И облучение матриц не должно сопровождаться образованием долгоживущих продуктов активации.

Одним из возможных применений реакторного палладия, которое полностью снимает вопрос о присутствии радиоактивности в материале, является использование палладия в качестве конструкционного материала для создания контейнеров и мишеней для хранения радиоактивных материалов и облучения их в реакторе.

Используемый контейнер не должен вносить значительные возмущения в поток нейтронов в канале. Значения сечений палладия заметно выше сечений конструкционных материалов активной зоны реактора (цирконий, железо, никель), однако влияние контейнера не столь значительно, и уменьшение потока нейтронов в непосредственной близости от контейнера (размер $d = 1-2$ см, $h = 3-5$ см) составит примерно 15–20 %.

Сечение захвата нейтронов для спектра нейтронов вблизи твэла составляет для реактора типа PWR для палладия примерно 32,4, для иода 16,6 барн, в теплоносителе соответственно 42 и 26,7 барн. Эти значения говорят о серьезной конкуренции реакции нейтронного захвата между палладием и иодом, облучение иода в виде соединения с палладием может увеличить время экспозиции примерно в 3 раза.

При облучении палладия могут накапливаться достаточно долгоживущие нуклиды серебра и гадолиния, неприятные с точки зрения формирования дозовой нагрузки. Оценки показывают, что за год облучения может быть накоплено до 0,1% атомов серебра и гадолиния, что вызовет активность несколько кюри на грамм палладия.

Таким образом, нейтронно-физические характеристики палладия весьма посредственны с точки зрения конструкционного материала, однако преимущества при переработке мишеней, позволяют считать палладий вполне пригодным для указанных целей.

Заключение

Для вариантов контролируемого хранения или захоронения иода в форме малорастворимых соединений, включенных в различные композиции, существует много самых разнообразных подходов, и главными целями предлагаемых решений является обеспечение контролируемого хранения, уменьшение объемов образующихся конечных форм иодсодержащих отходов и максимальное упрощения технологии их переработки (включая возможные циклы трансмутации).

В данном случае сама идея использовать продукты деления, которые содержатся в облученном топливе, для синтеза соединений, пригодных в качестве материалов для длительного хранения или захоронения иода-129 и для изготовления мишеней в цикле трансмутации, представляется достаточно заманчивой и не вызывает серьезных возражений.

Полученные первые экспериментальные результаты позволяют сделать вывод, что использование «реакторного» палладия как материала для иммобилизации радионуклидов иода-129 представляется вполне оправданным (вследствие заведомого присутствия радиоактивного нуклида ^{107}Pd не требуется очистка от других, сопутствующих продуктов деления).

Список литературы

1. Shirasu Y., Minato K. Selection of Chemical Forms of Iodine for Transmutation of ^{129}I // *J. Nucl. Mater.* 2003. Vol. 320, N 1–2. P. 25–30.
2. Ровный С. И., Пятин Н. П., Истомин И. А. Улавливание ^{129}I при переработке отработавшего ядерного топлива энергетических реакторов // *Атом. энергия.* 2002. Т. 92. № 6. С. 496–497.
3. Рихванов Л. П. Общие и региональные проблемы радиоэкологии. Томск: ТПУ. 1997. 384 с.
4. Kihara T., Sakurai T., Nakano Y. et al. Iodine Behavior During Dissolution Process Within NUCEF-BECKY // *Proc. 5th Int. Nucl. Conf. on Recycling, Conditioning and Disposal, RECOD'98.* Nice Acropolis, France. Oct. 25–28, 1998. P. 830–837.
5. Sakurai T., Takahashi A., Ishikawa N. et al. The Iodine Species and Their Behavior in the Dissolution of Spent Fuel Species // *Nucl. Technol.* 1992. Vol. 99. P. 70.
6. Mineo H., Uchiyama G., Hotoku S. et al. Spent Fuel Test of Advanced PUREX-process: PARC // *Proc. Intern. Conf. Global'99.* Jackson Hole, Wyoming 29 Aug. – 3 Sept. 1999.
7. Uchiyama G., Mineo H., Asakura T. et al. Advanced Technologies for Long-Lived Nuclide Separation in Reprocessing // *Proc. Int. Conf. «Back-end of Fuel Cycle: from Research to Solution»*, Global'01. Paris, France Sept. 9–13, 2001. CD-ROM. Report No 012.
8. Uchiyama G., Mineo H., Asakura T. et al. PARC Process as Advanced PUREX Process // *JAERI-Conf 2002-004.* P. 197–204.
9. Iizuka M., Fujisaki S., Mineo H. et al. Study on behavior and treatment of radioiodine and carbon-14 at reprocessing of spent fuel // *5th Seminar NUCEF.* Tokai, Ibaraki. Feb. 27, 2001. JAERI-Conf-2001-015. P. 42–43.
10. Modolo G., Odoj R. Investigations on the partitioning ^{129}I from silver-impregnated silica in preparation for future transmutation // *Nucl. Technol.* 1997. Vol. 117. N 1. P. 80–86.
11. Веселов В. К., Галкин Б. Я., Исупов В. К. и др. Обращение с иодом-129 в процессе переработки ОЯТ // Третья рос. конф. по радиохимии. «Радиохимия-2000» Тез. докл. СПб., 28 ноября–1 декабря 2000. С. 122.
12. Treatment, Conditioning and Disposal of Iodine-129: Tech. Rep. Ser. N 276. Vienna: IAEA, 1987.
13. Fujipara H., Murase T., Nishi T. et al. Low Temperature Vitrification of Radioiodine Using $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ Glass System / *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1999. Vol. 556. P. 375–382.
14. Noshita K., Nishi T., Yoshida T. et al. Vitrification Technique of Radioactive Waste Using $\text{AgI-Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ Glass System. *Int. Conf. Radioactive Waste Management and Environmental Remediation.* Proc. ASME, New York. 1999. P 107–112.
15. Mukunoki A., Chiba T., Suzuki Y.: Further Development of Iodine Immobilization Technique by Low Temperature Vitrification with BiPbO_2I . The 12th Int. Conf. on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management (ICEM'09). Liverpool, UK, Oct. 11-15. 2009.
16. Perera D. S., Vance E. R., Trautman R. L., Begg B. D. Current Research on I-129 Immobilization // *Proc. Intern. Conf. «Waste Management'04»*, Feb. 29 – March 4, 2004, Tucson, Arizona, USA

17. Tanabe H., Sakuragi T., Yamaguchi K., Sato T. et al. Development of New Waste Forms to Immobilize Iodine-129 Released from a Spent Fuel Reprocessing Plant // *Adv. Sci. Technol.* 2010. Vol. 73. P. 158–170.
18. Amaya T., Mukunoki A. and Shibuya M. Study of $\text{BiPbO}_2\text{NO}_3$ for I-129 Fixation under Reducing Conditions: MRS 2000.
19. Amaya T., Mukunoki A., Shibuya M. and Kodama H: Leaching of Iodine Ion from BiPbO_2I under Reducing Conditions. The 8th Int. Conf. on Environmental Management (ICEM'01). Bruges, Belgium, Sep. 30-Oct. 4. 2001.
20. Mukunoki A., Chiba T., Suzuki Y. Further Development of Iodine Immobilization Technique by Low Temperature Vitrification with BiPbO_2I / ICEM 2009.
21. Makazawa T. Iodine Immobilization by Sodalite Waste Form / *Mater: Res. Soc. Symp. Proc.* Sydney, Australia, Aug. 27–31, 2000.
22. Babad H., Strachan M. US Patent 4229317. 1980. Method of Immobilizing Radioactive Iodine.
23. Nakazawa T., Kato H., Okada K., et al. Iodine Immobilization by Sodalite Waste Form // *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIV. Mater. Res. Soc. Sym. Proc.* Vol. 663. Warrendale, PA, USA: Mater. Res. Soc. 2001. P. 51–57.
24. Advocat T., Fillet C., Bart F. et al. New Conditionings for Enhanced Separation Long-Lived Radionuclides // *Proc. Int. Conf. «Back-end of Fuel Cycle: from Research to Solution»*, Global'01. Paris, France, Sept. 9–13, 2001.
25. Kato H., Kato O., Tanabe H. Review of Immobilization Techniques of Radioactive Iodine for Geological Disposal // *Proc. Int. Symp. NUCEF-2001.* Tokai, Japan. JAERI. 31 Oct. – 2 Nov. 2002. P. 697–704.
26. Izumi J., Vanagisawa I. Katurai K. et al. Multi-Layered Distributed Waste Form of ^{129}I – Study on Iodine Fixation of Iodine Adsorbed Zeolite by Silica CVD // *Proc. Symp. «Waste Management'2000»*. 2000, Tucson, USA, Feb. 27 – March 2.
27. Tomita F., Kaneko K. et al.: Development of Iodine Immobilization Process with Cementitious Materials: ICEM'1999.
28. Toyohara M., Kaneko M., Ueda H. et al. Iodine Sorption to Mixed Solid Alumina sement and Calcium Compounds // *J. Nucl. Sci. Technol.* 2000. Vol. 37, N 11. P. 970–978.
29. Stennett M. C., Pinnock I. J., Hyatt N. C. Rapid Synthesis of $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{I}$, for the Immobilisation of Iodine Radioisotopes, by Microwave Dielectric Heating // *Journal of Nuclear Materials.* 2011. Vol. 414. Issue 3. P. 352–359.
30. Wada R., Nishimura T. et al. // Fixation Radioactive Iodine by Hot Isostatic Pressing. ICEM'1999. Session 35(L-7) 1999. N 20.
31. Japan Nuclear Cycle Development Institute and the Federation of Electric Power Companies: Progress Report on Disposal Concept for TRU Waste in Japan. 2000.
32. Inagaki Y., Imamura T. et al: Aqueous Dissolution of Silver Iodine and Associated Iodine Release under Reducing Conditions with FeCl_2 Solution // *J. Nucl. Sci. Technol.* 2008. Vol.45. N 9. P. 859–866.
33. Исупов В. К., Веселов В. К., Галкин Б. Я. и др. Патент РФ № 2090945. Оpubл. 20.09.97. Композиция для долговременного хранения иода-129 // *БИ.* 1997. № 26.
34. Похитонов Ю. А., Стрелков С. А., Веселов В. К. Патент РФ № 2341836 Оpubл. 20.12.2008. Композиция для долговременного хранения иода-129 // *БИ.* 2008. № 5.

Matrices for the iodine-129 immobilization and the prospects of “reactor” palladium using

Yu. A. Pokhitonov

The problem of radioiodine management receives much attention today in connection with increasing stringency of requirements for environmental protection. For the synthesis of compounds suitable as materials for prolonged storage or final disposal of iodine-129, it seems very promising to use fission products contained in irradiated fuel. The known low-soluble palladium iodide can be used as a compound for long-term storage and/or final disposal of iodine radionuclides. The use of artificial “reactor” palladium for these purposes seems quite reasonable in this case (it is evident that the use of natural palladium is impossible because of its high cost and short supply). The goal of this work was synthesis matrices based on the of “reactor” palladium for immobilization of iodine-129. The incorporation of iodine-129 into Pd-based matrix would allow obtaining a material with low leach rate, suitable for safe long-term storage.

Синтез палладийсодержащих матричных композиций для иммобилизации ТПЭ

Ю. А. Похитонов

В статье приведен обзор литературных данных, касающихся современного подхода к выбору композиций для иммобилизации трансплутониевых элементов. По мнению автора, представляет интерес рассмотреть проблему выделения «реакторного» палладия с целью его использования при переработке отходов радиохимических предприятий (например, иммобилизация ^{129}I или ТПЭ), где неважно присутствие радиоактивного нуклида ^{107}Pd и не требуется очистка от других продуктов деления. Отличительной чертой палладия по сравнению с остальными платиноидами является его способность растворяться в азотной кислоте. Поэтому, если использовать материалы на основе палладия для длительного хранения ТПЭ и возникнет необходимость их извлечь, будет достаточно провести растворение в азотной кислоте с последующим экстракционным извлечением (разделением) интересующих элементов (например, америций, кюрий). Приведены результаты экспериментов по синтезу металлокерамических композиций на основе палладия, включающих оксиды редкоземельных металлов, как аналогов трансплутониевых элементов. Представлены физико-химические характеристики полученных образцов (механическая прочность, данные по скорости выщелачивания).

Введение

Рассматривая варианты построения технологических схем переработки топлива, включающие фракционирование ВАО, необходимо отметить, что реализация принципа фракционирования является лишь первым шагом на пути последующего синтеза материалов, обеспечивающих безопасное хранение долгоживущих радионуклидов на протяжении многих тысяч лет.

Относительная опасность долгоживущих радионуклидов при их размещении в хранилище через различные интервалы времени определяется с помощью дозовых коэффициентов f_i (Зв/Бк) и через 1000 лет выдержки наибольшую радиационную опасность представляют ^{99}Tc , ^{129}I , ^{239}Pu , ^{240}Pu , ^{241}Am и ^{243}Am [1].

Основными критериями и требованиями к окончательной форме отходов являются высокая химическая и физическая стабильность, хорошая теплопроводность, механическая и радиационная устойчивость, а также фазовая устойчивость и совместимость с компонентами отходов [2, 3]. В настоящее время в литературе имеются данные о синтезе самых разнообразных соединений, но при этом, пожалуй, самое большое число публикаций посвящено материалам на основе циркония [4–6]. Вместе с тем, именно высокая химическая устойчивость указанных материалов исключает любую возможность проводить извлечение из них трансураниевых элементов, которые в будущем могли бы быть использованы или направлены на дальнейшую переработку с использованием процесса трансмутации.

В данной ситуации и появилась идея использовать в качестве материалов для иммобилизации ТУЭ, «реакторный» палладий, являющийся продуктом деления ядерного топлива. Отличительной чертой палладия по сравнению с остальными платиноидами является его способность растворяться в азотной кислоте. Поэтому, если в будущем возникнет необходимость извлечь ТУЭ, то использование материалов на основе «реакторного» палладия дает возможность провести растворение композиции в азотной кислоте и последующее выделение интересующих элементов (например, америций, кюрий).

Целью данной работы являлось проведение экспериментальных исследований по синтезу термохимически стойких матриц на основе «реакторного» палладия, пригодных в качестве материала для иммобилизации ТУЭ (композиция с палладием может быть использована и в качестве мишени для трансмутации этих же элементов).

Результаты и обсуждение

Прежде чем приступить к описанию проведенных экспериментов, следует остановиться на вопросе выбора и характеристик материалов для иммобилизации актиноидов, используемых в настоящее время. И нельзя забывать, что для кондиционирования ВАО в промышленном масштабе используется только один процесс, а именно остекловывание.

В качестве потенциальных матриц для иммобилизации U, Pu и Am были исследованы стекла, содержащие 55% оксидов лантаноидов [7]. Количество отходов, которое можно включать в стекла, ограничивается главным образом проблемами производства, а не выщелачиваемостью продукта [8].

Стеклокерамики производят таким же способом, что и стекла, но с дополнительной стадией нагрева, при которой стекло частично кристаллизуется. В Канаде была разработана стеклокерамика с включенным в стеклофазу кристаллическим сфеном (CaTiSiO_5). В структуру сфена могут быть включены актиноиды и продукты деления [9]. Стеклокерамические материалы обладают рядом преимуществ по сравнению со стекломатрицей – более высокая термическая стабильность, лучшие механические свойства и способность удерживать в своем составе большее количество отходов.

Но дополнительная стадия нагрева при изготовлении стеклокерамики делает ее более дорогой по сравнению с боросиликатным стеклом.

В настоящее время большинством ученых признается, что стабильность стекла не может быть гарантирована на период до сотен тысяч лет, хотя известны работы с целью доказательства возможности применения стекла для иммобилизации долгоживущих радионуклидов [10].

Систематические исследования кристаллических форм для иммобилизации ВАО начались в 1980-х гг.

В противоположность стеклоподобной матрице, в которой радионуклиды гомогенно распределены по всему объему, в кристаллической керамике радионуклиды входят в кристаллическую решетку соответствующей кристаллической фазы, что обеспечивает их более прочное удерживание. Кристаллические фазы керамики, как правило, являются синтетическими аналогами природных долгоживущих минералов.

В состав Синрока входят синтетические аналоги природных минералов: цирконолита ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$, 30 мас%), голландита ($\text{BaAl}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, 30 мас%), перовскита (CaTiO_3 , 20 мас%), рутила (TiO_2 , 15 мас%), а также металлические сплавы (5 мас%).

В многочисленных исследованиях установлено, что элементы ВАО в виде твердого раствора распределяются в фазах синрока следующим образом: в цирконолите – РЗЭ и актиноиды, в перовските – Sr, РЗЭ и актиноиды, в голландите – Cs, Ba и Rb; такие элементы, как Ru, Rh, Pd, Se и Tc, образуют металлические сплавы, которые распределяются в титанатных фазах [11]. Производство Синрока является более сложным, чем производство стекла, и стоимость производства сравнима или выше стоимости получения стеклоподобной матрицы. Актиниоды фиксируются в Синроке очень прочно. Например скорость выщелачивания Cm при 70 °C составляет $8 \cdot 10^{-6}$ г/(м²·сут) в первый момент и достигает значения $6 \cdot 10^{-8}$ г/(м²·сут) через 500 сут [12].

Известны способы синтеза и других материалов, пригодных для надежной иммобилизации актиноидов в кристаллических фазах. В качестве наиболее перспективных из них рассматриваются пирохлор, цирконолит, циркон, диоксид циркония, перовскит, гранат и монацит.

В синтетических образцах пирохлоровой керамики содержание UO_2 и PuO_2 может достигать 55–60 мас.%, а синтетический цирконолит может включать 27, 20, 11% UO_2 , ThO_2 и PuO_2 соответственно. Скорость выщелачивания актиноидов (U, Np, Pu) из цирконолита составляет 10^{-4} – 10^{-5} г/(м²·сут), а из пирохлора, –на один порядок выше [5, 13].

Введение трехвалентных лантаноидов в места кислородных вакансий в кристаллической решетке ZrO_2 стабилизирует ее кубическую модификацию, обладающую очень высокой радиационной устойчивостью. В опытах с Ce и Nd, моделирующих актиноиды, было установлено, что скорость выщелачивания Y, Ce, Nd при 150 °C в 0,1 моль/л HNO_3 через 28 сут оказалась ниже 10^{-6} г/(см²·сут) [4–6]. Скорость выщелачивания Np из керамики на основе ZrO_2 не существенно изменяется с повышением содержания Np в керамике до 40%, что является весьма важным показателем [14].

Природный минерал циркон (идеализированная формула ZrSiO_4) является чрезвычайно устойчивым минералом.

Керамическая матрица на основе циркона и кубического диоксида циркония отличается превосходной физико–химической и радиационной устойчивостью и высокой склонностью их кристаллических решеток к изоморфным замещениям. Керамика на основе циркона с 5–6 вес.% Pu была получена соосаждением при 60–70 °C оксалатов Zr–Pu с оксалатом аммония, кальцинацией продукта при 600 °C, последующим холодным прессованием и спеканием на воздухе при 1450–1500 °C [6].

Лабораторные исследования химической устойчивости кристаллического циркона показали, что он является очень малорастворимым: равновесные концентрации Zr и Si в растворе при 25 °C составляют около 10^{-9} моль/л. Скорость растворения даже аморфного ZrSiO_4 ниже, чем долгосрочная скорость выщелачивания боросиликатного стекла (10^{-7} моль/(см²·сут) при 80 °C, pH 4,5 и 10^{-5} моль/(м²·сут) при 98 °C соответственно) [15].

Измерение скоростей выщелачивания ^{90}Sr , ^{147}Pm , ^{238}Pu и ^{241}Am из перовскитовой керамики показали, что на седьмые сутки контакта с дистиллированной водой они находятся на уровне $\sim 10^{-4}$ г/(м²·сут) [16].

В последние годы в качестве матрицы для иммобилизации актиноидов в России проводят исследование муратаита [17], граната [18] и монацита [19].

Вполне очевидно, что главным достоинством перечисленных классов соединений является их высокая химическая и радиационная устойчивость, что позволяет использовать их в качестве материалов для надежной изоляции долгоживущих радионуклидов и трансурановых элементов.

В то же время, как уже было отмечено во Введении, именно высокая химическая устойчивость указанных материалов исключает возможность проводить из них извлечение трансурановых элементов, которые в будущем могли бы быть использованы или направлены на переработку с использованием процесса трансмутации.

На первом этапе экспериментальных исследований были проведены опыты по прессованию порошков палладия. Целью работы явилось выяснение влияния добавок связующего на механическую прочность спрессованных таблеток, которые предполагалось использовать в качестве композиции для включения ТПЭ [20].

Порошок металлического палладия содержал наряду с основной фазой ($C_{Pd} = 93\%$), небольшие количества оксидов ($\sim 3\%$) и гидроксидов $< 1\%$ палладия, а также некую фазу X ($\sim 5\%$), которую не удалось идентифицировать по рентгенограмме. Кроме того, порошок палладия содержал примесные элементы, форма вхождения которых в образец не ясна. Порошки представляли собой системы практически одинаковой степени дисперсности, $D_{cp} = \sim 0,35$ мкм.

В качестве связующего использовали раствор парафина в гептане. Масса связующего составляла 0,2–3,0% от массы порошка металлического палладия. После холодного прессования в стальных пресс-формах полученные таблетки подвергали термообработке в муфеле. Далее оценивали состояние образцов по показателю их прочности.

С учетом вида и размера образцов из технически возможных видов испытаний для оценки их состояния были приняты:

- определение твердости по методу Виккерса (ГОСТ 2999-75), нагрузка 1 кгс;
- нагружение сжатием до предельно возможного усилия.

Приведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы.

При сравнении механической прочности образцов, полученных с разным количеством связующего, не удалось выявить существенной разницы (табл. 1).

Из способов компактирования только термообработка при 1000 °С приводит к пластическому деформированию образца. В остальных случаях происходило хрупкое разрушение таблеток путем дробления. Внешний вид таблеток, полученных после механических испытаний, представлен на рис. 1.

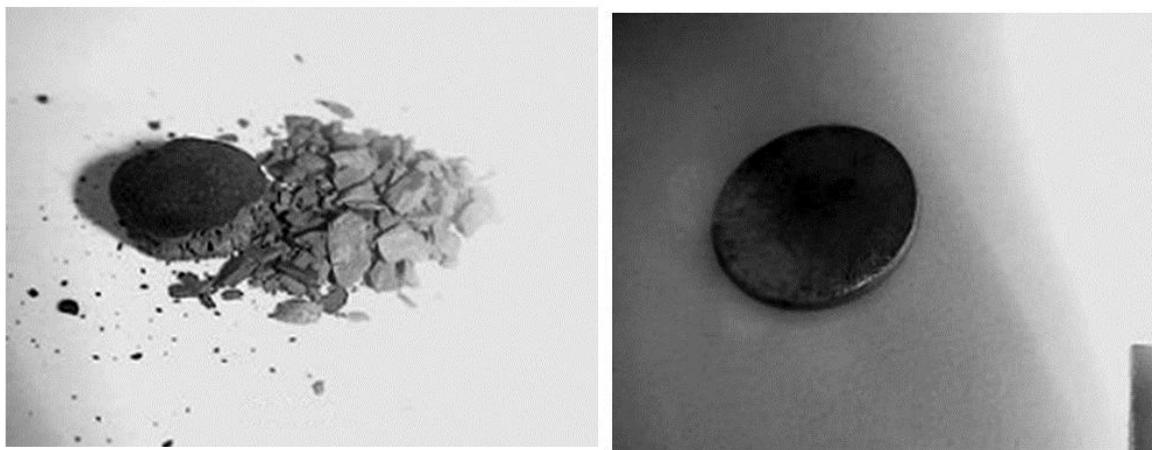


Рис.1. Внешний вид таблеток, спрессованных из порошка металлического палладия и подвергнутых испытанию на прочность. Таблетки получены: прессованием с добавкой связующего (1% парафина в гептане) без термообработки (а) и прессованием без связующего с последующей прокалкой при 1000 °С (б).

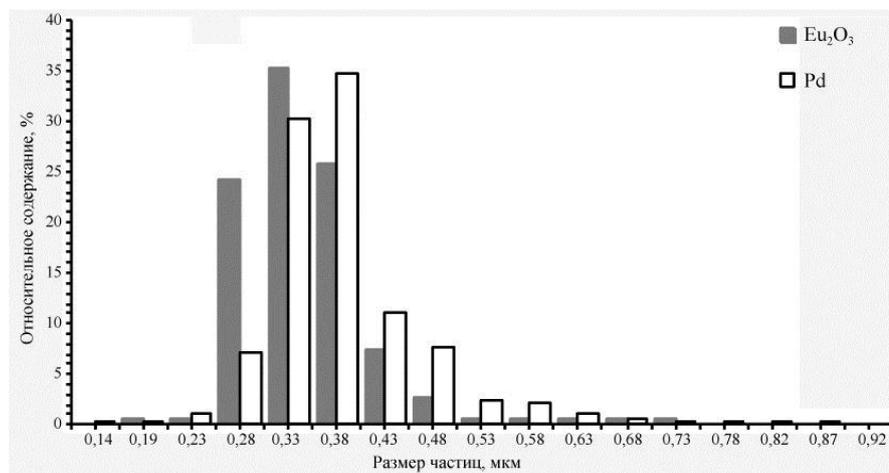
На следующем этапе исследований были проведены эксперименты по синтезу материалов на основе металлического палладия и оксида европия. В качестве исходных материалов были использованы порошки металлического палладия и оксида европия, полученного путем оксалатного осаждения с последующей прокалкой осадка.

Фазовый состав порошка оксида европия полностью соответствовал исходному продукту (содержание $Eu_2O_3 = 100\%$). Данные по распределению порошков палладия и оксида европия по размерам представлены на рис. 2.

Таблица. 1. Результаты механических испытаний таблеток палладия

Условия прессования таблеток	Массогабаритные характеристики				HV1	P, кгс	F_m/F_0 Кгс/мм ²	Состояние образца после проведения испытаний
	M, г	H, мм	∅, мм	ρ, г/см ³				
Pd + 0,5 мас% парафина	1,92	4,2	10,0	5,82	21,3	800	10,2	Разрушение в виде дробления образца, (рис. 1, а)
Pd + 1,0 мас% парафина	1,97	4,5	10,0	5,58	18,0	800	10,2	
Pd + 3,0 мас% парафина	1,97	4,6	10,0	5,46	17,9	800	10,2	
Pd	2,00	4,4	10,0	5,79	25,8	1020	13,0	
Pd	2,04	4,6	10,0	5,65				
То же после отжига при 1000 °С	2,01	3,56	8,24	10,6	79,2	5000 9000	94,7 189,4	Осадка без разрушения до P = 5000, ∅ = 10,7, H = 2,4, P = 9000, ∅ = 12,5, H = 1,5 (см, рис. 1, б)
Pd + 0,2 мас% парафина	1,99	4,5	10	5,63	24,9	980	12,5	Разрушение в виде дробления образца и разброса частиц (см, рис. 1, а)
Pd + 0,2 мас% парафина	2,19	5,1	10	5,47				
То же после отжига при 300 °С	1,99	5,05	10,1	4,92	41,7	2000	25,5	
Pd + 0,2 мас% парафина	2,02	4,4	10,0	5,85				Осадка без разрушения до P = 5000, ∅ = 10,5, H = 2,1 (рис. 1, б)
То же после отжига при 1000 °С	1,99	3,48	8,21	10,81	67,3	5000 1000	97,1 194,2 (84,2)*	
Pd, прессование при P = 200 кгс/см ²	1,93	7,6	10	3,23	1,85	60	0,76	Разрушение в виде дробления образца,
Pd, прессование при P = 320 кгс/см ²	2,03	6,8	10	3,80	4,13	165	4,1	
Pd, прессование при P = 620 кгс/см ²	2,01	5,6	10	4,57	8,05	320	4,1	

* значение удельной нагрузки по отношению к площади деформированного образца ($P_{уд} = P_m/F_1$)

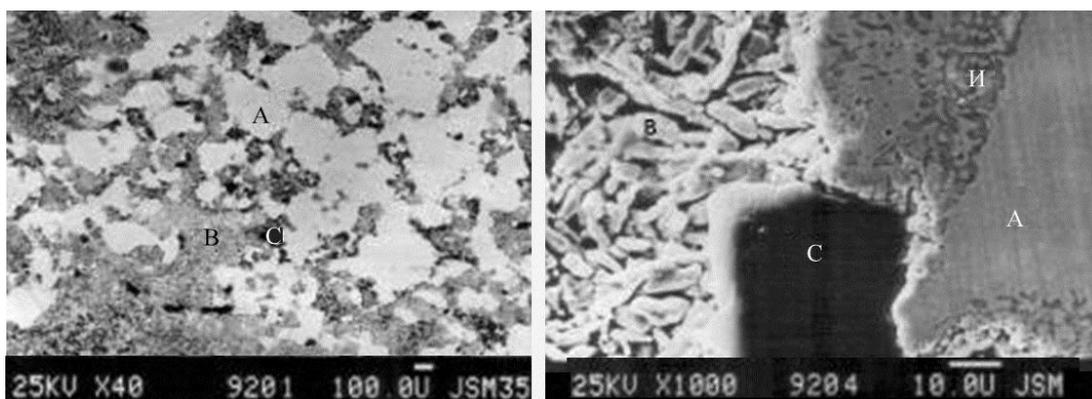
Рис. 2. Распределение порошков Pd и Eu₂O₃ по размерам.

Формование таблеток из порошка металлического палладия с наполнителем (оксиды редкоземельных элементов или урана) проводили на установке, которая состояла из высокочастотного генератора, форвакуумной камеры, насосной станции и пресса. Пресс-формы были изготовлены из графита и прессование проводили в среде аргона.

Взвешенные порции смеси порошков металлического палладия и оксида европия (3–4 г) помещали в пресс-форму. Пресс-форму помещали внутри индуктора. Камеру вакуумировали и заполняли аргоном. Прессование порошка проводилось в течение 1 ч при заданной температуре и давлении.

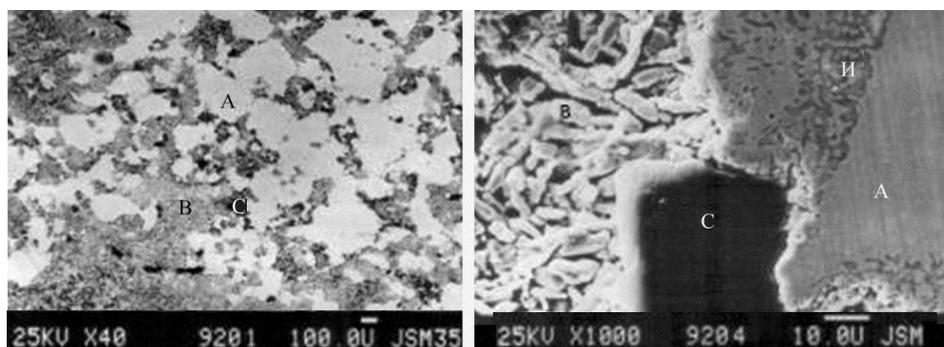
Для анализа полученных композиций использовали рентгенофазовый анализ (РФА), при котором проводили регистрацию дифракционных спектров отражения от фазовых структур в составе образца и идентификацию их по каталогу (аморфная составляющая при этом не регистрируется). Отражения с большой шириной пиков могут соответствовать различным изоструктурным фазам с близкими параметрами решетки. Чувствительность РФА ~5 мас. %.

Исследования структуры поверхности спрессованных таблеток проводили с использованием растрового электронного микроскопа JSM-35CF (фирмы JEOL). Для формирования электронно-микроскопического изображения использовали сигналы вторичных и отраженных электронов (ВЭ, ОЭ), позволяющие получить соответственно морфологический и композиционный контраст изображения (рис. 3 и 4).



- 1) 302-1, (ОЭ): А – Pd: $S/S_0 = 0,5$, В – Eu_2O_3 ,
 С – X фаза: $S/S_0 = 0,07$, $L_C = 40 \times 80$ мкм, S/S_0 – относительная площадь, занимаемая фазой
- 2) 302-1, (BЭ): С – X фаза – $L_B = 3 \times 7$ мкм (размер кристаллитов Eu_2O_3), интерфаза: твердый раствор (Pd– Eu_2O_3)

Рис. 3. Данные РЭМ для образца 302-1. (50 мас% Pd + 50 мас% Eu_2O_3).



- 1) 303-1, (ОЭ): А – Pd: $S/S_0 = 0,5$, В – Eu_2O_3 ,
 С – X фаза: $S/S_0 = 0,07$, $L_C = 40 \times 80$ мкм, S/S_0 – относительная площадь, занимаемая фазой
- 2) 303-1, (BЭ): С – X фаза – $L_B = 3 \times 7$ мкм (размер кристаллитов Eu_2O_3), интерфаза: твердый раствор (Pd– Eu_2O_3)

Рис. 4. Данные РЭМ для образца 303-1. (30 мас% Pd + 70 мас% Eu_2O_3).

Полученные после прессования таблетки Pd + Eu₂O₃ имеют четко выраженную фазовую структуру, соответствующую исходным компонентам (Eu₂O₃, Pd) и данным рентгенофазового анализа (РФА). Однако наряду с ними в образцах присутствует фаза (~3–5%), состав и природу которой установить не удалось. На снимках в ОЭ эта фаза представлена темными областями С (не путать с порами), имеющими размеры 20–80 мкм, занимающими ~3–5% площади и отличающимися от других фаз пониженным содержанием Eu и Pd.

На фотографиях, полученных с помощью растрового электронного микроскопа, отчетливо видны три фазы: А, В, С, неравномерно распределенных по поверхности таблеток.

Результаты табл. 3 показывают, что фаза А (белые области) содержат в основном металлический палладий, фаза В (серые области) – в основном оксид европия. Фаза С представляет собой, скорее всего, твердый раствор (Pd–Eu₂O₃) и рентгеноаморфное вещество, вероятно, следы углерода из графитовой матрицы. Содержание оксида европия и металлического палладия соответствовало составу, заданному при приготовлении таблеток.

Что касается фазы Х то, при анализе было отмечено, что суммарное содержание всех анализируемых элементов в этой фазе менее 100% (~50–60%).

Вероятно, это связано с тем, что в эту фазу входит рентгеноаморфная составляющая какого-то легкого компонента ($Z < 11$), например, углерод в виде сажи, который мог попасть в таблетку из пресс-формы. Данное предположение согласуется с визуальными наблюдениями пресс-формы после прессования таблеток.

Полученные результаты элементного состава полученных образцов представлены в табл. 2, 3. Внешний вид таблеток с содержанием европия 50% (А) и 70% (Б) представлен на рис. 5.

Таблица 2. Данные рентгенофазового анализа (РФА) для образцов 302-1 и 303-1 (на полированной поверхности).

Фазы	Участки анализа (№ 302-1)				Участки анализа (№ 303-1)			
	среднее	А	В	С	среднее	А	В	С
Eu ₂ O ₃	55	0–5	98	80–70	75*	0–5	95–90	55
Pd	40	100–95	1–4	0–10	20	100–95	5–10	5
Х	~5	0	0	20	~3	0	0	40

* моноклинная модификация

Таблица 3. Данные рентгеноморфологического анализа (РМА) образцов (на полированной поверхности)

№ 302-1	Al	S	Cl	Pd	Eu	№ 303-1	Al	S	Cl	Pd	Eu
Среднее**	0,7	0,6	0,3	40,6	57,6	Среднее	0,5	0,3	0,4	17,9	70,9
А	0	1	0	95–100	5–0	А	0	0,6	0,3	97,4	2,5
В	0,9	0	0	1–4	84	В	0,8	0	0	6–12	78,4
С*	0,3	0,3	1	0–10	55–70	С*	0	0	2	0–10	30–50

* неидентифицированная по РФА фаза (темная), ** данные снимались с участков ~5 мм²



Рис. 5. Внешний вид таблеток с содержанием оксида европия 50% (а) и 70% (б)

На следующем этапе исследований в аналогичных условиях были синтезированы несколько образцов на основе палладия и смеси оксидов урана и церия.

Для всех полученных образцов была определена скорость выщелачивания. Для определения химической устойчивости образцов нами был выбран статический метод определения скоростей выщелачивания в дистиллированной воде как наиболее простой по аппаратурному оформлению. За основу были взяты условия проведения экспериментов, изложенные в ГОСТ Р 52126–2003, в котором, по нашему мнению, учтены основные требования и условия проведения опытов других широко используемых методик.

Исследуемые образцы массой 2–5 г помещали в полипропиленовые или тефлоновые емкости с герметичной крышкой и заливали дистиллированной водой ($V = 50$ мл). Через определенные интервалы времени (1, 3, 7, 10, 14, 21, 28 сут и далее ежемесячно) воду заменяли после промывки таблеток. В растворе определяли содержание основных компонентов матрицы (Pd, Eu, U, Ce). Для анализа элементов использовали эмиссионный спектральный метод анализа, люминесцентный и с индуктивносвязанной плазмой (ICP MS).

Полученные результаты представлены в табл. 4.

Как видно из таблицы, концентрация европия в выщелатах находятся ниже или на пределе чувствительности метода анализа, поэтому полученные значения можно трактовать как оценочные. Значения рассчитанных скоростей выщелачивания находятся на уровне 10^{-6} – 10^{-7} г/(см²·сут).

Следует заметить, что в соответствии с ГОСТ Р 50926–96 скорости выщелачивания актиноидов (Pu) из матриц, используемых для длительного захоронения ВАО, должны находиться на уровне 10^{-6} г/(см²·сут). Скорости выщелачивания для урана и плутония из известных матриц на основе стекла или керамики различных типов находятся на уровне 10^{-4} – 10^{-5} г/(см²·сут).

Полученные нами данные показывают, что химическая устойчивость изучаемых композиций не уступает стойкости известных матриц. Следовательно, использование их для длительного хранения или трансмутации представляется вполне оправданным. При необходимости радионуклиды, включенные в палладиевую композицию, могут быть легко извлечены с использованием известных методов.

Таблица 4. Скорость выщелачивания европия из металлокерамической композиции на основе палладия

Состав, отношение Pd/Eu ₂ O ₃	Время, сут	Концентрация Eu, мг/л	Скорость выщелачивания, г/см ² ·сут
70/30 (таблетка № 301-1)	1	< 1	$<4,3 \cdot 10^{-5}$
	5	< 1	$<1,2 \cdot 10^{-5}$
	12	< 1	$<4,8 \cdot 10^{-6}$
	19	< 1	$<4,8 \cdot 10^{-6}$
	37	< 1	$<1,7 \cdot 10^{-6}$
	67	< 1	$<1,6 \cdot 10^{-6}$
	128	< 1	$<7,7 \cdot 10^{-7}$
	1	< 1	$<2,7 \cdot 10^{-5}$
50/50 (таблетка № 302-01)	5	< 1	$<6,8 \cdot 10^{-6}$
	12	1,0	$3,9 \cdot 10^{-6}$
	19	1,0	$3,9 \cdot 10^{-6}$
	37	2,5	$2,4 \cdot 10^{-6}$
	67	2,4	$2,2 \cdot 10^{-6}$
	128	2,2	$9,0 \cdot 10^{-7}$
30/70 (таблетка № 303-1)	1	<1	$<1,6 \cdot 10^{-5}$
	5	<1	$<4,0 \cdot 10^{-6}$
	12	1,0	$2,3 \cdot 10^{-6}$
	19	1,0	$2,3 \cdot 10^{-6}$
	37	1,0	$5,8 \cdot 10^{-7}$
	67	1,0	$5,5 \cdot 10^{-7}$
	128	1,5	$3,8 \cdot 10^{-7}$

Можно ли добиться увеличения химической устойчивости (снижения скорости выщелачивания) по сравнению с уже достигнутым результатом?

С этой целью прессованные таблетки (Pd–Eu₂O₃) были подвергнуты химическому палладированию, (такой прием был использован ранее в работе по синтезу композиций для иммобилизации иода-129 [21]). Для нанесения палладиевого покрытия применяли обычный состав, используемый для химического палладирования. Были обработаны 2 образца Pd–Eu₂O₃ с содержанием Eu₂O₃ 50 и 70 мас%.

Поскольку таблетки обладают некоторой пористостью, определение толщины полученного слоя палладия по массе осажденного металла не может быть точным. Осаждение проводили в режиме длительной обработки (2 ч) при температуре 50 °С с таким расчетом, чтобы толщина слоя палладия (рассчитанная на геометрическую поверхность таблеток) составила приблизительно 10 мкм. В проведенных экспериментах расчетная толщина слоя палладиевого покрытия составила 6,3 и 5,9 мкм для таблеток с содержанием Eu₂O₃ 50 и 70%.

Внешний вид таблеток после палладирования практически не изменился. Образцы были переданы на исследование структуры и химической устойчивости.

Анализ РФА для этих объектов не проводили, поскольку полировку поверхности таблеток перед выщелачиванием не планировали. Результаты проведенных анализов с использованием методов РЭМ и РМА представлены в табл. 5. и на рис. 6, 7.

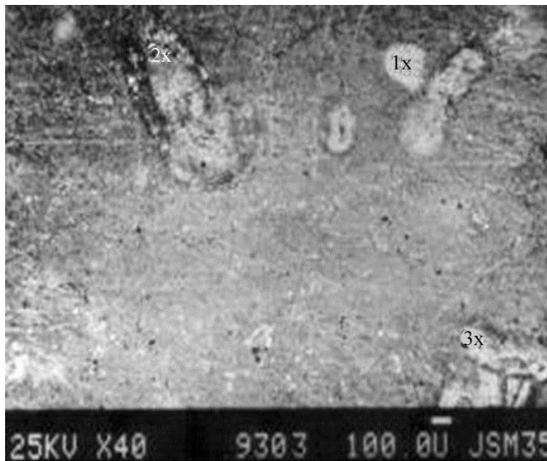
Результаты анализа капсулированных образцов указывают на то, что Pd-покрытие имеет блочную ($D_{\text{бл}} \sim 200$ мкм) пористую структуру ($D_{\text{п}} \sim 3$ мкм) и неоднородно по составу вследствие локальной разницы толщины покрытия. Скорее всего, покрытие из металлического палладия не имеет сквозных трещин, но толщина этого покрытия варьируется в широких пределах, от 0,1 до 1,5 мкм.

Таблица 5. Данные РМА для образцов № 220 и № 230 (капсулированы палладием).

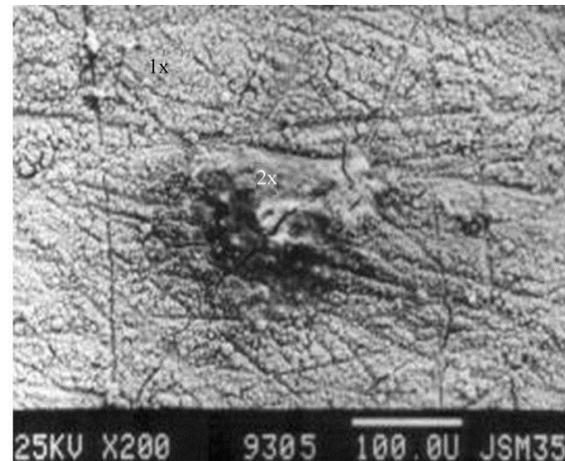
220	Na	Al	P	S	Cl	Pd	Eu	Ni	Cu	h , мкм]	P	H , мкм]
среднее	0,3*	0	1	1	0	55±5	1,5 ^{0,5-3}	0,1	3,4	0,22 ^{0,2-0,25}	0,17	1,29 ^{1,1-1,5}
1x	1,2	0	0	0,5	12	3-4	56 ⁶³⁻⁵³	0,2	0,5	0,02		0,1
3x			1	1	0	59	4		4	0,2		1,3
230	Na	Al	P	S	Cl	Pd	Eu	Ni	Cu	h [мкм]	P	H [мкм]
среднее	1,1	0,3-3	0,8	1,1	0,2*	64±4	6 ⁴⁻⁸	0	3,1	0,25 ^{0,22-0,27}	0,20	1,25 ^{1,1-1,3}
A	0,9	0,2	0-1	0,8	0,2*	40 ⁵⁻⁷⁵	58 ²⁵⁻⁹⁵	0,2	0,4	0,15 ^{0,02-0,27}		0,75 ^{0,1-1,4}
C	4-10	17 ²⁻⁴³	0,6	0,8	2-4	25 ¹⁷⁻³⁴	4 ²⁻⁵	0	1,1	0,10 ^{0,07-0,14}		0,5 ^{0,4-0,7}

Примечание: Необходимо иметь в виду, что эти данные получены из-под Pd-покрытия и могут не соответствовать абсолютным весовым концентрациям элементов в объеме образцов.

- 1) * – данные на уровне статистической погрешности.
- 2) 17²⁻⁴³ и аналогичные обозначения – соответственно средние значения и диапазон концентраций (толщин покрытий), полученные из массива измерений на 10 участках каждой фазы.
- 3) Покрытие имеет блочную структуру, ($D_{\text{бл}} \sim 200$ мкм), образованную трещинами в нем. Фазовая структура неоднородна, на что указывают данные РМА).

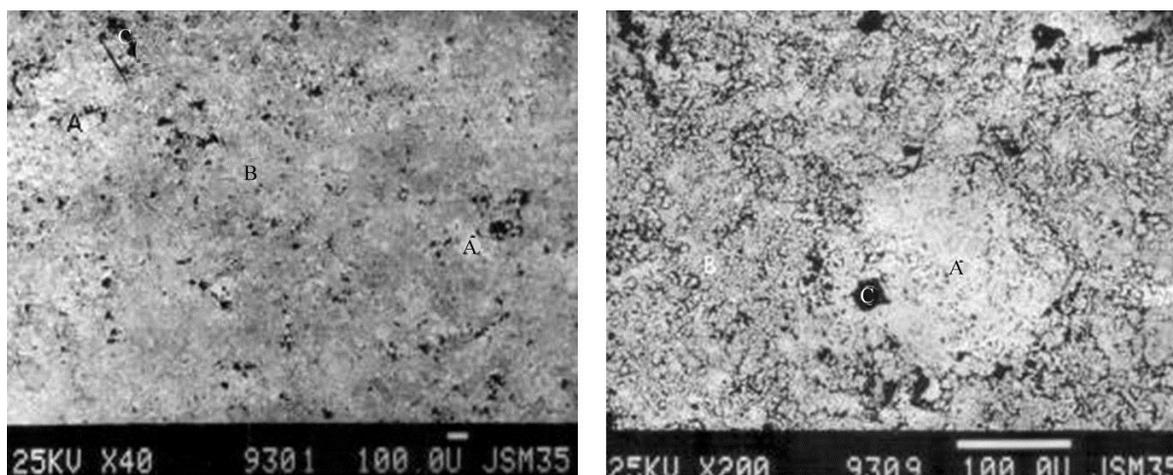


220 (ОЭ): Покрытие имеет блочную структуру, ($D_{\text{бл}} \sim 200$ мкм), образованную трещинами в нем. Фазовая структура неоднородна, на что указывают данные РМА (табл. 4) и снимки в ОЭ (9303, 9304). Данные локального РМА в указанных на снимках участках: 1 – Eu-31, Pd-20, Cu – 2.



220 (BЭ): 1 – область Pd-покрытия имеет пористую структуру, образованную 5 мкм агломератами, которые, в свою очередь, состоят из зерен размером 0,5–0,7 мкм. Степень пористости $P = S/S_0 = 0,17$. Данные локального РМА в указанных на снимках участках: 1 – Eu-1, Pd-60, Cu-4.

Рис. 6. Результаты электронной микроскопии для капсулированного образца № 220. (50% Pd + 50% Eu₂O₃)Pd.



230 (ОЭ): Данные РМА в областях А,В,С см. в табл. 4, $(S/S_0)_C = 0,04$, $D_C = 20$ мкм.

230 (ВЭ): А – светлое пятно ~ 170 мкм, С – темные области: частично фазы, частично поры в покрытии $D_{п} = \sim 3$ мкм. Степень пористости по 9307 $P=S/S_0=0,20$.

$(S/S_0)_C$ – относительная площадь фазы С, D_C – средний размер фазы С, $D_{п}$ – средний размер пор.

Рис. 7. Результаты электронной микроскопии для капсулированного образца № 230. $(30\% \text{ Pd} + 70\% \text{ Eu}_2\text{O}_3)\text{Pd}$.

Полученные образцы были поставлены на выщелачивание. Периодически проводился отбор проб без замены раствора над таблетками. Параллельно с таблетками, имеющими дополнительное покрытие, проводились опыты с таблетками без покрытия.

Таблица. 6. Скорость выщелачивания европия из капсулированных композиций

Состав таблетки	Время, сут	Eu в растворе, мг/л	R , кг/(м ² ·сут)
50% Pd + 50% Eu ₂ O ₃	202	110	$1,4 \cdot 10^{-4}$
(50% Pd + 50% Eu ₂ O ₃)Pd	202	40	$5,1 \cdot 10^{-5}$
30% Pd + 70% Eu ₂ O ₃	111	13	$2,3 \cdot 10^{-5}$
(30% Pd + 70% Eu ₂ O ₃)Pd	111	0,25	$4,6 \cdot 10^{-7}$

Нанесение покрытия из металлического палладия, даже при наличии пористости в материале, приводит к снижению скорости выщелачивания европия, и полученные величины находятся на уровне значений $\sim 5 \cdot 10^{-7}$ кг/(м²·сут) (таблетка с содержанием оксида европия 70%).

В заключение данной работы следует остановиться на вопросе, связанным с возможностью использования предлагаемых композиций в цикле трансмутации ТПЭ [20, 22].

Матрицами для включения ТПЭ могут служить топливо реакторов, в котором осуществляется трансмутация (например, UO₂ или (U, Pu)O₂ в современных реакторах) и инертные (не содержащие радионуклидов) материалы. Применение инертных матриц имеет преимущество, заключающееся в отсутствии накопления в них новых долгоживущих радионуклидов при облучении в реакторе.

Мишень для трансмутации может быть выполнена также из индивидуального соединения ТПЭ без использования матричных материалов. Однако чаще всего ТПЭ смешивают с матричным материалом и изготавливают однофазную или двухфазную мишень.

Сделать однозначный выбор химических форм ТПЭ и матричных материалов сложно по ряду причин. Так, при выборе химической формы ТПЭ необходимо знать многие физико-химические свойства (температуру плавления или разложения, плотность, теплопроводность, устойчивость к воздействию тепловых и радиационных полей и т. д.) различных соединений ТПЭ. Но, пожалуй, самым важным критерием при выборе матриц для трансмутации ТПЭ является низкая способность к поглощению нейтронов, для того чтобы не происходило их потери в процессе трансмутации.

Одним из возможных применений «реакторного» палладия, которое полностью снимает вопрос о присутствии радиоактивности в материале, является использование в качестве конструкционного материала для контейнеров или мишеней для хранения радиоактивных материалов и облучения их реакторе (единственный радиоактивным нуклид палладия – ^{107}Pd с периодом полураспада $6,5 \cdot 10^5$ лет и мягким β -излучением 35 КэВ).

Используемый контейнер не должен вносить значительные возмущения в поток нейтронов в канале реактора. Были выполнены расчеты нейтронно-физических характеристик матриц (контейнера) на основе «реакторного» палладия, с точки зрения возможности его использования для внутриреакторного облучения [20]. В табл. 7 приведен изотопный состав палладия и сечения поглощения нейтронов для изотопов палладия. (Использованы данные библиотеки JENDL3.3).

Таблица 7. Изотопный состав и содержание палладия в отработавшем топливе

Масса нуклида	Период полураспада	Содержание в отработавшем топливе, через 30 лет, мас%	Сечение захвата нейтронов, барн		
			тепловые нейтроны	нейтроны промежуточных энергий	быстрые нейтроны
^{104}Pd	Стабилен	15,8	0,46	21,9	0,077
^{105}Pd	Стабилен	27,5	17,9	96,7	0,12
^{106}Pd	Стабилен	26,4	0,27	9,3	0,073
^{107}Pd	$6,5 \cdot 10^6$ лет	15,9	1,8	112,2	0,122
^{108}Pd	Стабилен	10,9	7,6	252,1	0,054
^{110}Pd	Стабилен	3,6	0,2	2,81	0,028

Значения сечений палладия заметно выше сечений конструкционных материалов активной зоны реактора (цирконий, железо, никель) однако влияние контейнера не столь значительно и уменьшение потока нейтронов в непосредственной близости от контейнера (размер $d = 1-2$ см, $h = 3-5$ см) составит примерно 15–20 %.

Сечение захвата нейтронов для спектра нейтронов вблизи твэла составляет для реактора типа PWR для палладия примерно 32,4 барн.

Заключение

Стремление исследователей синтезировать высокостойкие материалы с точки зрения выщелачивания радионуклидов является вполне закономерным. Но вместе с тем очень часто это приводит и к неоправданно высоким затратам (нельзя забывать, что помимо высокой химической устойчивости, безопасность хранения отходов обеспечивается и другими факторами, а именно выбором материала контейнера и

надлежащего геологического района). И согласование единых международных требований к химической устойчивости конечных форм отвержденных отходов могло бы привести к существенному сокращению затрат на проводимые исследования.

Вполне закономерным является и требование экологической безопасности при изоляции трансурановых элементов. Наиболее подходящими материалами для их иммобилизации по праву считаются различные виды кристаллической керамики, в которой радионуклиды гомогенно распределены по всему объему и радионуклиды входят в кристаллическую решетку, что обеспечивает их максимальную химическую стойкость.

В то же время нельзя исключить возможность, что в будущем возникнет ситуация, когда трансурановые элементы могут стать востребованы и появится необходимость извлечения ТПЭ из кристаллической керамики.

История развития технологии переработки облученного топлива и методов извлечения отдельных изотопов (включая МПГ) насчитывает много десятилетий. Сейчас трудно спрогнозировать возможные области использования «реакторного» палладия в будущем. Можно только предположить, что с появлением современных производств, способных в полной мере реализовать концепцию замкнутого ядерного топливного цикла, использование палладия при переработке РАО (например, иммобилизация иода-129 или ТПЭ) окажется экономически оправданным.

Список литературы

1. Бабаев Н. С., Очкин А. В., Глаголенко Ю. В. и др. Принципы подбора матриц для включения высокоактивных отходов // Четвертая Рос. конф. по радиохимии «Радиохимия-2003»: Тез. докл., Озерск, 20–25 окт. 2003. С. 189–190.
2. Величкин В. И., Полуэктов П. П., Строганов А. А. и др. Критерии долговременной безопасности хранилищ радиоактивных отходов и отработавшего ядерного топлива / Вестн. Госатомнадзора России. 1999. № 4(1). С. 2–18.
3. Underground Disposal of Radioactive Waste / Basic Guidance, Safety Ser., N 54, IAEA, 1981.
4. Kuramoto K., Makino Y., Yanagi T. et al. Development of Zirconic and Alumina Based Ceramic Waste Forms for High Concentrated TRU Elements // Proc. Int. Conf. «Global' 95», Versailles, France. Sept. 11–14, 1995. Vol. 1. P. 1838–1845.
5. Ewing R. C., Weber W. J., Lutze W. Disposal of Weapon Plutonium—Approach and Prospects. Eds. E. R. Merz, C. E. Walter. Kluwer Academic, 1996. P. 65–83.
6. Burakov B.E., Anderson E.B. Crystalline Ceramics Development for the Immobilization of Actinide Waste in Russia // Proc. Int. Conf. on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation ASME 2001, Bruges, Belgium, 2001.
7. Bois L. et al. Aqueous Corrosion of Lanthanum Aluminosilicate Glasses: Influence of Inorganic Anions // J. Nucl. Mater., 2002. Vol. 300, No.2–3. P. 141–150.
8. Wicks C. G. Nuclear Waste Glasses // Treatise on Materials Science and Technology. Academic, 1985. Vol. 26. P. 57–117.
9. Donald I. M., Metcalfe B. L., Taylor R. N. J. The Immobilization of High Level Radioactive Wastes Using Ceramics and Glass // J. Mater. Sci. 1997. Vol. 32. P. 5851–5887.
10. Матюнин Ю. И. Исследования иммобилизации плутония в стеклоподобных композициях // Вопр. радиац. безопасности. 1999. № 4. С. 42–52.
11. Ringwood A. E., Kesson S. E. et al. Synroc in Radioactive Waste Form for the Future / Eds. W. Lutza, R. C. Ewing. Amsterdam: North-Holland. 1988.

12. Jostsons A. Status of Synroc Development // *Trans. Am. Nucl. Soc.* 1994. Vol. 70, Suppl. 1. P. 865–871.
13. Лаверов Н. П., Омеляненко Б. А., Юдинцев С. В. Цирконолит как матрица для иммобилизации высокоактивных отходов / *Геол. руд. месторождений.* 1996. Т. 38. С. 387–395.
14. Kinoshita H., Kuramoto K., Uno M. et al. Chemical Durability of Yttrium Stabilized Zirconia for Highly Concentrated / *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 2000. Vol. 608. P. 393–398.
15. Ewing R. C. Nuclear Waste Forms for Actinides / *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 1999. Vol. 96. P. 3432–3439.
16. Чернявская Н. Е., Очкин А. В., Чижевская С. В. и др. Перовскит как матрица для инкорпорирования долгоживущих радионуклидов // *Вопр. радиац. безопасности.* 1998. № 1. С. 55–57.
17. Stefanovsky S. V., Yudintsev S. V., Nikonov B. S. Murataite-Based Ceramics for Actinide Waste Immobilization // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 1999. Vol. 556. P. 121–128.
18. Yudintsev S. V. Incorporation of U, Th, Zr and Gd into the Garnet-Structured Host // *Proc. Int. Conf. on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation ASME'2001.* Bruges, Belgium, 2001.
19. Aloy A. S., Kovarskaya E. N., Koltsova T. I. et al. Immobilization of Am-241 Formed under Plutonium Metal Conversion into Monazite-Type Ceramics // *Proc. Int. Conf. on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation ASME'2001.* Bruges, Belgium, 2001.
20. Dushin V., Efimov A., Pokhitonov Yu., et al. Development of Thermochemical Stable Matrices with the Purpose Transuranium Elements Immobilization // *Proc. Int. Conf. «Waste Management 2006»*, Tucson, USA. February 26 – March 3, 2006,.
21. Похитонов Ю. А. Перспективы использования реакторного палладия для иммобилизации иода-129 // *Радиохимия.* 2012. Т. 54. № 1. С. 21–27.
22. Pokhitonov Yu. The Outlook for Some Fission Products Utilization with the Aim to Immobilize Long-Lived Radionuclides // *Proc. Int. Conf. “Waste Management 2008”*, Phoenix, USA. February 24–28, 2008.

The synthesis of palladium matrix compositions for TPE immobilization

Yu. A. Pokhitonov

Published data concerning the modern approach to choosing host materials for immobilization of transplutonium elements. In the authors opinion, it would be of interesting as to examine the possibilities of “reactor” palladium utilization in treatment the wastes from radiochemical facilities wastes (e.g., for ^{129}I and TPE immobilization), when the presence of radioactive ^{107}Pd is of no importance and the decontamination from other fission products is not necessary. The special feature of palladium distinguishing from from other platinoids is its ability to be dissolved in nitric acid. Therefore, when using Pd-base materials on been used for TPE immobilization and long-term storage, TPEs can be recovered, if nessesery by dissolution of these mateials in nitric acid, followed by TPE extraction. The results of experiments on Pd-based metaloceramic compositions with rare-earth metal oxides as TPE analogs and their physicochemical characteristics (mechanical strength, data on leach rates) are presented.

Послесловие

Ю. А. Похитонов

Истинное положение вещей очень часто сильно отличается от укоренившейся в общественном сознании картины. Если мы хотим видеть Россию великой страной, с которой считаются и которая должна обеспечить себе энергетическую и экологическую безопасность, то необходимо не только развивать ядерную энергетику, но и постоянно совершенствовать радиохимическую промышленность, невзирая на отрицательное отношение части населения и средств массовой информации.

Концепция замкнутого топливного цикла была провозглашена и поддержана многими странами, начавшим развивать свою ядерную энергетику более 40 лет назад.

Впервые переработка оксидного топлива была реализована в США на заводе «Ньюклар фьюел сервисез» в Вест-Вэлли и на установке «Еврокемик» в Бельгии.

В Великобритании в Уиндскейле предприятие по переработке ОЯТ было запущено в эксплуатацию в 1969 г. В Германии и Японии программы по репроцессингу были реализованы в 1970-е гг. в результате после пуска в эксплуатацию заводов WAK и Токаи-Мура. Эксплуатация всех этих предприятий была вскоре прекращена (в 1972 г. было закрыто предприятие в Вест-Вэлли, а установка «Еврокемик» была остановлена в 1975 г.). Реализация германской программы продолжалась до 1989 г.

В нашей стране первый завод по переработке ОЯТ (РТ-1) был введен в эксплуатацию в 1977 г. и был предназначен для переработки топлива российских и зарубежных АЭС с реакторами ВВЭР-440, топлива исследовательских реакторов, а также отработавших сборок реакторов транспортных установок.

В эти же годы были начаты работы по проектированию в Железногорске второго завода – РТ-2 – с производительностью от 900 до 3000 т/год по урану в зависимости от конъюнктуры рынка. В основу технологии завода РТ-2 положены традиционные для гидрометаллургической переработки топлива операции: растворение топлива и последующая экстракционная переработка растворов.

В схеме завода впервые в мире была предусмотрена локализация иода-129, углерода-14, криптона, а также трития. Важной особенностью предложенной технологии был подход к обращению с нецелевыми долгоживущими радионуклидами. Уже в рамках I цикла Пурекс-процесса была предусмотрена локализация нептуния, технеция и циркония. Другие долгоживущие радионуклиды (цезий, стронций, америций и кюрий) подлежат выделению из рафината I цикла путем использования экстракционных технологий на основе ХДК.

К 1996 г. предложенная технология была проверена на реальных растворах ОЯТ АЭС и были продемонстрированы высокие показатели по извлечению и очистке основных радионуклидов, отвечающие современным экологическим требованиям.

Одновременно с работами по проектированию завода РТ-2 в ряде отечественных научных центров проводились исследования по выделению благородных металлов из отработанного топлива АЭС с целью использования в народном хозяйстве и создания резерва техногенных радионуклидов. Вопросы финансирования этих проектов решались на государственном уровне с учетом стратегических интересов страны и перспективой накопления и использования техногенных благородных металлов.

В конце 1990-х гг. по известным причинам эти разработки, как и другие важные направления, были существенно ослаблены или прекращены. С тех пор ситуация не изменилась и в настоящее время выглядит таким образом, что несмотря на

оптимистические прогнозы роста потребления платиновых металлов и соответственно цен на них, устойчивого спроса на продукты, которые можно получить из ОЯТ, не наблюдается.

Нельзя также забывать, что в настоящее время в большинстве стран вариант с хранением/прямым захоронением превратился в основной метод обращения с отработанным топливом. Тезис о возможности сокращения стоимости переработки ОЯТ за счет продажи отдельных нуклидов (по крайней мере в обозримом будущем) просто несостоятелен ввиду отсутствия промышленных предприятий с инфраструктурой для выделения МПГ из топлива.

В настоящее время на Горно-химическом комбинате в Железногорске начато строительство Опытно-демонстрационного Центра (ОДЦ) по переработке ОЯТ с производительностью 300 т/год, который должен стать прототипом крупномасштабного завода, создание которого планируется в начале 2020-х гг. Это откроет новые перспективы для выделения из ОЯТ и использования в различных областях целого ряда радионуклидов и, в частности, металлов платиновой группы.

Перспективы выделения «реакторного» палладия (и родия) будут определяться, в первую очередь, потребностями техники и возможностью появления их на рынке по более низким ценам по сравнению со стоимостью платиновых металлов из рудных источников. Что касается конкретно «реакторного» палладия, то из-за содержащегося в нем долгоживущего радиоактивного изотопа палладия-107 не следует ожидать его использования в традиционных областях (катализ, электротехника и т.д.). Первым шагом на пути промышленного применения «реакторного» палладия может стать его использование в технологии переработки радиоактивных отходов [иммобилизация иода-129, ТПЭ, изготовление контейнеров, улавливание водорода (трития) на АЭС и т.д.].

Развитие исследований в указанном направлении способствует разработке методов выделения и другого ценного «реакторного» элемента – родия, который в отличие от палладия после выдержки не содержит радиоактивных изотопов.

Работы Радиевого института по «реакторному» палладию, обобщенные в данном сборнике, не ограничивались только методами его выделения из ОЯТ и перспективами использования, но были посвящены также тщательному исследованию распределения палладия по продуктам технологической схемы переработки ОЯТ. Было показано, что наиболее приемлемым продуктом, из которого возможно извлечение палладия, является рафинат 1-го экстракционного цикла Пурекс-процесса.

Другим потенциальным источником для выделения палладия (а также родия) могут быть и остатки узла растворения, где можно создать условия для максимальной локализации платиновых металлов с целью последующего их извлечения. Эта операция представляется достаточно сложной и требует дальнейшего тщательного исследования. Тем более, что в этом варианте остатки могут храниться сколь угодно долго – до появления реального спроса на техногенные платиноиды.

И все-таки, несмотря на общую негативную тенденцию, связанную с экономикой и экологией, аргументы в пользу переработки ОЯТ продолжают выдвигаться.

Учитывая тенденцию развития ядерной энергетики в ведущих странах мира, следует ожидать, что реализация концепции замкнутого ядерного топливного цикла станет реальностью уже в обозримом будущем. При этом масштабы переработки ОЯТ вырастут многократно, и давно предложенные идеи выделения и использования МПГ вновь станут востребованы.

Содержание

Предисловие, Ю. А. Похионов, В. Н. Романовский	3
Методы выделения палладия из облученного топлива и перспективы его использования для иммобилизации долгоживущих радионуклидов, Ю. А. Похионов, В. Н. Романовский .5	
Введение	5
Некоторые особенности химии палладия и его соединений при переработке облученного топлива.....	6
Выделение палладия из азотнокислых растворов с использованием экстрагентов различных классов	21
Электрохимические и осадительные методы выделения палладия.....	25
Экономика и области возможного использования палладия	43
Матрицы для иммобилизации иода–129 и перспективы использования реакторного палладия, Ю. А. Похионов.....	56
Введение	56
Матрицы для иммобилизации ¹²⁹I.....	57
Результаты экспериментальных исследований по синтезу матриц для иммобилизации иода-129 на основе «реакторного» палладия.....	61
Заключение.....	66
Список литературы	67
Синтез палладийсодержащих матричных композиций для иммобилизации ТПЭ, Ю. А. Похионов	70
Введение	70
Результаты и обсуждение	71
Заключение.....	81
Список литературы	82
Послесловие, Ю. А. Похионов.....	84



**ТРУДЫ
РАДИЕВОГО ИНСТИТУТА
им. В. Г. ХЛОПИНА**

ТОМ XVII

Издание основано в 1930 году

Учредитель – Радиевый институт им. В. Г. Хлопина
<http://www.khlopin.ru>

Адрес редакции: ОАО «Радиевый институт им. В. Г. Хлопина»
194021, С.-Петербург, 2-й Муринский пр., 28
E-mail: radium@khlopin.ru
Тел.: (812) 297-56-74, факс: (812) 297-57-81

Ответственный за выпуск: Л. Г. Царицына
Компьютерное исполнение: В. Г. Богданов
Редактор: Г. В. Сидоренко
Корректор: Г. С. Александрова

Адреса электронной почты и телефоны авторов статей можно найти на сайте института

Заказ №	Подписано к печати	Печать офсетная	Формат бумаги 60×84 1/8
Усл. печ. л.	Уч.-изд. л.	Цена договорная	Тираж 150 экз.

Отпечатано в типографии