

На правах рукописи



Селявский Вадим Юрьевич

**ВЫДЕЛЕНИЕ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АМЕРИЦИЯ
СООСАЖДЕНИЕМ НА ОКСАЛАТЕ КАЛЬЦИЯ**

Специальность 2.6.8 – «Технология редких, рассеянных и радиоактивных
элементов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук
В.Л. Софронов

Северск
2025

Работа выполнена на опытно-технологическом участке по работе с радиоактивными веществами и ядерными материалами Акционерного общества «Сибирский химический комбинат» ГК «Росатом»

Официальные оппоненты: Потапов Алексей Михайлович, д-р техн. наук, профессор, Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук

Бояринцев Александр Валентинович, канд. хим. наук, доцент, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Институт материалов современной энергетики и нанотехнологий-ИФХ

Ведущая организация: Акционерное общество «Государственный научный центр Российской Федерации – Физико-энергетический институт имени А.И. Лейпунского»

Защита состоится « 29 » сентября 2025 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 99.1.056.03 при АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара» по адресу: 123098, г. Москва, ул. Рогова, 5а.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке АО «ВНИИНМ» и на сайте <https://vniinm.tvcl.ru/>

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2025 г.

Отзыв в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим отправлять по адресу: 123098, г. Москва, ул. Рогова, 5а.

Ученый секретарь заседания
диссертационного совета Д 99.1.056.03
кандидат технических наук



И.Г. Лесина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Производственная деятельность предприятий ядерно-топливного цикла (ЯТЦ) связана с образованием и накоплением радиоактивных элементов различной активности, требующих, как правило, дальнейшего разделения, кондиционирования, повторного использования, утилизации и захоронения. Принятая в России концепция замкнутого ЯТЦ предусматривает выделение и повторное использование делящихся материалов. При переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) из радионуклидов наибольшую опасность представляют долгоживущие трансплутониевые элементы, в основном α -активные изотопы актиноидов. При этом долгоживущие изотопы, такие как америций и кюрий, необходимо кондиционировать с переводом в матрицы, исключающие их попадание в окружающую среду, то есть перевод в стабильную форму, либо они должны быть трансмутированы для перевода в менее опасные короткоживущие радионуклиды путем индуцированных ядерных реакций.

Поэтому задача создания эффективной технологии извлечения, разделения и очистки долгоживущих радионуклидов, и в первую очередь актиноидов, актуальна и стоит перед всеми странами, развивающими ядерную энергетику, что обусловливается растущими требованиями экологической безопасности и возможностью использования выделенных искусственных радиоактивных элементов, в частности америция.

В связи с этим на химико-металлургическом заводе АО «СХК» изучаются различные способы выделения радиоактивных элементов (америция) и тем самым снижения активности отходов с целью последующего их кондиционирования. Сложный химический состав образующихся америций-содержащих отходов предопределяет необходимость проведения широкого круга исследований.

Объекты исследования: азотнокислые растворы, содержащие америций (образовавшиеся в результате переработки и очистки плутония), жидкие органические радиоактивные растворы (ЖОРО – компоненты экстракционных систем и вакуумные масла, загрязненные америцием) и гидроксидные осадки (ГО – образовавшиеся в процессе нейтрализации азотнокислых растворов, содержащих америций), имеющие сложный химический состав в широком интервале концентраций.

Предмет исследования: процессы выделения, концентрирования и очистки америция, включающие стадии растворения, соосаждения, многостадийного концентрирования и извлечения из них америция на носителе – оксалате кальция.

Цель работы: разработка технологии выделения и концентрирования америция на оксалате кальция с последующим снижением активности америций-содержащих отходов категории ВАО в более низкую.

Для достижения цели работы необходимо было решить **следующие задачи:**

- 1) установить физико-химические закономерности соосаждения, выделения и концентрирования америция на оксалате кальция;
- 2) разработать способ выделения и концентрирования америция из радиоактивных отходов;
- 3) провести испытания разработанного способа выделения и концентрирования америция из радиоактивных отходов соосаждением на оксалате кальция в опытно-промышленных условиях.

Научная новизна диссертационной работы заключается в том, что:

- 1) установлено, что выделение и концентрирование америция можно проводить соосаждением на носителе – оксалате кальция. Причем на растворимость америций-содержащих осадков оказывают влияние содержание нитрата натрия, концентрации ионов оксалата, кальция, других элементов, кислотность и другие факторы. Выведено уравнение, позволяющее определить оптимальные условия образования и формирования осадка оксалата

кальция с размерами частиц 2-3 мкм;

2) показано, что многократное соосаждение америция на оксалате кальция позволяет избирательно извлекать америций из растворов, имеющих сложный химический состав, в широком диапазоне его концентрации (от $3,3 \cdot 10^{-1}$ до $7,6 \cdot 10^{-3}$ г/дм³), а также снижать активность конечных растворов, в которых остаточная концентрация америция доходит до $0,4 \cdot 10^{-6}$ г/дм³;

3) выявлены физико-химические закономерности соосаждения америция на оксалате кальция и показано, что система $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 - \text{CaC}_2\text{O}_4$ дополняет группу систем, для которых в процессе их соосаждения характерна преобладающая роль адсорбции микрокомпонента ($\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$) на носителе – макрокомпоненте (CaC_2O_4);

4) определена растворимость оксалата америция при различных концентрациях азотной (от 0 до 1,0 моль/дм³) и щавелевой (от 0 до 0,3 моль/дм³) кислот при температуре до 25,0 °С.

Основные положения, выносимые на защиту:

1) физико-химические закономерности соосаждения, выделения и концентрирования америция на оксалате кальция;

2) экспериментальные результаты, позволившие установить оптимальные условия выделения, концентрирования и очистки америция на оксалате кальция;

3) результаты испытаний разработанного способа в опытно-промышленных условиях.

Практическая значимость работы:

1) разработан и апробирован способ селективного выделения и концентрирования америция из растворов, имеющих сложный химический состав, который при этом позволяет снижать активность растворов. Технология прошла опытно-промышленную проверку (патент РФ № 2477758 «Способ извлечения америция»);

2) разработана технология выделения и кондиционирования америция методом соосаждения его на носителе – оксалате кальция из ГО (патент РФ № 2508413 «Извлечение америция из отходов»);

3) физико-химические закономерности выделения, концентрирования и очистки америция, разработанные в работе, могут быть использованы при разработке концепции, направленной на решение проблемы обращения с РАО на предприятиях Госкорпорации «Росатом».

Реализация полученных результатов:

1) испытана и внедрена разработанная технология по патенту РФ № 2477758 «Способ извлечения америция» на производственной площадке АО «СХК» г. Северск (акт внедрения);

2) испытан и внедрен разработанный способ по патенту РФ № 2508413 «Извлечение америция из отходов» на производственной площадке АО «СХК» г. Северск (акт внедрения);

3) полученный концентрат америция был выставлен на закупку и реализован (<http://zakupki.rosatom.ru/>).

Достоверность результатов исследования, выносимых на защиту научных положений, результатов и выводов подтверждается тем, что установленные закономерности и выводы не противоречат основным законам химии, они обусловлены корректностью применяемых в работе методов исследований, подтверждены большим объемом экспериментальных исследований и использованием для обработки данных современных физико-химических и статистических методов, а также использованием аттестованного оборудования. Результаты работы не противоречат имеющимся литературным данным.

Личный вклад автора состоял в постановке задач и планировании исследований, методологическом обосновании путей реализации, их экспериментальном решении, выполнении основных экспериментов, анализе, интерпретации и обобщении полученных результатов, опытной проверке полученных результатов в производственных условиях и подготовке материалов к публикации.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на тринадцати Международных, Всероссийских, Отраслевых симпозиумах, конференциях и семинарах, в том числе на XII Международной молодежной научной конференции «Полярное сияние 2009. Ядерное будущее: технологии, безопасность и экология» (г. Санкт-Петербург, 2009); VI Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009» (г. Москва, 2009); Отраслевой научно-практической конференции (НПК) молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность» (г. Северск, 2008, 2010, 2018, 2023); Всероссийской НПК молодых атомщиков Сибири (г. Томск, 2012); Отраслевой научно-технической конференции «Технология и автоматизация атомной энергетики и промышленности» (г. Северск, 2012, 2024), XX Международной молодежной научной конференции аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (г. Москва 2013, 2014); конференции «Фундаментальные аспекты безопасного захоронения РАО в геологических формациях» (г. Москва, 2013); XI Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (г. Томск, 2014); конференции «Актуальные проблемы инновационного развития ядерных технологий» (г. Северск, 2018, 2020), X Всероссийской молодежной конференции «Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения» (г. Дмитровград, 2021), Всероссийской НПК студентов, аспирантов и молодых ученых: «Инновации в атомной отрасли: проблемы и решения» (г. Северск, 2023).

В 2010 г. по результатам выполненных исследований работа победила в номинации перспективная разработка АО «СХК» на Отраслевой НПК «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность-2010». В 2011 г. по результатам профессиональной деятельности и представленных работ Селявский В.Ю. стал победителем XII Всероссийского конкурса «Инженер года» в номинации «Химия». В 2013 г. представленные результаты работы отмечены медалью и дипломом конкурса Топливной компании «ТВЭЛ» в номинации «Лучшее решение по снижению негативного воздействия на окружающую среду». По результатам представленных материалов деятельности на XXIII Всероссийский конкурс «Инженер года» в 2022 г. Селявский В.Ю. награжден памятным знаком и занесён в реестр профессиональных инженеров России по версии «Профессиональные инженеры» в номинации «Атомная энергетика». В 2025 г. награжден Общественной Премией имени Н.К. Байбакова «За большие достижения в решении проблем устойчивого развития Энергетики и Общества».

Публикации. По теме диссертации опубликовано 23 работы, в том числе 9 статей в изданиях, включенных в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованный ВАК, 8 статей – в изданиях, включенных в международные базы цитирования (Scopus, Web of Science), 12 публикаций – в трудах Международных, Отраслевых и Всероссийских конференций, получено 2 патента.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 164 машинописных страницах, содержит 44 таблицы и 45 рисунков, состоит из введения, трех глав, выводов, сведений о практическом использовании результатов и списка цитируемой литературы из 153 наименований работ российских и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, изложены цели и задачи диссертационной работы, показана научная новизна и практическая значимость, представлены основные положения, выносимые на защиту, указан личный вклад автора.

В первой главе проведен аналитический обзор работ, посвященных анализу существующих методов выделения и разделения радиоактивных элементов, охарактеризован выбранный метод, поскольку главные трудности при концентрировании и выделении америция связаны с низкой концентрацией по отношению к присутствующим в растворах примесям, рассмотрены соосадители, используемые для очистки растворов от радионуклидов, форма нахождения америция в растворе и источники получения америция.

Выбран соосадитель – оксалат кальция, который даже при высокой концентрации нитратов металлов позволяет количественно очищать раствор от радионуклидов, захватывая их в осадок и оставляя сопутствующие примеси в растворе, а растворимость осадка в кислоте позволяет проводить процесс соосаждения многократно. Доступность, простота получения и обращения с реагентом являются преимуществами перед существующими реагентами.

Вторая глава посвящена описанию методов исследования и характеристикам веществ. В работе использованы следующие физико-химические методы: титрометрический, ионометрический и гамма-спектрометрический методы анализа, а также растровая электронная микроскопия (РЭМ). Для определения кислотности раствора выполняли титрование пробы гидроксидом калия в присутствии фенолфталеина. Определение концентрации ионов оксалата в растворе проводили методом, основанном на перманганатометрическом титровании. Концентрацию кальция в растворе определяли методом комплексонометрического титрования с мурексидом в качестве индикатора, концентрацию америция – гамма-спектрометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-07П. Контроль pH выполняли иономером «Анион-410».

Основную долю радиоактивных отходов химико-металлургического производства представляют растворы, которые имеют сложный химический состав – содержат щелочные, щелочноземельные (Na, Mg, Ca, Ba) и другие элементы (F, Cl, Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn, V, W, Si, Cu, Ti) в широком интервале концентраций и активности. Значительная часть удельной α -активности растворов определяется америцием. Состав растворов представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав азотнокислых растворов, содержащих америций

Значения	F ⁻ , г/дм ³	HNO ₃ , г/дм ³	Am ³⁺ , мг/дм ³	Cl ⁻ , г/дм ³	Si ⁴⁺ , г/дм ³	Al ³⁺ , г/дм ³	Cr ³⁺ , г/дм ³	Fe ³⁺ , г/дм ³	Mg ²⁺ , г/дм ³	Ni ²⁺ , г/дм ³	C ₂ O ₄ ²⁻ , г/дм ³	Другие эл-ты, г/дм ³
Min	0,17	233,1	7,6	0,4	0,01	0,01	0,03	0,1	0,1	0,02	0,3	0,2
Max	1,54	378,0	331,2	24,9	0,1	2,0	0,6	3,0	7,0	0,5	3,0	3,0
Среднее	0,86	305,6	169,4	12,7	0,06	1,01	0,32	1,6	3,6	0,26	1,7	1,6

Особенностью растворов является их высокая кислотность, поэтому исследования по выделению и концентрированию америция проводили после предварительной нейтрализации растворов до кислотности 1,0 моль/дм³ (63,0 г/дм³ по азотной кислоте).

Поскольку в процессе нейтрализации происходит образование значительного количества гидроксидов и солей, которые влияют на характеристики раствора, а значит, и на показания pH-метра (кислотности среды), в работе проведены исследования, позволяющие осуществлять корректировку значений pH в зависимости от содержания растворов.

Щавелевая кислота – слабый электролит, поэтому концентрация ионов оксалата зависит от концентрации водородных ионов в растворе, констант диссоциации щавелевой кислоты и содержания раствора. В связи с этим было исследовано влияние этих факторов на концентрацию ионов оксалата в растворах, поскольку в литературе отсутствует информация о влиянии этих факторов (кислотности среды, концентрации ионов оксалата, содержания и так далее) на кинетику образования, растворимость, форму и размеры частиц осадка оксалата кальция. Эти данные представляют как научный, так и, в особенности, практический интерес при разработке технологии очистки и извлечения америция.

Проведенные исследования позволили вывести для определения концентрации ионов оксалата в растворе уравнение:

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{k_1 k_2}{k_1 k_2 + k_1 [H^+] + [H^+]^2} \cdot \Sigma OX, \quad (1)$$

где ΣOX – общая концентрация оксалата в растворе; k_1, k_2 – константы диссоциации щавелевой кислоты по первой и второй ступеням при 25 °С, равные $6,5 \cdot 10^{-2}$ и $6,09 \cdot 10^{-5}$ соответственно. Установлено, что с увеличением содержания увеличивается количество образовавшегося осадка и расширяется область осадкообразования.

В работе исследована зависимость растворимости оксалата кальция при температуре от 20 до 25 °С от концентраций азотной и щавелевой кислот, совместно присутствующих в нем в количестве от 0,01 до 3,0 моль/дм³ и от 0,01 до 0,3 моль/дм³ соответственно.

Результаты проведенных исследований растворимости оксалата кальция представлены на рисунках 1 и 2.

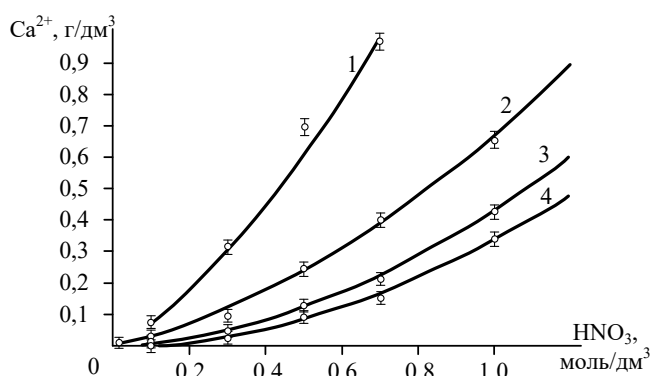
Растворимость оксалата кальция с увеличением концентрации азотной кислоты при температуре 25 °С возрастает линейно (рисунок 2) и описывается уравнением:

$$y = 1,975x. \quad (2)$$

Растворимость оксалата кальция в интервале концентраций ионов оксалата от 10^{-9} до 10^{-4} моль/дм³ можно определить по уравнению:

$$\lg [C_2O_4^{2-}] = -1,243 \lg [Ca^{2+}] - 8,7398. \quad (3)$$

Полученные данные позволяют, используя уравнение (1), определить требуемое количество щавелевой кислоты, необходимое для образования заданного количества осадка оксалата кальция, а применяя уравнение (3), становится возможным рассчитать необходимую остаточную концентрацию кальция в растворе после осаждения оксалата кальция.



1 – 0,01 моль/дм³, 2 – 0,1 моль/дм³,
3 – 0,2 моль/дм³, 4 – 0,3 моль/дм³ (H₂C₂O₄)

Рисунок 1 – Зависимость растворимости оксалата кальция от [HNO₃] в присутствии [H₂C₂O₄]

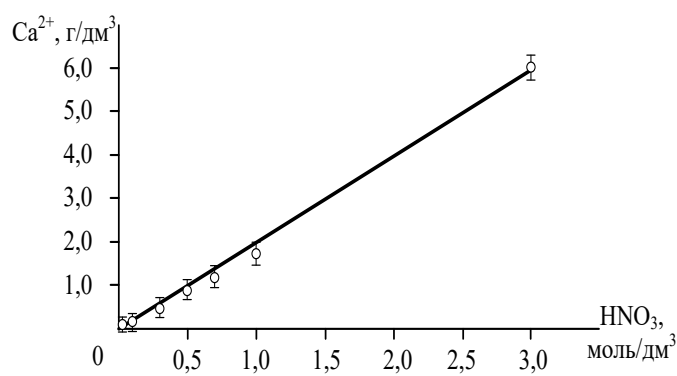


Рисунок 2 – Зависимость растворимости оксалата кальция от [HNO₃]

На растворимость оксалата кальция оказывают влияние также ряд компонентов, присутствующих в растворе. Результаты исследований по влиянию содержания алюминия, хлора и нитрата натрия (как основных компонентов, таблица 1) представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Растворимость оксалата кальция в азотной кислоте в присутствии нитрата натрия

Водные растворы NaNO ₃	HNO ₃ , моль/дм ³				
	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
без NaNO ₃	$3,98 \cdot 10^{-3}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$2,63 \cdot 10^{-2}$	$3,63 \cdot 10^{-2}$
$1,18 \cdot 10^{-2}$, моль/дм ³	$4,50 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-2}$	$1,83 \cdot 10^{-2}$	$2,79 \cdot 10^{-2}$	$3,61 \cdot 10^{-2}$
$1,18 \cdot 10^{-1}$, моль/дм ³	$5,13 \cdot 10^{-3}$	$1,30 \cdot 10^{-2}$	$2,32 \cdot 10^{-2}$	$3,51 \cdot 10^{-2}$	$5,01 \cdot 10^{-2}$
1,18, моль/дм ³	$8,18 \cdot 10^{-3}$	$2,22 \cdot 10^{-2}$	$3,41 \cdot 10^{-2}$	$4,44 \cdot 10^{-2}$	$6,34 \cdot 10^{-2}$

Таблица 3 – Растворимость оксалата кальция в присутствии хлора, алюминия, щавелевой кислоты в азотнокислом растворе

[Al ³⁺], моль/дм ³	[Cl ⁻], моль/дм ³	H ₂ C ₂ O ₄ , моль/дм ³	HNO ₃ , моль/дм ³				
			0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
-	-	-	3,98·10 ⁻³	1,09·10 ⁻²	1,67·10 ⁻²	2,63·10 ⁻²	3,63·10 ⁻²
3,7·10 ⁻²	-	-	1,25·10 ⁻²	1,58·10 ⁻²	2,54·10 ⁻²	3,66·10 ⁻²	5,64·10 ⁻²
-	0,1	-	4,90·10 ⁻³	1,03·10 ⁻²	1,35·10 ⁻²	2,54·10 ⁻²	3,90·10 ⁻²
-	0,3	-	-	9,48·10 ⁻³	1,37·10 ⁻²	2,76·10 ⁻²	3,90·10 ⁻²
3,7·10 ⁻²	0,1	-	1,24·10 ⁻²	1,65·10 ⁻²	2,20·10 ⁻²	3,45·10 ⁻²	5,29·10 ⁻²
-	-	0,1	3,75·10 ⁻⁴	1,75·10 ⁻³	4,55·10 ⁻³	8,38·10 ⁻³	1,54·10 ⁻²
3,7·10 ⁻²	-	0,1	4,50·10 ⁻⁴	3,25·10 ⁻³	6,70·10 ⁻³	1,16·10 ⁻²	2,07·10 ⁻²
-	0,1	0,1	4,62·10 ⁻⁴	1,58·10 ⁻³	3,95·10 ⁻³	7,25·10 ⁻³	1,38·10 ⁻²
-	0,3	0,1	-	1,98·10 ⁻³	5,20·10 ⁻³	8,63·10 ⁻³	1,70·10 ⁻²
3,7·10 ⁻²	0,1	0,1	1,03·10 ⁻³	3,30·10 ⁻³	7,25·10 ⁻³	1,26·10 ⁻²	2,18·10 ⁻²

В присутствии нитрата натрия, алюминия, хлора и щавелевой кислоты с увеличением их концентрации в растворе растворимость оксалата кальция значительно возрастает, что следует учитывать при разработке технологических режимов.

Для установления зависимости размера образующихся частиц осадка оксалата кальция от кислотности раствора и избытка щавелевой кислоты были поставлены ряд экспериментов при мольных соотношениях ионов Ca²⁺:C₂O₄²⁻ = 1:1; 1:1,2. С помощью электронного микроскопа «Inspect S» с микроанализатором «Edax» были получены фотографии осадков и определено распределение частиц по размерам. Дисперсионный анализ с результатами распределения частиц по размерам представлен в таблице 4.

Таблица 4 – Распределение частиц по размерам в зависимости от кислотности раствора (при мольном соотношении Ca²⁺: C₂O₄²⁻ = 1:1; 1:1,2)

№ п/п	Кислотность р-ра, моль/дм ³	Доля частиц, %										Средний размер частиц, мкм
		до 1,0 мкм	1,0- 2,0 мкм	2,0- 3,0 мкм	3,0- 4,0 мкм	до 10 мкм	10,0- 20,0 мкм	20,0- 30,0 мкм	30,0- 40,0 мкм	более 40,0 мкм		
Мольное соотношение Ca ²⁺ : C ₂ O ₄ ²⁻ = 1:1												
1	2,0	-	-	-	-	1,6	16,5	42,1	19,8	10,3	35,0 – 42,0	
2	1,0	1,8	13,7	19,3	28,6	33,2	3,4	-	-	-	5,0 – 7,0	
3	0,5	5,2	30,0	39,4	17,7	7,7	-	-	-	-	3,0 – 5,0	
4	0,1	13,8	57,7	22,6	4,7	1,2	-	-	-	-	2,0 – 3,0	
5	0,01	62,6	33,5	3,9	-	-	-	-	-	-	1,0 – 0,1	
Мольное соотношение Ca ²⁺ : C ₂ O ₄ ²⁻ = 1:1,2												
6	2,0	-	-	-	-	3,8	30,7	45,9	13,7	5,9	28,0 – 32,0	
7	1,0	5,4	19,8	32,4	20,3	21,4	0,7	-	-	-	3,0 – 5,0	
8	0,5	11,3	43,1	31,6	9,8	4,2	-	-	-	-	1,0 – 3,0	
9	0,1	31,6	62,8	4,9	0,7	-	-	-	-	-	1,0 – 0,01	
10	0,01	78,8	21,2	-	-	-	-	-	-	-	менее 0,01	

Результаты исследований, согласно таблицы 4, свидетельствуют о зависимости фракционного состава и размера получаемых частиц оксалата кальция от кислотности раствора и избытка осадителя.

Растворимость оксалата америция зависит также от содержания нитрата натрия в растворе. Результаты исследований приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Растворимость оксалата америция в зависимости от содержания нитрата натрия при кислотности раствора 0,1 моль/дм³, мг/дм³ Am

t, °C	H ₂ C ₂ O ₄ , моль/дм ³	NaNO ₃ , моль/дм ³			
		0	1,2	2,4	3,6
21,5	0	206,7	315,0	383,0	422,0
	0,1	2,4	11,0	15,0	21,2
	0,2	2,1	6,5	9,4	14,4
	0,3	2,0	4,7	9,8	11,8

Анализ данных, приведенных в таблице 5, показывает, что в отсутствии щавелевой кислоты и нитрата натрия растворимость оксалата америция составляет 206,7 мг/дм³ при кислотности раствора 0,1 моль/дм³. Растворимость оксалата америция резко повышается с увеличением содержания до 422,0 мг/дм³ и резко снижается до 2,0 мг/дм³ с увеличением концентрации щавелевой кислоты в растворе.

Очистка раствора от америция. Методика проведения исследований по очистке растворов от америция состояла в следующем. К раствору с определенной кислотностью, концентрацией америция и примесей вводили реагенты в виде растворов щавелевой кислоты и нитрата кальция с заданной концентрацией одного и постоянной концентрацией другого.

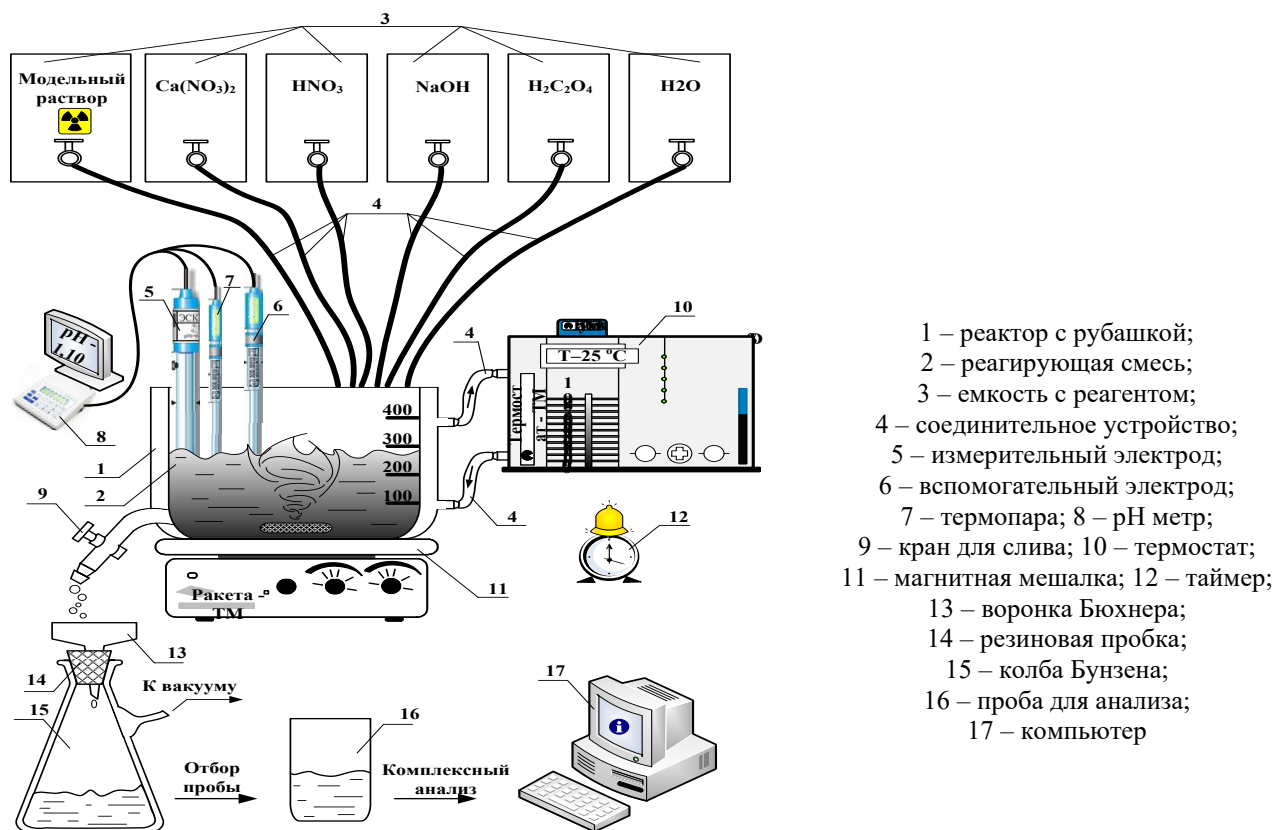


Рисунок 3 – Схема лабораторной установки соосаждения америция на оксалате кальция

Работу проводили с реактивами марки «ЧДА» на лабораторной установке (рисунок 3). Полученные системы тщательно перемешивали и проводили корректировку кислотности раствором гидроксида натрия при постоянном перемешивании, контроль pH выполняли, используя иономер «Анион-410». Выдерживали систему 2 часа для созревания осадка оксалата кальция и проводили разделение осадка методом фильтрации. Маточный раствор анализировали на кислотность, концентрации америция, кальция, оксалат-иона.

Результаты проведенных исследований при соотношении $Ca^{2+}:C_2O_4^{2-} = 1:1,2$ изображены графически на рисунках 4 и 5.

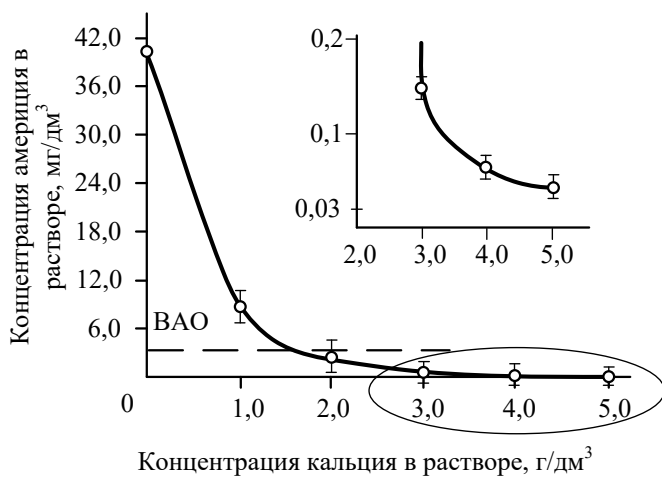


Рисунок 4 – Зависимость концентрации америция от концентрации ионов кальция

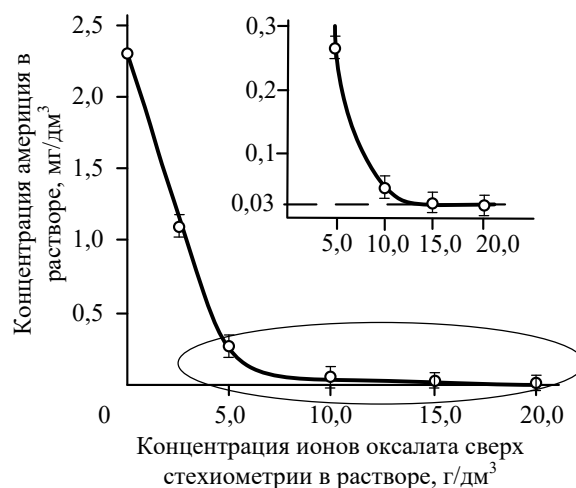


Рисунок 5 – Зависимость концентрации америция от концентрации ионов оксалата сверх стехиометрии

Из рисунка 4 следует, что при исходном содержании америция $40,3 \text{ мг/дм}^3$ с увеличением концентрации вводимого кальция концентрация америция в растворе уменьшается, достигая минимального значения $0,04 \text{ мг/дм}^3$ при концентрации ионов кальция $5,0 \text{ г/дм}^3$.

Как следует из зависимости, представленной на рисунке 5, с увеличением избыточного содержания сверх стехиометрического ионов оксалата до $5,0 \text{ г/дм}^3$ его концентрация в маточном растворе резко снижается до $0,025 \text{ мг/дм}^3$, а при дальнейшем увеличении избытка щавелевой кислоты она снижается незначительно и составляет $0,02 \text{ мг/дм}^3$.

Таким образом, для выделения америция из растворов в количестве до 99,0 % и более предложены следующие параметры для проведения опытно-промышленных испытаний:

- концентрация ионов кальция не менее $5,0 \text{ г/дм}^3$;
- концентрация избытка щавелевой кислоты не менее $10,0 \text{ г/дм}^3$;
- кислотность раствора для процесса осаждения не ниже $0,1 \text{ моль/дм}^3$;
- продолжительность осаждения 2 часа.

Оксалатное соосаждение трехвалентного иона америция с осадком оксалата кальция может осуществляться как совместной сокристаллизацией микрокомпонента с макрокомпонентом (изоморфное соосаждение), так и адсорбцией микрокомпонента на поверхности осадка макрокомпонента (адсорбционное соосаждение). Для установления механизма соосаждения были проведены следующие исследования.

Сорбент массой $1,4 \text{ г}$ и средним размером частиц $(1,0 \pm 1,0) \text{ мкм}$ помещали в колбу вместимостью $0,1 \text{ дм}^3$ и заливали $0,1 \text{ дм}^3$ модельного раствора. Модельные растворы готовили методом разбавления раствора нитрата америция с концентрациями от $8,0 \text{ мг/дм}^3$ до $200,0 \text{ мг/дм}^3$. Смесь перемешивали в течение 1 ч, сорбент отфильтровывали через 1 сутки. Анализы выполняли такие же, как было описано ранее. Полученная изотерма сорбции представлена на рисунке 6. Эту изотерму можно отнести по классификации БДДТ (Брунауэр, Деминг, Деминг, Теллер) к первому типу, описывающему мономолекулярную адсорбцию с образованием монослоя америция на поверхности адсорбента – оксалате кальция. При заполнении его поверхности сорбент достигает состояния насыщения, чему соответствует плато на графике изотермы, и этот процесс можно описать моделью Ленгмюра.

Обычно уравнение Ленгмюра используют в виде:

$$A = (A_{\infty} K C_{\text{равн}}) / (1 + K C_{\text{равн}}), \quad (4)$$

где A – количество сорбируемого вещества, моль/г; A_{∞} – предельное количество сорбированного вещества (емкость адсорбционного монослоя), моль/г; $C_{\text{равн}}$ – равновесная

концентрация адсорбтива, моль/дм³; K – константа сорбционного равновесия, характеризующая интенсивность процесса сорбции, дм³/моль.

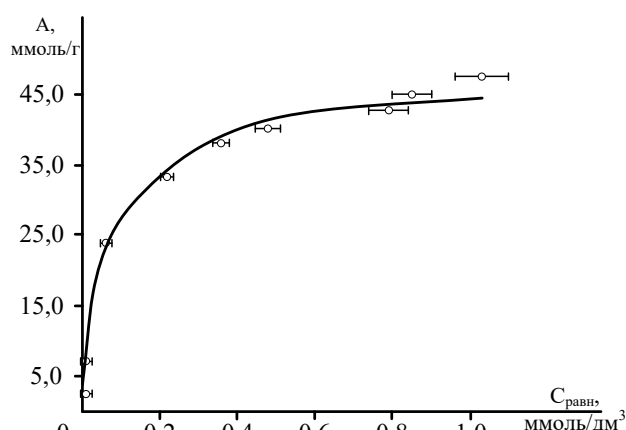


Рисунок 6 – Изотерма сорбции америция на оксалате кальция

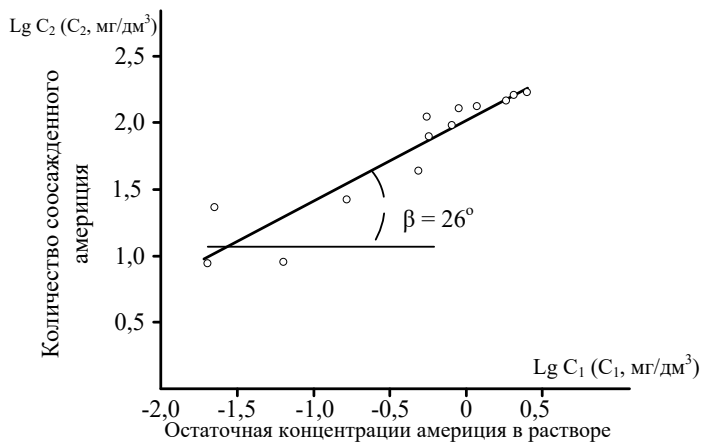


Рисунок 7 – Изотерма соосаждения америция на оксалате кальция в логарифмических координатах $LgC_1 - LgC_2$

Сродство между адсорбатом и адсорбентом можно оценить по величине безразмерного коэффициента разделения R_L , используя параметр K из уравнения Ленгмюра:

$$R_L = 1/(1+K C_0), \quad (5)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов америция в растворе, моль/дм³.

В зависимости от его величины адсорбционный процесс может быть оценен следующим образом: при $0 < R_L < 1$ – условия для сорбции благоприятны. Математическая обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов показала, что изотерма сорбции описывается уравнением прямой (рисунок 7) с высоким коэффициентом корреляции ($R = 0,9520$). Это свидетельствует о том, что используемая модель уравнения Ленгмюра адекватно описывает процесс сорбции и позволяет достаточно надежно определить величины A_∞ и K, которые составили 0,0475 и 9436,09 соответственно.

Угол наклона полученной прямой равен 26° (рисунок 7), то есть меньше 45° , это подтверждает, что преобладает процесс адсорбционного соосаждения, так как при изоморфном соосаждении он должен быть близок к 45° .

Таким образом, соосаждение америция из нитратных растворов на осадке оксалата кальция протекает по адсорбционному механизму и описывается моделью Ленгмюра, что соответствует образованию мономолекулярного слоя на поверхности сорбента.

Подтвердить или опровергнуть этот механизм можно и другими методами. Максимально быстро и достаточно эффективно отличить сокристаллизацию от адсорбции можно по скорости (кинетики) соосаждения. Для этого провели определение доли америция, соосажденного на оксалате кальция за определенный промежуток времени. Результаты исследований приведены в таблице 7. Степень очистки раствора от америция при соосаждении рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100, \quad (6)$$

где α – доля америция, соосаждающегося на носителе оксалате кальция; C_0 и C_1 – концентрации америция в исходном и конечном растворах, моль/дм³.

Средние результаты по данным четырех опытов приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Среднее значение доли америция, соосажденного на оксалате кальция, α , % max

Условие	Продолжительность процесса, мин					
	5	10	30	60	120	180
На сформированном осадке	39,3	57,7	79,1	87,8	97,1	98,0
На формирующемся осадке	47,1	66,5	82,1	92,7	98,0	98,8

Из результатов, представленных в таблице 6, следует, что равновесие в исследуемой системе устанавливается быстро. Уже при продолжительности процесса 180 мин доля

америция, соосажденного на оксалате кальция, достигает значения от 85,0 до 99,0 % мас. При осаждении оксалата кальция америций соосаждался с ним независимо от того, присутствовал ли он в растворе до начала кристаллизации осадка или вводился уже после его образования. Этот факт также указывает на заметную роль адсорбции в механизме соосаждения.

Достаточно полное представление об особенностях поведения микрокомпонента в каждой системе может дать сравнение друг с другом коэффициента распределения – $D_{пов}$, характеризующего адсорбцию микрокомпонента на поверхности кристаллов макрокомпонента, и коэффициента сокристаллизации – λ , характеризующего захват микрокомпонента из пересыщенного раствора растущими кристаллами макрокомпонента.

Приближенные оценки этих величин, позволяющие установить, какие процессы в основном определяют механизм соосаждения микрокомпонента, можно определить по известным формулам О. Хана, Хлопина, Дернера и Хоскинса, результаты математической обработки полученных данных, изотермы соосаждения по этим формулам, представлены в таблице 7. Из результатов, представленных в таблице 7, следует, что в течение всего периода соосаждения коэффициент $D_{пов}$ значительно превышает по величине коэффициент λ , это указывает на преобладающую роль адсорбции в механизме соосаждения.

Таблица 7 – Результаты расчета коэффициентов $D_{пов}$ и λ

Продолжительность соосаждения, мин	Масса америция, соосажденного на оксалате кальция, % мас.	$D_{пов}$	λ
5	47,7	20,9	2,9
10	66,3	17,2	1,7
20	74,4	12,9	3,2
30	83,8	21,2	1,5
60	91,3	26,2	5,7
90	95,9	43,7	7,4
120	99,1	31,1	3,3
180	99,3	29,3	4,8
240	89,9	38,2	9,6
360	99,3	70,8	11,4

Исследования по концентрированию америция осуществляли по методике, описанной выше. Результаты исследований многостадийного соосаждения америция на оксалате кальция представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Многостадийное соосаждение америция на оксалате кальция

1 стадия			2 стадия		
Исходная концентрация америция, мг/дм ³	Концентрация америция в декантате, мг/дм ³	Коэффициент извлечения, %	Исходная концентрация америция, мг/дм ³	Концентрация америция в декантате, мг/дм ³	Коэффициент извлечения, %
49,4	0,3	99,3	0,3	0,002	99,1
98,5	0,4	99,6	0,7	0,002	99,2
147,9	0,6	99,6	1,3	0,003	99,3
196,7	0,8	99,6	2,1	0,003	99,1
245,3	0,8	99,7	2,9	0,004	99,2
293,9	1,1	99,6	4,0	0,003	99,2
342,2	1,0	99,7	5,0	0,004	99,3
390,6	1,2	99,7	6,2	0,004	99,3

Из данных, приведенных в таблице 8, видно, что за восемь стадий соосаждения

концентрация америция в растворе увеличилась с 49,4 мг/дм³ до 390,6 мг/дм³. Результаты анализа состава раствора и концентрирования примесей на последней стадии растворения осадка приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Состав раствора, полученного при концентрировании америция

Компонент	Концентрация, г/дм ³		Коэффициент концентрирования	Коэффициент очистки, %
	Исходная в растворе	После концентрирования (последняя стадия после растворения осадка)		
Алюминий	62,0·10 ⁻³	11,0·10 ⁻²	1,77	4,51
Америций	49,4·10⁻³	390,6·10⁻³	7,91	1,01
Железо	25,2·10 ⁻²	34,0·10 ⁻²	1,35	5,93
Магний	2,8	4,1	1,46	5,46
Никель	87,0·10 ⁻³	90,0·10 ⁻³	1,03	7,73
Хром	78,0·10 ⁻³	82,0·10 ⁻³	1,05	7,61
Прочие примеси в сумме	Не более 0,5	Не более 0,7	1,40	5,71

Из данных, представленных в таблице 9, видно, что концентрация америция в растворе увеличилась в 7,91 раза (с 49,4 до 390,6 мг/дм³). При этом концентрирование сопутствующих примесей в растворе не превысило значения 1,77, что указывает на очистку америция от примесей.

Важным экономическим показателем совершенствования осадительного процесса явилась возможность многократного использования оксалата кальция при извлечении и концентрировании америция, которая позволила уменьшить расход реагентов по сравнению с одностадийным процессом очистки растворов от америция.

Переработка гидроксидных осадков (ГО). Процесс переработки азотнокислых радиоактивных растворов, содержащих америций предусматривал нейтрализацию растворов концентрированным гидроксидом щелочного металла с целью снижения активности. В результате этой операции происходило образование ГО сложного состава, содержащего америций.

ГО имеют высокосолевого состав (таблица 10), а сформировавшийся в них осадок является многофазным. Примеси, входящие в состав ГО, могут существовать в виде компактной собственной фазы, если концентрационные параметры допускают ее образование, или соосаждаться в определенных интервалах кислотности совместно с образующимися макросоединениями.

Таблица 10– Химический состав ГО

Значения	Am, мг/кг	г/кг										Влажность, % мас.
		Al	Ba	Cr	Fe	Mg	Ni	Si	Ta	V	Остальные элементы	
Min	0,1	9,0	2,1	1,1	0,4	0,1	0,6	4,4	0,5	1,3	2,0	35,7
Max	5,7	37,9	3,8	3,7	24,8	137,1	7,9	6,0	1,5	2,6	7,4	75,1
Среднее	2,9	18,3	2,7	2,1	12,5	68,6	2,9	5,0	0,9	1,9	4,0	55,4

ГО содержат влагу до 75,1 % мас. и макропримеси магния, алюминия и железа в виде их гидроксидов. В процессе вскрытия ГО образуются жидкие растворы с активностью от 1,0·10¹¹ до 4,0·10¹¹ Бк/дм³, переработка которых, при соответствующей доработке, может осуществляться по технологии соосаждения на оксалате кальция, рассмотренной выше. Твердые отходы с активностью от 3,0·10⁶ до 1,0·10⁷ Бк/кг, которые в связи с их небольшими объемами, могут сразу направляться на комплектацию, кондиционирование, утилизацию или захоронение.

Установили в результате проведенных исследований оптимальные условия соосаждения

америция на оксалате кальция: кислотность не ниже 0,1 моль/дм³; концентрацию ионов оксалата – от 40,0 до 60,0 г/дм³, избыточную сверх стехиометрии; содержание ионов кальция – 4,0 г/дм³. Эти условия обеспечивают полноту выделения америция до 95,0 %. Процесс переработки ГО включает следующие стадии: растворение, фильтрацию раствора, выделение америция на оксалате кальция, фильтрацию и прокалку оксалатного осадка, содержащего америций, очистку осадка от балластных примесей, получение AmO₂.

Разработанная технологическая схема переработки ГО позволила получить очищенный от примесей AmO₂ с содержанием америция до 780 г/кг и примесей менее – 0,1 % мас.

Очистка ЖОРО. ЖОРО содержат компоненты экстракционных систем и отработанные вакуумные масла (типа VM-1, VM-3, VM-4 и так далее) форвакуумных и диффузионных насосов, их активность обусловлена наличием америция. Утилизация таких продуктов представляет собой достаточно сложную задачу. Сжигание подобных отходов является сложной технологической операцией, недостатком которой является необходимость обезвреживания образующихся радиоактивных аэрозолей. В настоящее время ЖОРО подвергаются полной деструкции до углекислого газа под воздействием водяных паров при высоком давлении и температуре.

Достойной альтернативой термическим методам, могут служить биологические методы, которые способны приводить к разложению органического материала масел до экологически безопасных продуктов метаболизма: углекислого газа, воды. Научной новизной является возможность клеточного взаимодействия с радионуклидами, осуществляемого по разным механизмам и приводящего к выделению радионуклида из жидкой фазы.

Объектом исследований являлись ЖОРО, загрязненные радионуклидами америция, плутония, урана и др. Исходная α -активность смеси радиоактивных масел составила $(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$ Бк/дм³. При этом значительная часть удельной α -активности определяется присутствием в них америция, концентрация которого в исследуемой смеси составила $(0,020 \pm 0,001)$ мг/дм³. Исследовали возможность биоокисления радиоактивных масел в жидкой среде выделенной ассоциацией углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ), представленной следующими видами бактерий: *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus cereus* и *Arthrobacter globiformis*. Методика исследований состояла в следующем: стаканы со средой, смесью радиоактивных масел и микрофлорой термостатировали при 22,0 °С и значениях pH = 7,5 при постоянном барботировании сжатым воздухом в течение 60 суток.

Для оценки степени микробиологического окисления смеси радиоактивных масел в жидкой среде ставили модельные эксперименты:

- смесь водопроводной воды и масла в количестве: 240,0 г воды + 80,0 г ЖОРО + УОМ;
- смесь водопроводной воды и масла в количестве: 200,0 г воды + 200,0 г ЖОРО + УОМ.

Основная роль в процессах биодеструкции принадлежит биологическому окислению, которое происходит в процессе ферментативных реакций, в частности, окислительно-восстановительных, осуществляемых оксидоредуктазами. Микроорганизмы, участвующие в процессах биодеструкции УВ, обеспечиваются доступным высокоактивным кислородом, образующимся при участии каталазы. За 60 суток методом биотехнологии была снижена концентрация радиоактивного масла более чем в 5 раз, а α -активность – от 37,0 до 43,0 % по отношению к исходным показателям. Это может быть связано, с одной стороны, с разбавлением радиоактивных масел водной средой, а с другой, сорбцией радионуклидов бактериальной биомассой и их вывод из состава масла.

В третьей главе приведено описание методики и условий, а также результаты опытно-промышленных испытаний разработанной технологии выделения америция на оксалате кальция из растворов, имеющих сложный химический состав (таблица 1). Для этого были разработаны принципиальная и аппаратурно-технологическая схемы (АТС) процесса. На рисунке 8 представлена АТС процесса.

Процесс выделения америция методом соосаждения на оксалате кальция предусматривал следующие основные этапы:

- нейтрализацию раствором гидроксида натрия;

- введение реагентов (щавелевой кислоты и нитрата кальция);
- корректировку остаточной кислотности раствором гидроксида натрия;
- отстаивание, фильтрацию оксалатного осадка;
- очистку декантатов от оставшейся активности и их передачу на кондиционирование;
- прокачивание оксалатного осадка до оксидов, растворение и очистку концентрата америция от примесей с получением товарной продукции.

При этом были проведены два цикла последовательного осаждения.

В первом цикле выделение америция в твердую фазу составило от 95,0 до 99,0 %, а доочистку растворов перед кондиционированием проводили на втором цикле осаждения. Реакторы-осадители А-1₁, А-1₂, в которые на кондиционирование принимали растворы, были оснащены датчиками значений (рН), температуры и уровня раствора в аппарате. Все реагенты для проведения работ подготавливали в реагентном отделении: раствор нитрата кальция готовили с концентрацией по кальцию не менее 100,0 г/дм³; растворение щавелевой кислоты проводили до концентрации по оксалат-иону не менее 80,0 г/дм³.

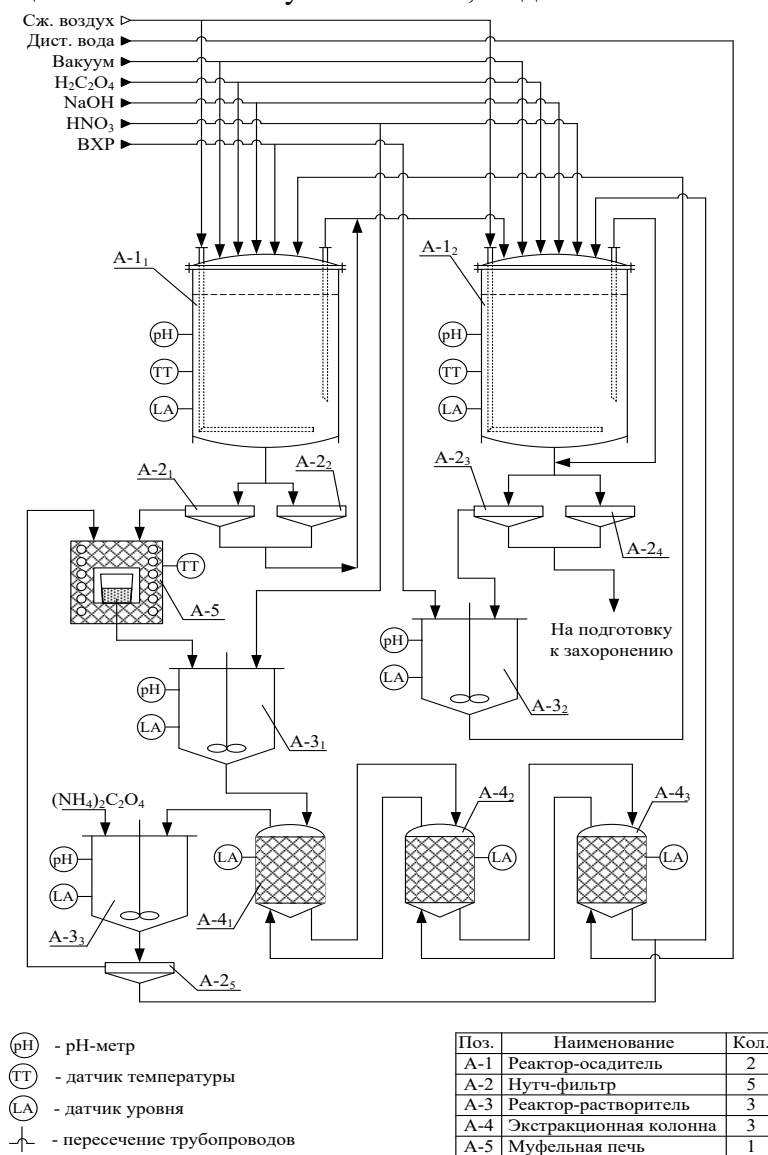


Рисунок 8 – АТС выделения, концентрирования и очистки америция методом соосаждения на оксалате кальция и экстракции на ТВЭКС-ТБФ

После концентрирования и фильтрации получали осадок оксалата кальция, содержащий до 500,0 мг/дм³ америция, который растворяли в азотной кислоте и направляли на очистку от примесей с использованием экстракции в аппаратах А-4_{1,2,3} (экстракционные колонны).

В качестве экстрагента в экстракционных колоннах А-4_{1,2,3} использовали ТВЭКС-ТБФ (твёрдый экстрагент, продукт сополимеризации стирола и дивинилбензола с использованием в

качестве активной фазы экстрагента – трибутилфосфата). Экстракцию осуществляли при кислотности 0,1 – 0,5 моль/дм³, далее проводили промывку и реэкстракцию америция водой.

Осаждение америция из водных растворов после реэкстракции проводили оксалатом аммония в реакторе-осадителе А-3з, выдерживали раствор в течении 2 часов и отфильтровывали осадок оксалат америция. Осадок подвергали в муфельной печи А-5 последовательно сушке при температуре 200 °С в течение 2 часов и прокаливанию в течение 2 часов при 700 °С для получения устойчивых оксидных форм америция.

Таким образом, при переработке азотнокислого раствора, содержащего америций, получили диоксид америция с содержанием суммы примесей менее 0,1 мас. % (согласно патента РФ № 2477758 «Способ извлечения америция»).

Результаты проведенных опытно-промышленных испытаний по первому циклу выделения и концентрирования америция представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Результаты опытно-промышленных испытаний по первому циклу очистки и концентрирования америция

Количество циклов	Начальные данные					Конечные данные	
	Концентрация америция, г/дм ³	Кислотность, г/дм ³	Концентрация кальция, г/дм ³	Оксалат-ион, г/дм ³	Накопление америция в А-1 ₁ , г/дм ³	Америций в декантате, г/дм ³	Кислотность в декантате, г/дм ³
1	0,100	233,1	5,0	10,0	0,096	0,004	10,2
2	0,092	270,9	5,1	9,9	0,185	0,003	8,4
3	0,025	296,1	5,1	10,2	0,208	0,002	5,3
4	0,010	321,3	5,1	10,1	0,216	0,002	2,8
5	0,027	352,8	5,0	10,1	0,242	0,001	0,5
6	0,102	239,4	5,1	10,2	0,342	0,002	1,7
7	0,083	283,5	5,0	10,1	0,439	0,002	1,2

Выгрузка осадка

Образующиеся от первого цикла маточные растворы, не проходящие по активности, направляли на второй цикл в реактор-осадитель А-1₂ для доочистки от америция. Результаты испытаний по второму циклу перед кондиционированием представлены в таблице 12.

Таблица 12 – Результаты опытно-промышленных испытаний по второму циклу

Количество циклов	Начальные данные раствора от 1 цикла					Конечные данные		Примечание
	Концентрация америция, г/дм ³	Кислотность, г/дм ³	Концентрация кальция, г/дм ³	Оксалат-ион, г/дм ³	Накопление америция в А-2 ₁ , г/дм ³	Америций в декантате, мг/дм ³	Кислотность в декантате, г/дм ³	
1	0,004	10,2	5,0	10,0	0,004	0,012	7,5	на кондиционирование
2	0,003	8,4	4,9	9,8	0,007	0,019	5,5	
3	0,002	5,3	4,9	9,7	0,009	0,021	2,7	
4	0,002	2,8	5,1	10,0	0,011	0,017	0,7	
5	0,001	0,5	5,0	10,1	0,012	0,013	0,4	
6	0,002	1,7	5,1	10,2	0,014	0,011	0,5	
7	0,002	1,2	5,0	10,0	0,016	0,013	0,5	

Выгрузка декантата и осадка и отправка его в первый цикл

Полученный диоксид америция анализировали на содержание америция, затем передавали на хранение или направляли потребителю. За период проведения испытаний переработали свыше 200 м³ растворов. При этом был получен диоксид америция с содержанием примесей не более 0,1 % мас. Оформлена заявка на изобретение по данной технологии и получен патент (патент РФ № 2477758 «Способ извлечения америция»).

Выводы

1. В работе исследованы характеристики и составы исходных неорганических растворов, гидроксидных пульп и осадков, жидких органических радиоактивных растворов, содержащих америций. Установлены особенности определения pH в растворах с высоким содержанием, условия образования в них осадка оксалата кальция, методики определения содержания ионов оксалата в растворах кислот, влияния содержания и кислотности растворов на концентрацию в нем ионов кальция и оксалата, определены растворимость осадителя – оксалата кальция – и влияние примесей и кислотности на образование осадка оксалата кальция.

2. Получено уравнение ($\text{Lg} [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = -1,243\text{Lg} [\text{Ca}^{2+}] - 8,7398$), позволяющее определить концентрацию ионов оксалата в растворе (сверх стехиометрии), необходимую для связывания ионов кальция в растворе для осаждения его оксалата.

3. На модельных растворах, содержащих америций, исследована очистка от америция методом соосаждения на оксалате кальция. Расчетными и графическими методами установлено, что соосаждение из нитратных растворов америция на оксалате кальция в большей степени обусловлено адсорбцией микрокомпонента – америция – на поверхности макрокомпонента – оксалата кальция. Это подтверждается тем, что:

- адсорбция америция на оксалате кальция из нитратных растворов описывается моделью Ленгмюра, а это соответствует образованию мономолекулярного сорбционного слоя;
- равновесие в системе при адсорбции достигается достаточно быстро в отличие от сокристаллизации, при которой установление равновесия требует значительного времени;
- изотерма адсорбционного соосаждения выражается характерной криволинейной зависимостью, которая в логарифмических координатах $\text{lgC}_1\text{-LgC}_2$ представляет собой прямую линию с углом наклона 26° , что менее 45° , характеризующего изоморфное соосаждение.

4. Установлено, что выделение америция из растворов можно проводить многократным соосаждением на носителе – оксалате кальция. При этом происходит очистка америция от примесей, находящихся в растворе, и концентрирование самого америция с 49,4 до 390,6 мг/дм³. Определены оптимальные параметры, которые позволяют эффективно извлекать америций из растворов без перерасхода реагентов и проводить его очистку от примесей:

- концентрация ионов кальция должна быть не менее 5,0 г/дм³, концентрация ионов оксалата сверх стехиометрии не менее 10,0 г/дм³, кислотность не ниже 0,1 моль/дм³;
- продолжительность осаждения – 2 часа.

5. Проведены исследования по вскрытию и растворению гидроксидных пульп и осадков, содержащих америций, в результате которых:

- показана возможность выделения америция из ГО с содержанием влаги 35,7–75,1%;
- определен режим очистки америция от основной примеси (магния);
- разработана технологическая схема очистки ГО от радиогенных примесей, которая позволяет получить AmO₂ с содержанием до 780 г/кг америция и примесей не более 0,1% мас.

Получен патент РФ № 2508413 «Способ извлечения америция из отходов».

6. Исследован процесс биоокисления ЖОРО (смесь масел марок VM1, VM4, VM5, И20, И50 и других, загрязненных радионуклидами америция, плутония, урана и так далее), выделенной ассоциацией углеводородокисляющих микроорганизмов, представленной следующими видами бактерий: *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus cereus* и *Arthrobacter globiformis*. Показано, что при культивировании в течение 60 суток концентрация радиоактивного масла снижается более чем в 5 раз, а α -активность и содержание радионуклидов на 37-43 %. Метод позволяет эффективно с малыми затратами подготавливать жидкие органические радиоактивные масла к дальнейшей переработке осадительными способами (патент РФ № 2477758 «Способ извлечения америция»).

7. Предложены принципиальная и аппаратно-технологическая схемы выделения америция из растворов методом соосаждения на оксалате кальция, предусматривающие следующие основные этапы: нейтрализацию раствором гидроксида натрия, введение реагентов (щавелевой кислоты и нитрата кальция), корректировку остаточной кислотности раствором гидроксида натрия, отстаивание оксалатного осадка, декантация раствора, очистку декантатов от оставшейся активности, прокаливание оксалатного осадка до диоксида америция, растворение и очистку концентрата америция от примесей с получением товарной продукции.

8. Показано, что для полного выделения америция и снижения активности раствора с

ВАО до САО методом соосаждения на оксалате кальция необходимо использовать два цикла последовательного осаждения. В первом цикле в твердую фазу перераспределяется от 95,0 до 99,0% америция, а доочистка растворов проводится на втором цикле.

За период проведения опытно-промышленных испытаний по разработанной технологии выделения америция на оксалате кальция переработано свыше 200 м³ ВАО, с осуществлением при этом концентрирования и выделения америция. При переработке раствора, содержащего америций, получили его диоксид с содержанием примесей менее 0,1% мас. (патент РФ № 2477758 «Способ извлечения америция»), который внедрен на АО «СХК».

Список основных работ, опубликованных по теме диссертации

Публикации в журналах, входящих в перечень реферируемых научных изданий, перечень ВАК RSCI и/или включенных в базы цитирования Skopus и Web of Science,:

1. **Селявский В.Ю.** Микробное окисление смеси отработанных масел в жидкой среде / Д.А. Филатов, Л.И. Сваровская, В.Ю. Селявский // Биотехнология. – 2013. – № 6. – С. 57-64.

2. **Selyavskii V.Yu** Microbial Oxidation of Waste Oils Mixture in Fluid Medium / V.Yu Selyavskii, D.A. Filatov, L.I. Svarovskaya, V.G. Kochetov, // Biotechnology in Russia, 2013, Vol. 29, No.6, pp. 57–64.

3. **Селявский В.Ю.** Утилизация радиоактивных отработанных масел биотехнологическим методом / Д.А. Филатов, Л.И. Сваровская, Л.К. Алтунина, В.Ю. Селявский, С.А. Шиманский // Биотехнология. – 2014. – № 2. – С. 62-68.

4. **Selyavskii V.Yu** Utilization of Radioactive Waste Oils Using a Method of Biotechnology / V.Yu Selyavskii, D.A. Filatov, L.I. Svarovskaya, L.K. Altunina [et al.] // Biotechnology in Russia, 2014, Vol. 30, No 2, pp. 62–68.

5. **Селявский В.Ю.** Исследование размеров частиц оксалата кальция, полученных осаждением из азотнокислых растворов / В.Ю. Селявский, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов // Известия Томского политехнического университета. – 2015. – Т. 326, №8. – С. 86-91.

6. **Selyavskii V.Y.** Dissolution of a Mixture of Uranium and Plutonium Compounds / M.S. Fedorov, V.Y. Selyavskii, D.A. Ushakov, V.A. Eshev [et al.] // Radiochemistry, 2021, Vol.63, No 3, pp. 290-296.

7. **Селявский В.Ю.** Растворение смеси соединений урана и плутония / М.С. Федоров, А.Н. Жиганов, В.Л. Софронов В.Л., В.Ю. Селявский [и др.] // Радиохимия. – 2021. – Т.63. – № 3. – С. 243-249.

8. **Селявский В.Ю.** Механизм соосаждения америция на оксалате кальция / В.Ю. Селявский, В.Л. Софронов // Известия Томского политехнического университета. – 2024. – Т. 335, № 4. – С. 64-72.

9. **Селявский В.Ю.** Исследования реакционных свойств смешанного нитридного уранплутониевого топлива в воздушной среде / В.Л. Софронов, Е.Ю. Карташов, В.Ю. Селявский, Д.Г. Ходус [и др.] // Вопросы атомной науки и техники. серия: материаловедение и новые материалы – 2024. – № 5 (126). – С. 87-103.

Патенты Российской Федерации:

1. Патент № RU 2477758 С1 Российская Федерация, МПК С22В60/02, С22В3/20. Способ извлечения америция / **В.Ю. Селявский** (RU), М.Н. Герасименко (RU), А.А. Евстафьев (RU), С.А. Житков (RU), В.В. Скрипников (RU), С.А. Шиманский (RU); заявитель и правообладатель: открытое акционерное общество «Сибирский химический комбинат» (RU). – № 2011134547/02; заявл. 17.08.2011; опубл. 20.03.2013, бюл. №8. – 6 с.

2. Патент № RU 2508413 С1 Российская Федерация, МПК С22В60/02, С22В3/20. Способ извлечения америция из отходов / **В.Ю. Селявский** (RU), М.Н. Герасименко (RU), А.А. Евстафьев (RU), С.А. Житков (RU), В.В. Скрипников (RU), С.А. Шиманский (RU); заявитель и правообладатель: открытое акционерное общество «Сибирский химический комбинат» (RU). – № 20121373157/02; заявл. 31.08.2012; опубл. 27.02.2014, бюл. №6. – 6 с.