

Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом»

Акционерное общество
СИБИРСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ КОМБИНАТ
(АО «СХК»)

На правах рукописи

Селявский Вадим Юрьевич

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

2.6.8 – Технология редких, рассеянных и
радиоактивных элементов

Диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
д-р техн. наук, профессор
Софронов В.Л.

Северск
2025

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1 Литературный обзор.....	9
1.1 Методы выделения и разделения радиоактивных элементов	9
1.1.1 Методы экстракции.....	9
1.1.2 Методы ионного обмена.....	14
1.1.3 Соосаждение	17
1.2 Соосадители, используемые для выделения радиоактивных элементов	29
1.2.1 Неорганические соосадители.....	29
1.2.2 Органические соосадители.....	30
1.2.3 Смешанные соосадители	31
1.3 Формы нахождения америция в растворах	36
1.4 Получение америция.....	42
Выводы по главе 1.....	47
Глава 2 Экспериментальная часть.....	49
2.1 Физико-химические закономерности очистки раствора от америция	49
2.1.1 Характеристика исходного сырья	49
2.1.2. Особенности определения рН в растворе с высоким солесодержанием.....	51
2.1.3 Условия образования осадка оксалата кальция.....	54
2.2 Очистка растворов, содержащих америций, методом соосаждения его с оксалатом кальция.....	74
2.2.1 Выделение америция из модельных растворов	74
2.2.2 Выделение америция из азотнокислых растворов.....	83
2.2.3 Механизм соосаждения америция на оксалате кальция	88
2.3 Концентрирование америция на оксалате кальция	102
2.4 Исследования по очистке гидроксидных осадков	104
2.4.1 Характеристика исходного сырья	104
2.4.2 Исследования процесса растворения гидроксидных осадков.....	105

2.4.3 Выделение америция соосаждением с оксалатом кальция из растворов, полученных от растворения гидроксидных осадков.....	110
2.4.4 Определение оптимального варианта очистки	116
2.4.5 Предлагаемая технологическая схема процесса выделения америция из гидроксидных осадков.....	120
2.5 Очистка органических радиоактивных растворов от америция методом биотехнологии	123
Выводы по главе 2.....	131
Глава 3 Опытные-промышленные испытания разработанной технологии выделения америция	134
3.1 Описание методики и условий проведения испытаний	134
3.2 Первый цикл выделения и концентрирования америция	137
3.3 Второй цикл выделения америция перед кондиционированием	141
3.4 Очистка концентрата америция от примесей.....	144
Выводы по главе 3.....	147
Заключение	149
Список литературы	153

Введение

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. По мере развития ядерной энергетики задача обращения и применения радиоактивных элементов становится все более и более актуальной [1].

Принятая в России концепция замкнутого ЯТЦ предусматривает выделение и повторное использования делящихся материалов [2]. Из радионуклидов, наибольшую опасность представляют долгоживущие элементы, в основном α -активные изотопы актиноидов. Существует мнение, что долгоживущие изотопы, такие как америций и кюрий необходимо кондиционировать с переводом в матрицы, исключающие их попадание в окружающую среду, то есть перевод в стабильную физико-химическую форму, либо они должны быть трансмутированы для перевода в менее опасные короткоживущие радионуклиды путем индуцированных ядерных реакций [3, 4].

Поэтому задача создания эффективной технологии извлечения, разделения и очистки долгоживущих радионуклидов, и в первую очередь актиноидов очень актуальна и стоит перед всеми странами, развивающими ядерную энергетику. Она обусловливается растущими требованиями экологической безопасности и возможностью использования выделенных искусственных радиоактивных элементов, в частности, америция [5].

Америций используется для радиохимических исследований, изучения болезней щитовидной железы, в измерительных устройствах для определения толщины металла, стекла, в датчиках дыма и так далее [6, 7]. Он превосходит другие подобные α -радионуклиды с точки зрения стоимости, удобства обращения, спектральной чистоты и времени жизни [8].

В разных государствах проводится различная политика с радиоактивными элементами. В некоторых странах большинство радиоактивных элементов, образующихся в результате деятельности ЯТЦ, за исключением делящихся материалов, первоначально поступают на временное хранение и затем, в перспективе, на длительное хранение и захоронение. Другие государства рассматривают образующиеся радиоактивные элементы как сырье, которое следует перерабатывать и извлекать из него полезную продукцию (плутоний, уран, америций, а также отдельные виды трансурановых изотопов) [9, 10].

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 [11, 12]. Сложный химический состав образующихся америций-содержащих отходов предопределяет необходимость проведения широкого круга исследований [6].

Объект 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, морфологию и фазовый состав 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

(Am₂(C₂O₄)₃) на носителе – макрокомпоненте (CaC₂O₄);

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, подтверждено 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 13 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); на VI Всероссийской конференции по радиохимии «Радиохимия-2009» (г. Москва, 2009); Отраслевой научно-практической конференции молодых специалистов и аспирантов «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность» (г. Северск, 2008, 2010, 2018, 2023); Всероссийской научно-практической конференции 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 молодёжной конференции «научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения» (г. Димитровград, 2021), на Всероссийской научно-практической конференции 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 научно-практической конференции «Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность-2010». В 2011 г. по результатам профессиональной деятельности и представленных работ стал победителем XII Всероссийского конкурса «Инженер года» в номинации «Химия». В 2013 г. представленные результаты работы на конкурс Топливной компании «ТВЭЛ» в номинации «Лучшее решение по снижению негативного воздействия на окружающую среду» отмечены медалью и дипломом. По результатам представленных материалов деятельности на XXIII Всероссийский конкурс «Инженер года» в 2022 г. Селявский В.Ю. награждён памятным знаком и занесён в реестр профессиональных инженеров России по версии «Профессиональные инженеры» в номинации

«Атомная энергетика».

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 и 2 патента.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 164 машинописной страницах, содержит 44 таблицы и 40 рисунков, состоит из введения, трех глав, выводов, сведений о практическом использовании результатов и списка цитируемой литературы из 153 наименований российских и зарубежных авторов.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Методы выделения и разделения радиоактивных элементов

1.1.1 Методы экстракции

В практике радиохимических исследований используют классические методы физико-химического анализа, позволяющие эффективно: выделять, концентрировать, количественно разделять радиоактивные элементы, а также специализированные подходы, учитывающие уникальные свойства радиоактивных веществ.

Наибольшее практическое значение имеют методики, основанные на распределении веществ между фазами в системах: жидкость – твердое тело, жидкость – жидкость, газ – твердое тело. Эти методы широко используются для решения ключевых задач радиохимии, включая: выделение целевых компонентов, разделение смесей, повышение концентрации веществ, очистку от примесей, утилизацию радиоактивных материалов. Подобные подходы отличаются высокой эффективностью и селективностью при работе с радиоактивными элементами. К ним относятся методы [13, 14]:

- экстракции;
- ионного обмена;
- хроматографические;
- электрохимические;
- соосаждения [15, 16].

Среди существующих методов особое место занимает экстракция. Для успешного проведения процесса экстракции необходимо соблюдение двух основных условий:

- ограниченная взаимная растворимость водной и органической фаз;
- достаточная растворимость извлекаемых веществ в обоих растворителях.

Суть метода заключается в способности некоторых элементов образовывать соединения, которые при определенных условиях (рН, ионная сила, температура) переходят из водного раствора в органическую фазу, что позволяет отделить их от других компонентов. Для снижения вязкости и регулирования свойств экстракционной системы применяют разбавители: керосин, бензол, толуол и другие углеводороды [13, 14].

Применяемый экстрагент должен обладать следующими характеристиками:

- селективность – способность избирательно извлекать целевые элементы;
- легкость регенерации – возможность повторного использования;
- оптимальные физические свойства – значительная разница в плотности с водной фазой и низкая вязкость для ускорения расслаивания;
- безопасность и экономическая целесообразность – химическая стабильность, низкая летучесть, нетоксичность, доступность и приемлемая стоимость.

Эти параметры определяют эффективность и экономичность процесса экстракционного разделения радиоактивных элементов.

Экстракция в ЯТЦ. Одной из ключевых задач современной ядерной энергетики является разработка эффективных методов извлечения искусственных радионуклидов с последующей конверсией в готовые продукты. Этап переработки радиоактивных элементов занимает центральное место в организации замкнутого топливного цикла, обеспечивая рациональное использование ядерных материалов.

За последние два десятилетия сформировались три основных направления экстракционных технологий, различающихся по типу применяемых реагентов:

- методы с использованием кислотных фосфорорганических соединений;
- технологии на базе нейтральных фосфорорганических экстрагентов;
- комбинированные схемы на основе смеси реагентов.

Каждый из указанных методов/технологий обладает уникальным набором характеристик, определяющим область его практического применения. Выбор конкретной технологии зависит от множества факторов, включая состав перерабатываемого материала, требуемую степень очистки и экономическую целесообразность.

Рассмотрим достоинства и недостатки разработанных методов/технологий [17, 18].

Экстракционное фракционирование актиноидов растворами фосфорорганических кислот. В мировой практике переработки ядерных материалов особое место занимают технологии, основанные на использовании фосфорорганических кислот. Японскими специалистами из Института Атомной Энергии была предложена инновационная методика с применением диизодецилфосфорной кислоты (ДИДФК). Данный реагент, являясь структурным аналогом распространенной ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК), обладает важным преимуществом – способностью эффективно работать в условиях повышенной кислотности среды.

Отечественные разработки в этой области имеют давнюю историю. Еще в 1970-х годах российскими учеными была создана технологическая схема ТПЭ, использующая растворы Д2ЭГФК в качестве экстрагента. Эта методика доказала свою эффективность в промышленных условиях. Преимущества алкилфосфорнокислотных экстракционных систем:

- доступность и экономическая выгодность применяемых реагентов, производимых в промышленных масштабах;
- оптимальная сочетаемость экстрагентов и их комплексов с металлами с углеводородными разбавителями парафинового ряда.

Ограничения и технологические сложности:

- требовательность к предварительной подготовке среды (регулировка pH);

- необходимость использования концентрированных растворов азотной кислоты для обратной экстракции ТПЭ и лантаноидов;

- относительно низкая избирательность по отношению к актиноидам;
- образование значительных объемов побочных радиоактивных отходов;
- технологическая сложность и продолжительность процесса в целом.

Современные исследования направлены на устранение этих недостатков при сохранении основных преимуществ технологии. Особое внимание уделяется оптимизации кислотного режима и разработке методов сокращения вторичных отходов [3].

Экстракционное фракционирование актиноидов растворами нейтральных фосфорорганических соединений. Совместные исследования китайских и немецких ученых привели к созданию эффективной методики извлечения актиноидов с использованием нейтральных монодентатных фосфорорганических соединений (МНФОС). В основе технологии лежит применение фосфиноксидов с различными алкильными радикалами (C₆-C₉) в качестве экстрагентов, растворенных в керосине. Данный подход демонстрирует исключительную эффективность очистки от α-излучателей с коэффициентом дезактивации, превышающим 10³. Параллельные исследования в этом направлении активно проводились российскими научными коллективами.

Основные преимущества:

- экономическая эффективность благодаря использованию недорогих реагентов и растворителей;
- одновременное извлечение технеция вместе с актиноидами;
- высокая степень очистки от радиоактивных загрязнений.

Технологические ограничения:

- обязательная стадия предварительной нейтрализации растворов;
- необходимость применения концентрированных растворов HNO₃ для обратной экстракции;
- склонность к образованию третьей фазы, требующая введения модификаторов (ТБФ или высших спиртов).

Прорыв в технологии переработки ядерных материалов связан также с разработкой Аргоннской национальной лабораторией (США) ТРУЭКС-процесса. В основе метода лежит использование октилфенил (диизобутилкарбамоилметил) фосфиноксида – представителя класса бидентатных нейтральных фосфорорганических соединений (БНФОС). Данная технология получила широкое распространение и была адаптирована исследовательскими центрами Японии, России и Индии.

Ключевые достоинства технологии:

- высокая эффективность извлечения (>99,9%);
- возможность работы с высококислотными растворами;
- совместимость с существующей инфраструктурой ПУРЕКС-процессов;
- использование стандартных углеводородных разбавителей.

Существующие проблемы:

- значительная стоимость экстракционного реагента;
- ограниченная совместимость с углеводородными средами;
- необходимость введения ТБФ как модификатора;
- образование продуктов радиолитического и гидролитического разложения в процессе эксплуатации.

Французскими исследователями был разработан инновационный метод выделения актинидов, получивший название ДИАМЕКС-процесс. В основе данной технологии лежит применение N,N'-диметил-N,N'-дибутилтетрадецилмалонамида в качестве экстракционного реагента. По своим характеристикам данный диамидный экстрагент демонстрирует свойства, схожие с бидентатными фосфорорганическими соединениями, используемыми в известном ТРУЭКС-методе.

Технологические преимущества:

- экономическая эффективность – стоимость реагента на порядок ниже аналогов из ТРУЭКС-процесса;
- оптимальная растворимость в стандартных углеводородных разбавителях парафинового ряда;
- простота утилизации за счет полного сгорания отработанного реагента;
- минимальные требования к процессу регенерации;
- эффективная работа в широком диапазоне кислотности сред.

Эксплуатационные ограничения:

- сравнительно низкая эффективность извлечения по отношению к ТРУЭКС-технологии;
- ограниченная устойчивость к гидролизу и радиационному воздействию;
- высокие требования к концентрации HNO_3 при экстракции трехвалентных элементов;
- значительная зависимость коэффициента распределения америция от колебаний кислотности среды.

Современные исследования в области диамидной экстракции направлены на повышение стабильности реагентов и расширение диапазона рабочих концентраций кислот, разработку новых поколений экстрагентов, сочетающих преимущества МНФОС и БНФОС, но лишенных их основных недостатков. Особое внимание уделяется повышению радиационной стойкости и снижению стоимости реагентов при сохранении высокой селективности [3].

Экстракционное фракционирование актиноидов растворами смесей реагентов.

Современные подходы к переработке радиоактивных материалов включают не только последовательное применение отдельных реагентов, но и использование комбинированных экстракционных систем. Специалистами НПО «Радиовый институт им. В.Г. Хлопина» была предложена уникальная технология, основанная на синергетическом действии двух компонентов: хлорированного дикарболлида кобальта (ХДК) и фосфорилированного полиэтиленгликоля-300, растворенных в нитроароматическом разбавителе, эффективность извлечения составляет: 99,5% для α - и β -излучателей.

Ключевые преимущества:

- комплексное извлечение долгоживущих радионуклидов в рамках единой технологической схемы;
- сокращение количества технологических стадий за счет использования бинарной экстракционной системы;
- высокая степень концентрирования радиоактивных компонентов.

Технологические ограничения:

- требования к подготовке раствора (необходимость предварительной корректировки химического состава и контроль параметров среды);
- применение концентрированных растворов HNO_3 и использование солей органических кислот;
- совмещение фракций ТПЭ и лантанидов, трудности полного разделения цезия и стронция.

Перспективы развития данной технологии связаны с оптимизацией состава экстракционной смеси и разработкой новых схем реэкстракции, позволяющих улучшить селективность разделения элементов. Особое внимание уделяется повышению эффективности выделения целевых компонентов при одновременном снижении объема образующихся вторичных отходов [3].

Выделение некоторых долгоживущих радиоактивных элементов. Традиционные методы переработки радиоактивных материалов обладают существенным ограничением – они не обеспечивают эффективного разделения особо опасных долгоживущих изотопов (^{241}Am , ^{137}Cs , ^{99}Tc , ^{90}Sr и других) в рамках единого технологического цикла. Это создает значительные сложности при окончательном захоронении радиоактивных отходов.

Современная концепция обращения с отработанным ядерным топливом предполагает обязательное фракционирование радионуклидов по степени радиотоксичности и группировку элементов по периодам полураспада. Ключевые технологические сложности при экстракции «размазывание» определенных элементов (технеций демонстрирует высокую миграционную

способность, америций и нептуний требуют особых условий сепарации), недостаточная селективность по отношению к отдельным радионуклидам, сложности одновременного выделения разнотипных элементов, необходимость многостадийной переработки [17, 18].

Безусловно, за последние 10-15 лет разработаны и апробированы на реальных объектах новые экстракционные системы, которые обеспечивают высокую степень извлечения, позволяют работать с широким спектром радионуклидов, демонстрируют хорошую воспроизводимость результатов. Однако, экстракционные методы позволяют осуществить высокую степень выделения радиоактивных элементов, в относительно «чистых» системах (минимум примесей и при высоких концентрациях актиноидов) но, к сожалению, не предусматривают выделения в отдельные фракции долгоживущих радионуклидов и тем более из систем в которых доля балластных примесей в сотни и тысячи раз выше чем доля присутствующих актиноидов. Большинство известных экстрагентов для решения задачи выделения долгоживущих изотопов (америция и кюрия) перед захоронением не подходит, исключение составляют только БНФОС [4], но и они требуют широкого круга исследований и масштабных промышленных испытаний.

1.1.2 Методы ионного обмена.

Ионообмен представляет собой химическую реакцию, при которой происходит эквивалентный обмен заряженными частицами между твердой фазой (ионитом) и раствором электролита. Данный процесс относится к сорбционным методам разделения веществ, основанным на межфазном распределении компонентов между твердым сорбентом и жидкой средой.

Главной особенностью этих веществ является способность к стехиометрическому обмену ионами в растворе.

Классификация ионообменных материалов:

- по происхождению (природные минеральные сорбенты, искусственные неорганические иониты, углеродсодержащие ионообменные материалы, полимерные ионообменные смолы);

- по типу функциональных групп (катиониты – содержат кислотные группы ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$) проявляют свойства кислот, обменивают катионы (H^+ , Na^+ и другие), аниониты – содержат основные группы ($-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$) проявляют свойства оснований, обменивают анионы (OH^- , Cl^- и другие), амфотерные сорбенты – содержат и кислотные, и основные группы, изменяют свойства в зависимости от рН среды, принцип действия амфотерных ионитов основан на смещении равновесия диссоциации в соответствии с внешними условиями (принцип Ле-Шателье). Однако сложность контроля их свойств существенно ограничивает промышленное использование таких материалов [13].

Равновесие (статика) ионного обмена. Ионный обмен представляет собой обратимый процесс, при котором равновесие может быть достигнуто в обоих направлениях. Равновесное состояние ионообменных систем определяется комплексом взаимосвязанных факторов [13], среди которых ключевую роль играют:

- электростатическая селективность (преимущественное связывание высокозарядных ионов);
- пространственные ограничения (влияние радиуса гидратированных ионов);
- ситовой эффект – ограничение доступа крупных ионов в поры ионита;
- ассоциация и комплексообразование в растворе.

В отличие от других процессов, температура и давление не оказывают значительного влияния на равновесие, что согласуется с принципом Ле-Шателье.

Таким образом, иониты демонстрируют повышенное сродство к следующим типам противоионов [14]:

- многозарядным;
- с меньшим радиусом гидратированной оболочки;
- обладающим высокой поляризуемостью;
- способным к образованию ассоциатов с фиксированными ионами матрицы;
- слабо взаимодействующим с другими катионами в растворе.

Емкость ионитов. Емкость ионита характеризует максимальное количество ионов, которое он способен поглотить из раствора. Этот параметр имеет важное практическое значение, так как позволяет рассчитать:

- необходимое количество сорбента;
- эффективность извлечения целевых компонентов;
- продолжительность рабочего цикла.

При выборе ионообменных материалов для практического применения учитывают комплекс эксплуатационных характеристик: химическую стабильность, термическую устойчивость, радиационную стойкость (обычно до 10^7 Зв).

В процессах переработки ОЯТ ионообменная сорбция преимущественно используется на финальных этапах очистки, следуя за экстракционным выделением наиболее радиоактивных компонентов [14].

Применение ионного обмена. Выделение, концентрирование и разделение актиноидов и лантаноидов на группы и индивидуальные элементы представляет значительные технологические трудности. Основные причины этих сложностей:

- высокое химическое сходство (между лантаноидами и актиноидами, в межгрупповых сравнениях);

- минимальные различия (в свойствах соединений внутри каждого семейства, между соседними элементами в рядах);

- особые проблемы (при разделении на чистые индивидуальные элементы и выделении из сложных многокомпонентных смесей).

Эти трудности объясняются близостью ионных радиусов, аналогичными электронными конфигурациями, сходными координационными числами, близкими значениями окислительно-восстановительных потенциалов (таблица 1.1). Кроме того, плутоний и трансурановые элементы (ТПУ) могут существовать в различных формах в зависимости от условий: в виде простых ионов, нейтральных молекул, коллоидных частиц, катионных и анионных комплексов.

Форма, в которой находится вещество, играет ключевую роль в его распределении между фазами. Например, катионы не способны сорбироваться на анионитах, а анионы – на катионитах. В то же время молекулярные и коллоидные формы подвергаются преимущественно адсорбционному соосаждению.

Таблица 1.1 – Ионные радиусы элементов [19]

Элементы лантаноидного ряда	Ce (III)	Pr (III)	Nd (III)	Pm (III)	Sm (III)	Eu (III)
Радиусы ионов, нм	0,103	0,101	0,099	0,098	0,096	0,095
Элементы актиноидного ряда	Th (III)	Pa (III)	U (III)	Np (III)	Pu (III)	Am (III)
Радиусы ионов, нм	0,108	0,105	0,103	0,101	0,100	0,099

Анализируя табличные данные можно отметить, что применение ионного обмена обеспечивает только частичное извлечение компонентов из растворов.

Селективное извлечение америция из многокомпонентных азотнокислых растворов, сорбентами, импрегнированными краун-эфирами, фосфорилсодержащими подандами, комплексообразующими сорбентами с группами фосфинатов, карбамоил-фосфинатов, модифицированными углеродными материалами и другими органическими соединениями, имеет ряд сложностей: многие иониты непригодны для работы в крепкой кислоте, к длительности проведения процесса, невысокая селективность извлечения, которая существенно зависит от состава раствора, недостаточная механическая устойчивость. Несмотря на эффективность сорбентов, их массовое использование сдерживается трудоёмкостью производства и значительными финансовыми затратами [20].

Отечественные иониты ранее широко применялись в ЯТЦ, но сейчас большинство из них больше не выпускаются. Их заменяют импортные синтетические аналоги, однако данные об их сорбционной эффективности остаются ограниченными [15].

Представленный метод эффективен для выделения, очистки и разделения

микроколичеств радиоактивных элементов в растворах, или относительно «чистым» системам. Однако применение же к большим объемам растворов, имеющих сложный химический и радиохимический состав, достаточно проблематично [21].

1.1.3 Соосаждение

Одним из первоначальных способов, использовавшихся для извлечения радиоактивных веществ, был метод соосаждения с носителями. Радиоактивные элементы зачастую находятся в столь малых концентрациях (менее 10^{-10} моль/дм³), что не могут осаждаться с образованием собственной твердой фазы, т.к. не достигается величина произведения растворимости (ПР) даже для самых труднорастворимых соединений [22].

Соосаждение – это процесс совместного перехода микро- и макрокомпонентов в формирующийся осадок под действием коллектора. Данное явление происходит на различных этапах образования твердой фазы: во время роста частиц коллектора, в процессе старения осадка, при структурных и морфологических изменениях частиц.

Ключевым условием соосаждения является одновременный переход как основного вещества, так и примесей из жидкой фазы в твердую [18].

Классификация носителей по химическим свойствам и механизму взаимодействия включает три категории [23]:

- изотопные носители (содержат изотопы целевого элемента, обеспечивают идентичное химическое поведение);
- специфические неизотопные носители (образуют аналогичные химические соединения, воспроизводят свойства выделяемого элемента);
- неспецифические неизотопные носители (сорбируют примеси физическими методами, включают компоненты в кристаллическую структуру) [23].

Первая категория предполагает применение стабильных изотопов соответствующего элемента либо их смеси. Поскольку химические свойства разных изотопов одного элемента практически идентичны, наблюдение за поведением нерадиоактивного аналога дает возможность прогнозировать химическое поведение его радиоактивного изотопа.

Вторая категория предполагает использование химических аналогов в качестве носителей. Эти элементы проявляют сходные, но не полностью идентичные свойства по сравнению с изучаемым микрокомпонентом, что позволяет установить химическую форму микрокомпонента, осуществить предварительное концентрирование, а также выполнить последующее отделение от носителя.

Третья категория носителей основана на применении химических соединений, значительно отличающихся по свойствам от изучаемого микрокомпонента (неспецифические неизотопные носители).

Третий категория предполагает использование соединений, чьи свойства существенно отличаются от свойств соединений исследуемого микрокомпонента (неспецифические неизотопные носители), принципиальное различие химических характеристик [13].

Сокристаллизация. Процесс сокристаллизации заключается в совместном осаждении микрокомпонента с макрокомпонентом, при котором происходит гомогенное распределение в кристалле, структурное включение в решётку, формирование единой кристаллической фазы. В результате формируются смешанные кристаллы, или твердые растворы. В отличие от механической смеси отдельных ионов, атомов или молекул, в данном случае все компоненты становятся частью единой кристаллической структуры, участвуя в ее образовании на равных основаниях [14].

Согласно исследованиям В.Г. Хлопина [24] и последующему уточнению О. Хана [25], для эффективного выделения микрокомпонента необходимо соблюдение определенных условий. Микроэлемент (радиоактивный или другой химический элемент в следовых количествах) будет переходить из раствора в кристаллическую фазу при образовании с анионом осадка соединения, способного кристаллизоваться по механизму изоморфизма или изодиморфизма.

Явление изоморфизма характеризуется способностью веществ к совместной кристаллизации с образованием фаз переменного состава. Такие системы, известные как твердые растворы или смешанные кристаллы, представляют собой не механические смеси, а единые кристаллические структуры, что является ключевой особенностью изоморфных систем [13, 14]:

а) распределение микрокомпонента в условиях равновесия между твердой и жидкой фазами. В одних случаях формируется равновесное (гомогенное) распределение, при котором концентрация микрокомпонента остается одинаковой по всему объему. В других случаях возникает неравновесное (гетерогенное) распределение, характеризующееся неоднородностью концентрации в разных участках твердой фазы.

В условиях равновесного состояния распределение микрокомпонента между кристаллической фазой и раствором описывается законом Хлопина [24, 25]:

$$C_T / C_J = \alpha = \text{const}, \quad (1.1)$$

где α – постоянная величина.

Данная закономерность справедлива для изоморфных и изодиморфных систем при малых концентрациях микрокомпонента. При этом распределение не зависит от соотношения масс фаз, оставаясь постоянным при фиксированных температуре и давлении.

Для описания закономерностей распределения микрокомпонента между фазами в работе [24] было выведено следующее уравнение:

$$\frac{x \cdot \rho_T}{m_T} = K_x \frac{(a-x) \rho_P}{m_P}, \quad (1.2)$$

где x – количество микрокомпонента, перешедшего в твердую фазу;

ρ_T и ρ_P – плотности твердой и жидкой фаз соответственно;

m_T и m_P – массы твердой и жидкой фаз;

a – исходное количество микрокомпонента в системе;

K_x – константа распределения (константа Хлопина).

Данное уравнение позволяет количественно оценить перераспределение микрокомпонента между кристаллической и жидкой фазами в равновесных условиях.

На практике оказалось, что более удобной формой представления данного закона является уравнение, предложенное Гендерсоном и Кречком [26]:

$$\frac{x}{y} = D \frac{x_0 - x}{y_0 - y}, \quad (1.3)$$

где x_0 (или a) и x – количества микрокомпонента в системе и в кристаллах;

y_0 (или b) и y – количества макрокомпонента в системе и в кристаллах;

D – коэффициент кристаллизации.

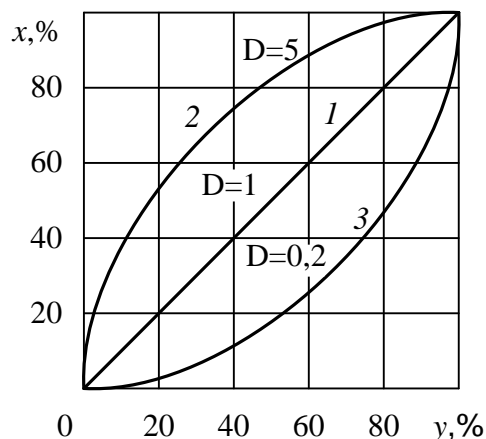
Анализ показывает, что уравнение (1.2) по своей сути эквивалентно выражению (1.3), если произвести следующие замены: m_P/ρ_P через $(y - y_0)/c$, m_T – через y и $K_x c/\rho_T$ – через D , где c представляет собой постоянную концентрацию макрокомпонента в его насыщенном растворе. Таким образом, закон Хлопина в различных формах записи можно рассматривать как уравнение изотермы процесса сокристаллизации. Характерные изотермы сокристаллизации представлены на рисунке 1.1.

Анализ процесса кристаллизации позволяет выразить равновесный коэффициент распределения следующим соотношением:

$$D = \frac{x}{a-x} : \frac{y}{b-y}. \quad (1.4)$$

Физический смысл данного коэффициента заключается в том, что он количественно характеризует степень обогащения или обеднения твердой фазы микрокомпонентом по сравнению с макрокомпонентом. Приведенное уравнение, как и рассмотренные ранее соотношения (1.23) и (1.25), представляет собой различные формы математической записи

фундаментального закона Хлопина, описывающего процессы распределения компонентов при кристаллизации;



1) $D=1$ – равномерное распределение компонентов; 2) $D=5$ – концентрирование микрокомпонента в твердой фазе; 3) $D=0,2$ – уменьшение содержания микрокомпонента в осадке (y – масса выделившегося макрокомпонента, x – количество микрокомпонента, перешедшего в твердую фазу)

Рисунок 1.1 – Графическое отображение изотерм процесса равновесной сокристаллизации

б) гетерогенное (неравновесное, неравномерное) распределение микрокомпонента в твердой фазе. В данных условиях образующееся пересыщение компенсируется постепенным ростом кристаллов, при этом сам процесс пересыщения создается за счет испарения растворителя.

Этот подход приводит к постоянному изменению состава жидкой фазы, что нарушает одно из основных условий равновесного распределения – постоянство составов взаимодействующих фаз. Характерной особенностью данного процесса является формирование логарифмического профиля распределения микрокомпонента, отражающего динамику изменения условий кристаллизации во времени.

При медленном протекании процесса кристаллизации, когда между поверхностью кристалла и раствором успевает установиться равновесное состояние, распределение компонентов в каждом новом слое растущего кристалла можно описать дифференциальной формой уравнения Хлопина:

$$\frac{dx}{dy} = \lambda \frac{a-x}{b-y}, \quad (1.5)$$

где dx – представляет собой количество микрокомпонента, включившегося в элементарный слой кристалла;

dy – количество макрокомпонента, перешедшего в элементарный слой кристаллов;

a и b – общие количества микро- и макрокомпонентов в системе;

x и y – количества микро- и макрокомпонентов, перешедших в кристалл к рассматриваемому моменту времени;

λ – постоянная постоянной величина, характеризующая процесс кристаллизации.

В процессе кристаллизации после формирования начального элементарного слоя начинается рост последующего слоя. При этом между вновь образующимся поверхностным слоем и раствором повторно устанавливается состояние истинного равновесия. Важно отметить, что внутренние слои кристаллической решетки оказываются изолированными от контакта с раствором внешними слоями. Такая изоляция обусловлена крайне низкой скоростью диффузионных процессов и перекристаллизации в твердой фазе, что практически исключает возможность ионного обмена между уже сформированными слоями кристалла и жидкой фазой.

Характер распределения микрокомпонента в данных условиях напрямую зависит от величины коэффициента кристаллизации λ (аналогичного параметру D для гомогенных систем). Рассмотрим возможные варианты: при $\lambda = 1$ (характерно для изотопного распределения) наблюдается равномерное распределение микрокомпонента по всему объему кристалла, что приводит к формированию гомогенной кристаллической структуры, в случае $\lambda \neq 1$ кристалл приобретает неоднородный состав, а при значениях $\lambda > 1$ максимальная концентрация микрокомпонента (c_i) фиксируется в начальных слоях кристалла (последующие слои содержат меньшее количество микрокомпонента вследствие постепенного истощения раствора в процессе кристаллизации), в результате образуются кристаллы с выраженной зональной структурой, где концентрация микрокомпонента плавно снижается от центральных областей к периферийным. Обратная зависимость наблюдается при $\lambda < 1$.

Преобразуем исходное дифференциальное уравнение, описывающее закон Хлопина:

$$\int \frac{dx}{a-x} = \int \lambda \frac{dy}{b-y}, \quad (1.6)$$

тогда:

$$\ln(b-y) + c = \ln(a-x); c = \ln a - \ln b. \quad (1.7)$$

Из начальных условий ($\tau = 0, x = 0, y = 0$) получаем:

$$\ln \frac{a}{a-x} = \lambda \ln \frac{b}{b-y}. \quad (1.8)$$

Рассматриваемое соотношение известно как уравнение Дернера-Госкинса: постоянная кристаллизации равна отношению логарифмов концентрационных изменений микрокомпонента и макрокомпонента в растворе. В числителе находится логарифм отношения начальной концентрации микрокомпонента к его конечной концентрации, а в знаменателе – аналогичное соотношение для макрокомпонента, что есть величина постоянная, называемая постоянной кристаллизации:

$$\ln \frac{a}{a-x} / \ln \frac{b}{b-y} = \lambda . \quad (1.9)$$

Интегральная форма уравнения описывает общее распределение микрокомпонента между всей массой кристалла и раствором в условиях отсутствия истинного равновесия между фазами.

Сравнительный анализ показывает, что логарифмический характер распределения обеспечивает более эффективное разделение компонентов. Это подтверждается сопоставлением значений D и λ при фиксированных величинах « y » (рисунок 1.2). Однако на практике чаще применяют метод кристаллизации, основанный на законе Хлопина, что обусловлено существенным сокращением временных затрат по сравнению с альтернативными подходами.

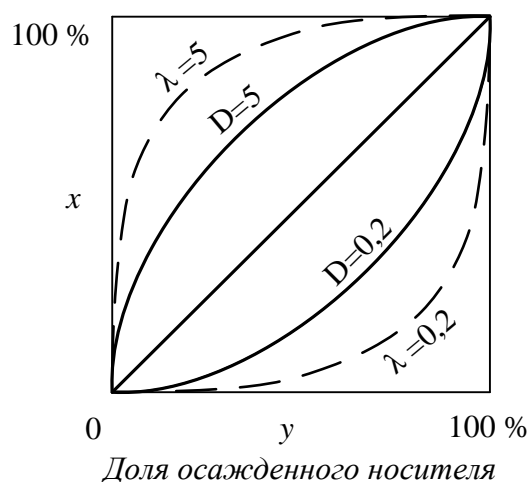


Рисунок 1.2 – Сравнительный анализ величин коэффициентов D и λ при постоянных значениях y

Величина коэффициента λ находится в прямой зависимости от скорости формирования кристаллической фазы. В условиях, когда процесс кристаллообразования протекает достаточно медленно для установления истинного равновесия между поверхностью кристалла и окружающим раствором, параметр λ достигает своего предельного значения, которое численно соответствует коэффициенту распределения D .

Благодаря работам В.Г. Хлопина [24] и О. Хана [25] были созданы научные основы выделения, концентрирования, разделения и очистки радиоактивных элементов с помощью метода сокристаллизации, нашедшие многообразное технологическое использование:

- синтез химических соединений радиоактивных элементов;
- изготовление ядерного топлива;
- создание радиоизотопных источников энергии;
- выделение и разделение радионуклидов;
- получение различных соединений;

- очистка радиоактивных материалов;
- методы определения радиоактивных элементов;
- переработка РАО.

Сокристаллизация служит эффективным, а в ряде случаев незаменимым способом исследования физико-химических характеристик радиоактивных элементов, содержащихся в ультрамалых количествах. Установление физико-химических свойств радиоактивных элементов методом сокристаллизации всегда основывается на изучении зависимости коэффициента сокристаллизации от физико-химического состояния системы.

Величина коэффициента распределения микрокомпонента между твёрдой фазой и раствором во многом зависит от его физико-химических свойств в растворе. Изменение температуры, уровня рН или состава растворителя может приводить к смещению равновесия между различными формами присутствия микрокомпонента. В частности, возможна трансформация ионных или молекулярных частиц в коллоидные, что значительно изменяет их поведение при кристаллизации и соосаждении.

Помимо этого, на распределение микрокомпонента в осадке макрокомпонента воздействуют процессы, происходящие на поверхности кристаллов, а также массообмен в растворе. Роль массопередачи в сокристаллизации определяется скоростью роста кристаллической решётки, спецификой взаимодействия компонентов при формировании твёрдой фазы и значениями коэффициентов распределения [27].

Несомненным достоинством метода сокристаллизации по сравнению с другими методами, также основывающимися на распределении микроэлемента между фазами, является его универсальность. Он может быть использован в водных и неводных растворителях, в расплавах и даже в газообразной фазе. Кроме того, в случае изоморфной сокристаллизации физико-химические свойства обоих компонентов находятся в определенном соответствии, вследствие чего метод сокристаллизации позволяет установить некоторые свойства микрокомпонента, недоступные для других методов исследования [28].

Адсорбционное соосаждение. Адсорбционное соосаждение относится к категории процессов, в которых микрокомпонент осаждается с использованием неспецифического неизотопного носителя (в отличие от сокристаллизации, рассмотренной ранее).

Ключевое различие между этими механизмами заключается в характере распределения микрокомпонента. При сокристаллизации он включается в кристаллическую решетку осадка, тогда как при адсорбционном соосаждении происходит его поверхностное или объемное закрепление за счет первичной, вторичной или внутренней адсорбции [27].

Суть адсорбционного соосаждения состоит в переходе вещества (ионов, молекул, коллоидных частиц) из раствора на поверхность адсорбента (неспецифического носителя). В

отличие от этого, сокристаллизация требует, чтобы оба компонента – и микро-, и макрокомпонент – присутствовали исключительно в ионной форме.

Отличительные особенности адсорбционного соосаждения:

- носитель может формироваться непосредственно в ходе процесса или вводиться в систему заранее;

- для выделения микрокомпонента не обязательно растворять носитель, что упрощает их последующее разделение.

В радиохимических исследованиях особое значение приобретает сорбция радиоактивных изотопов на различных неспецифических носителях [13]. К числу наиболее распространенных сорбентов относятся:

- мелкодисперсные кристаллические осадки;
- высокопористые материалы (гидроксидные соединения, кремнийсодержащие гели и аналогичные структуры);
- природные и искусственные ионообменные матрицы;
- целлюлозные фильтрующие мембраны;
- стеклянные поверхности и другие материалы.

Физико-химические механизмы этих процессов объясняются теорией двойного электрического слоя (ДЭС), формирующегося на границе раздела кристалл-электролит [14].

Формирование двойного электрического слоя происходит благодаря динамическому взаимодействию между поверхностными ионами кристалла и ионами раствора. Этот процесс характеризуется:

- постоянным обменом ионами между кристаллической решеткой и раствором, при котором сохраняется равновесное состояние системы;
- различной адсорбционной способностью катионов и анионов по отношению к поверхности кристалла;
- нарушением стехиометрического состава поверхностного слоя вследствие избирательной сорбции ионов;
- возникновением поверхностного заряда как результата указанных процессов.

Такое неравновесное распределение ионов в приповерхностном слое создает разность потенциалов, играющую ключевую роль в адсорбционных явлениях.

В целом же гетерогенная система «кристаллы–раствор» является электронейтральной. С другой стороны, молекулы и ионы растворителя по-разному взаимодействуют с ионами поверхностного слоя кристалла, а также с ионами, находящимися в растворе (сольватация, гидратация, гидролиз).

Скачок потенциала на границе кристалл–раствор, приводящий к появлению заряда на поверхности кристалла, возникает даже в отсутствие избытка собственных ионов (катионов или анионов) в растворе. Это явление обусловлено двумя основными факторами:

- разницей в энергии удержания катионов и анионов на поверхности кристалла;
- различным взаимодействием ионов с растворителем, например, неодинаковой степенью их сольватации (гидратации).

Из этого следует, что наличие разности потенциалов на межфазной границе свидетельствует о присутствии на поверхности кристалла избыточного заряда, создаваемого одним из типов ионов. Экспериментально подтверждено, что такими потенциалобразующими ионами могут быть как собственные ионы кристалла, так и изоморфные примеси.

Согласно закону Гана, адсорбция радиоактивных элементов на полярных кристаллах зависит от заряда их поверхности. Если заряд кристалла противоположен заряду иона радиоактивного элемента, происходит его адсорбция. При этом степень адсорбции возрастает с уменьшением растворимости или диссоциации соединения, образуемого радиоактивным элементом и ионом кристаллической решетки.

Адсорбционные процессы можно классифицировать на первичные и вторичные в зависимости от механизма взаимодействия.

Первичная адсорбция – образование внутренней обкладки ДЭС. В этом случае ионы, адсорбируясь на поверхности кристалла, теряют гидратные оболочки. Выделяют:

- потенциалообразующая адсорбция: возникает при наличии макроколичеств ионов в растворе, создающих свободный заряд (собственные ионы);
- обменная адсорбция: характерна для микроконцентраций и обусловлена кинетическим обменом ионами между поверхностью осадка и раствором (собственными или изоморфными).

Вторичная адсорбция – формирование внешней обкладки ДЭС. Характеризует:

- перенос ионов из раствора во внешнюю часть ДЭС;
- удержание ионов и молекул на поверхности за счет межмолекулярных сил, причем не только на заряженных участках (Ван-дер-Ваальсовская адсорбция);
- возможна при соосаждении микро- и макрокомпонентов, не являющихся изоморфными, но имеющих схожую кристаллическую структуру [25].

В радиохимических процессах наибольшую значимость имеют два вида адсорбции на гетерополярных поверхностях:

- первичная адсорбция – связана с ионообменными процессами на поверхности осадка;
- вторичная обменная адсорбция – преобладает при наличии избытка собственных ионов осадка в растворе.

Отличительные особенности адсорбции (в сравнении с сокристаллизацией) [24]:

- быстрое установление равновесия (порядка нескольких минут);
- снижение степени сорбции при повторном осаждении;
- зависимость распределения микрокомпонента от присутствия конкурирующих ионов;
- влияние изменения поверхностного заряда осадка на перераспределение микропримесей.

В отличие от соосаждения, адсорбционные процессы характеризуются обратимостью и высокой чувствительностью к изменению условий системы. На распределение микрокомпонентов существенное влияние оказывает как состав раствора, так и состояние поверхности осадка.

В зависимости от способа образования все адсорбенты подразделяются на две основные категории.

Адсорбенты, формирующиеся в процессе адсорбции. К данной группе относятся соединения, которые образуются непосредственно во время сорбционного процесса. Типичными примерами служат:

- гидроксиды металлов;
- коллоидные системы;
- алюмо- и силикагели;
- суспензии;
- полярные кристаллические структуры.

Особенностью этих адсорбентов является способность избирательно захватывать радиоактивные изотопы в момент их осаждения. При этом следует учитывать, что соосаждение посторонних ионов с формирующимся осадком наблюдается практически в любых условиях проведения процесса.

Готовые (предварительно синтезированные) адсорбенты. В эту категорию входят материалы, подвергшиеся специальной подготовке перед использованием:

- активированные угли;
- модифицированные алюмо- и силикагели;
- стеклянные поверхности;
- целлюлозные материалы (бумага);
- природные сорбенты (минеральные и органические);
- синтетические ионообменные смолы.

Данная классификация отражает принципиальные различия в механизмах адсорбции, зависящие от способа получения и состояния сорбционного материала.

Адсорбенты первой категории преимущественно применяются для однократного выделения радиоактивных изотопов из сложных смесей методом соосаждения. В отличие от

них, адсорбенты второй группы обладают более широкими возможностями – они эффективны не только для выделения, но и для тонкого разделения микро- и макрокомпонентов раствора.

Для предварительно подготовленных адсорбентов (второй группы) характерны два принципиально различных метода проведения процесса:

- статический метод адсорбции (процесс осуществляется при продолжительном контакте адсорбента с раствором в условиях постоянного перемешивания. После достижения сорбционного равновесия происходит разделение фаз с последующей десорбцией целевых компонентов с поверхности адсорбента);

- динамический метод адсорбции (в данном случае процесс протекает при пропускании раствора, содержащего радиоактивные изотопы, через неподвижный слой адсорбента. В отличие от статического режима, динамическая адсорбция представляет собой неравновесный процесс. В некоторых модификациях метода может применяться встречное движение обеих фаз, что повышает эффективность разделения).

Основное различие между этими методами заключается в кинетике процесса: статический режим обеспечивает достижение равновесия в системе, тогда как динамический основан на использовании неравновесных условий сорбции. Выбор конкретного способа проведения процесса зависит от требуемой степени очистки, природы разделяемых компонентов и технико-экономических соображений.

Метод адсорбционного соосаждения позволяет решать ряд важных задач в радиохимии:

- извлечение ценных компонентов – выделение радионуклидов для их повторного применения в различных отраслях;

- подготовка к захоронению – концентрирование радиоактивных элементов с последующей фиксацией в устойчивых матрицах;

- трансмутация – выделение радионуклидов для их преобразования в менее опасные формы через ядерные реакции.

Выбор технологии и состава фракций зависит от конечной цели процесса. Если требуется извлечь ценные элементы (Np, Pu, Am, Cm), применяют одни методы, если же нужна иммобилизация или трансмутация – другие.

Ключевое значение имеет подбор соосадителей. Они должны либо допускать повторное использование, либо переводиться в химически инертные отходы. Одним из наиболее подходящих вариантов в этом отношении является оксалатное осаждение.

Одним из эффективных методов выделения и концентрирования плутония и америция из слабо концентрированных растворов является их соосаждение с оксалатом кальция. Исследования систем $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{-Pu (IV)}$, и $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{-Am (III)}$ демонстрируют высокую эффективность извлечения микрокомпонентов. Например, в случае системы $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{-Pu (IV)}$

коэффициент распределения четырехвалентного плутония между раствором и поверхностью кристаллов (без учета всего осадка) достигает $1 \cdot 10^6$ [29].

Что касается америция, экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при 25°C в присутствии оксалат-ионов за 30 минут происходит его переход из раствора на поверхность кристаллов $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с образованием комплекса $\text{Am}(\text{C}_2\text{O}_4)^-$ [30].

При проведении соосаждения важно учитывать возможные изменения форм микрокомпонента, которые могут быть вызваны:

- образованием или разрушением гидролизованных полиядерных соединений;
- изменением степени окисления элемента;
- влиянием радиолиза;
- взаимодействием с оксалат-ионами с образованием комплексов.

Особое значение имеет комплексообразование с оксалат-ионами, поскольку оно приводит к снижению эффективной концентрации микрокомпонента и, как следствие, уменьшает степень его соосаждения с оксалатными осадками.

Для достижения максимального концентрирования микрокомпонента на практике необходимо соблюдать определенные условия. В первую очередь, система должна обладать высокой степенью сродства между компонентами. Например, в системах $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 - \text{Pu}(\text{IV})$, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 - \text{Pu}(\text{III})$ коэффициенты распределения составляют $4 \cdot 10^4$ и $1,5 \cdot 10^7$ соответственно [29], что подтверждает правильного подбора условий процесса.

В некоторых случаях не требуется достижения полного равновесия между твердой и жидкой фазами. Иногда именно в неравновесных условиях наблюдается более эффективный захват микрокомпонента, что способствует его повышенному концентрированию. Однако при длительном контакте смешанных кристаллов с раствором возможен обратный переход микрокомпонента в жидкую фазу. Если же продолжительность процесса ограничена несколькими часами, этот переход не успеет существенно повлиять на результат.

Ключевым аспектом при максимальном концентрировании является правильный подбор состава жидкой фазы, поскольку от него зависит форма, в которой микрокомпонент перераспределяется между фазами. Например, повышение концентрации оксалат-ионов в растворе усиливает соосаждение плутония (III) с оксалатом тория.

Еще один значимый фактор – скорость перемешивания. Чем выше требуемый коэффициент распределения, тем интенсивнее должно быть перемешивание раствора с осадком и тем медленнее должна протекать кристаллизация.

Таким образом, как было показано выше, один из важных способов концентрирования и разделения актиноидов основан на использовании осаждения, и особенно соосаждения с использованием подходящих соосаждителей (коллекторов) [23].

1.2 Соосадители, используемые для выделения радиоактивных элементов

1.2.1 Неорганические соосадители

По своему действию соосадители иногда походят на органические ионообменники (иониты, смолы), но существенно превосходят их по эффективности. Действие соосадителей некоторых категорий сопоставимо с экстракцией (экстракция твердыми экстрагентами). По эффективности действия и удобству применения соосадители превосходят обычные жидкие экстрагенты [23].

Различают следующие типы коллекторов:

- неорганические;
- органические;
- смешанные.

Рассмотрим их подробнее.

В качестве неорганических коллекторов для концентрирования актиноидных элементов используют гидроксиды, фториды, фосфаты металлов и другие труднорастворимые соединения.

При осаждении актиноидов с гидроксидами металлов концентрируемые элементы выделяются из больших объемов раствора с одновременным отделением от макроколичеств основного вещества. Однако подобное соосаждение не является избирательным. Кроме того, после концентрирования актиноидов на гидроксидах необходимо проведение нескольких дополнительных операций для отделения сконцентрированного элемента от носителя [23].

Ярким представителем данного класса коллекторов является гидроксид железа (III). Он нашёл широкое применение для концентрирования радионуклидов в сточных водах, в отходах производства, в биологических материалах, в породах и т.д [31].

Гидроксиды неудобны для использования вследствие больших объёмов осадков и недостаточной универсальности, особенно по отношению к микрокомпонентам-анионам [32].

Соосаждение актиноидов с фторидами различных металлов обладает большой избирательностью. Но, как и в других случаях соосаждения с неорганическими коллекторами, для последующего радиометрического спектрального или фотометрического определения требуется, как правило, отделение сконцентрированного элемента от носителя. В настоящее время данная технология имеет лишь историческое значение. Данная технология находит свое основное применение на завершающих этапах производственного цикла, когда требуется получение высококонцентрированных химических продуктов, включая соли и оксиды, из растворов после процессов десорбции и реэкстракции [15, 33].

Осадки труднорастворимых фосфатов являются хорошими коллекторами для

концентрирования актиноидов. Концентрирование урана и плутония с фосфатами металлов является более эффективным и избирательным, чем осаждение на других коллекторах. Однако использование многих фосфатов для практических целей создает некоторые неудобства: осадки медленно коагулируют, требуют выдержки, обрабатываемый раствор не должен содержать хлорид и оксалат ионы, препятствующие проведению процесса. К тому же образующиеся труднорастворимые осадки плохо растворяются в кислотах и для более глубокой очистки растворов от радионуклидов требуется неоднократное переосаждение [23].

1.2.2 Органические соосадители

Для концентрирования актиноидов используют, в основном, две категории органических соосадителей – солевые соосадители и синтетические или природные (биогенные) полимерные материалы.

Органические соосадители – это малорастворимые в воде продукты, которые способны избирательно и практически полностью извлекать элементы из их чрезвычайно разбавленных растворов. Извлечение может быть как групповым, так и высокоизбирательным. По своему действию органические соосадители иногда походят на органические ионообменники (иониты, смолы), но существенно превосходят их по эффективности.

Способы применения органических соосадителей разных категорий могут несколько различаться между собой. Соосажаются лишь те элементы, для которых соосаждение возможно по понятным химическим соображениям. Почти не адсорбируются осадками осадителей элементы, для которых соосаждение затруднено и практически отсутствует, так как органические осадки обычно кристаллизуются в молекулярной решетке и на их поверхности отсутствуют места с сильным полем [23].

Солевые соосадители – самая большая и наиболее хорошо изученная категория органических соосадителей. К ней относятся соосадители, в химическом отношении являющиеся солями, в которых ясно видна катионная и анионная части.

Соосаждение данной категории соосадителей проводят, как правило, с избытком нерастворимого органического осадителя по отношению к осаждаемой форме элемента, который может выполнять функции соосадителя. Чистые внутрикомплексные соединения растворимы в расплаве соответствующего комплексообразователя.

Синтетические полимерные материалы способны выделять актиноиды с использованием ионитов (смолы, ионообменители). В перемешиваемый раствор вводится тонко измельченный ионит, который далее отфильтровывается. Смолы используются как таковые или в комбинации с другими органическими реагентами [23].

Неослабевающий интерес к определению малых количеств актиноидов в различных

объектах способствовал успешному развитию работ по концентрированию актиноидов с коллекторами неорганической и органической природы.

1.2.3 Смешанные соосадители

Для целей концентрирования актиноидов применяются коллекторы, образующиеся при действии органических осадителей на ионы металлов – смешанные органическо-неорганические соосадители. К таким коллекторам относятся, например, оксалаты металлов, соли различных органических кислот и другие труднорастворимые соединения. Смешанные соосадители используются, в основном, для концентрирования актиноидов при геохимических, радиохимических и других научных исследованиях, а также в технологии их разделения, кондиционирования, утилизации и захоронения [23].

В частности, оксалаты металлов применяются для концентрирования тория, плутония, америция, кюрия, актиния, протактиния, а также широко применяются в аналитической химии лантаноидов и актиноидов. Следует отметить, что при концентрировании актиноидов с оксалатами металлов из реальных объектов для финишной очистки сконцентрированного элемента от захватываемых примесей, мешающих дальнейшему фотометрическому или радиометрическому определению, требуется дополнительное оксалатное переосаждение.

Для разделения α -излучающих элементов (Pu, Am, Cm) и редкоземельных металлов (РЗЭ), образующихся на первой стадии экстракции в рамках ПУРЕКС-процесса, был предложен метод ОКСАЛ. Его принцип основан на селективном осаждении актиноидов и РЗЭ с помощью щавелевой кислоты. Выбор данной методики обусловлен рядом факторов:

- особенности поведения плутония – он может переходить в трудноэкстрагируемую форму;

- наличие твердых частиц – они способны сорбировать актиноиды, что осложняет экстракционное разделение или делает его невозможным.

Процесс включает следующие этапы:

- денитрация раствора – концентрация азотной кислоты снижается до 0,1 моль/дм³ путем добавления муравьиной кислоты;

- совмещенное осаждение – для повышения эффективности денитрацию проводят одновременно с осаждением, добавляя кипящую смесь муравьиной и щавелевой кислот (щавелевая кислота предотвращает полимеризацию и осаждение циркония и молибдена, которые могут приводить к необратимой сорбции Pu и Am, что обеспечивает образование кристаллических осадков оксалатов актиноидов и РЗЭ [18]).

Процесс осаждения трехвалентных редкоземельных элементов (РЗЭ) и актиноидов из высокоактивных растворов реализуется в непрерывном режиме. Наибольшую эффективность

демонстрирует схема, включающая два последовательных смесительных аппарата. В них после введения реагентов пульпа выдерживается в течение 40 минут при постоянном перемешивании, поддержании температуры на уровне 25°C, начальной концентрация щавелевой кислоты 0,45 моль/дм³, концентрации в маточнике азотной кислоты – 0,9 моль/дм³, щавелевой – 0,3 моль/дм³. При этом эффективность разделения с использованием фильтрация через мембраны с порами 12,5 и 1,0 мкм обеспечивает отделение более 90% осадка.

Трехвалентные актиноиды, такие как Am(III) и Cm(III), осаждаются на 98% и выше. Полученные оксалаты могут служить сырьем для дальнейшего выделения индивидуальных элементов методами ионного обмена или экстракции. Для повышения степени очистки маточные растворы дополнительно пропускают через ионообменные колонны, улавливающие остаточные количества актиноидов и РЗЭ.

Преимущества ОКСАЛ-метода:

- селективность – позволяет сразу разделять отходы («прямое» фракционирование), в отличие от экстракции с ТБФ, где фракционирование происходит поэтапно («замедленное»);
- универсальность – применим для практически полного извлечения РЗЭ и актиноидов из растворов.

В рамках научных изысканий был детально изучен метод осаждения оксалатов как альтернатива экстракционному разделению трансурановых элементов и редкоземельных металлов. Данное исследование проводилось в контексте поиска замены традиционной технологии с применением диизодецилфосфорной кислоты [18].

Основная сложность при выделении америция (III) и кюрия (III) связана с необходимостью минимизации объема образующихся растворов. Для решения этой задачи требуется подбирать реагенты, пригодные для повторного использования или легко переводимые в химически инертные отходы. Этим критериям полностью соответствует метод оксалатного осаждения.

В частности, данный метод успешно применяется на завершающей стадии очистки америциевой фракции при переработке высокоактивных растворов (пример – установка Masurca, Франция). Типичный состав таких растворов включает: уран – 12,0 г/дм³; нептуний – 0,18 г/дм³; плутоний – 0,07 г/дм³; америций – 0,108 г/дм³; железо – 11,1 г/дм³; кадмий – 35,4 г/дм³; продукты деления – $3,96 \cdot 10^9$ Бк/дм³. Оксалатное осаждение демонстрирует высокую эффективность при извлечении α -излучателей (Np, Pu, Am) из таких многокомпонентных систем [34].

В радиохимических производствах применяется комбинированный метод очистки растворов, включающий последовательное оксалатное осаждение и сорбционное доизвлечение. Данный подход не требует полного осаждения целевых элементов на первом этапе. Основная

часть актиноидов и редкоземельных металлов переводится в твердую фазу в виде оксалатов, тогда как оставшаяся концентрация эффективно улавливается анионообменными смолами в условиях высокой кислотности.

Образующиеся в процессе оксалатные соединения представляют практический интерес для экстракционных технологий. Они могут служить промежуточным продуктом при выделении актиноидов из высокоактивных растворов, образующихся при регенерации отработавшего ядерного топлива. В растворе с концентрацией азотной кислоты от 2,4 до 3,0 моль/дм³ восстанавливают нептуний и плутоний эквимольной смесью гидроксилamina и гидразина и экстрагируют актиноиды раствором дигексоэтил-фосфорной кислоты (0,5 моль/дм³) в алифатическом или ароматическом разбавителе. В ходе экстракционного процесса в органическую фазу переходят следующие элементы: актиноиды, редкоземельные элементы (осколочные) Zr, Nb, Mo, Y, Fe. Для реэкстракции америция, кюрия и редкоземельных элементов применяют азотную кислоту концентрацией 6,0 моль/дм³. Последующая обработка органической фазы осуществляется одним из двух вариантов растворов: смесь щавелевой кислоты и кислого оксалата тетраметиламмония (по 0,35 моль/дм³ каждого компонента) или вводят раствор кислого оксалата тетраметиламмония (0,5 моль/дм³). В водный раствор переходят Np, Pu, Zr, Nb, Mo, Fe. Для выделения четырехвалентных форм нептуния и плутония из оксалатного экстракта применяют следующие операции: подготовка раствора азотной кислоты доводят до 5,0 моль/дм³, использование в качестве экстрагента 0,25 моль/дм³ раствор нитрата трикаприлметиламмония, реэкстракцию осуществляют раствором, смеси муравьиной и азотной кислоты – 1,0 моль/дм³ и 0,1 моль/дм³ соответственно. Метод обеспечивает селективное выделение Np(IV) и Pu(IV) из сложных смесей.

Корпорацией Toshiba разработана инновационная трехстадийная методика выделения трансурановых элементов (ТУЭ) из высокоактивных растворов. Технологический процесс характеризуется следующими ключевыми этапами:

- первичное осаждение (в исходный раствор вводят щавелевую кислоту, происходит соосаждение ТУЭ, редкоземельных и щелочноземельных элементов), критерием отбора служит низкая растворимость образующихся оксалатов;

- химическая конверсия (полученные оксалатные соединения подвергают хлорированию, образующиеся хлориды служат исходным материалом для финальной стадии);

- электрохимическое выделение (хлоридные соединения растворяют в эвтектической системе KCl-LiCl, окончательное выделение ТУЭ осуществляют методом катодного осаждения).

Экспериментальные исследования на модельных растворах подтвердили эффективность технологии – степень извлечения трансурановых элементов достигает 99,9% на стадии оксалатного осаждения [18].

На предприятии ФГУП «ПО «Маяк» успешно применяется многоступенчатая система переработки радиоактивных отходов, сочетающая экстракционные и осадительные методы. Технологический цикл включает несколько последовательных стадий:

- подготовительный этап (очистка исходного раствора методом трехкратного отстаивания, фильтрация через двухслойный зернистый фильтр, доведение концентрации нитрат-ионов до $(250,0 \pm 25,0)$ г/дм³ путем разбавления конденсатом);

- экстракционная стадия (совместное извлечение цезия и стронция на установке УЭ-35, использование экстрагента на основе хлорированного дикарболлида кобальта, применение в качестве растворителя – органического разбавителя Ф-3);

- обработка экстракционных продуктов (разложение гидразиннитрата в реактрacte, концентрирование и остекловывание цезиево-стронциевой фракции);

- осадительная стадия (осаждение α -излучающих актиноидов и β -активных редкоземельных элементов, нейтрализация и направление отработанных растворов на захоронение);

- растворение осадка оксалатов актиноидов и РЗЭ в азотной кислоте с подключением раствора к потоку на кондиционирование и остекловывание.

Показатели технологического процесса:

- извлечение цезия и стронция достигает 99,0%;

- степень выделения α -активных нуклидов – до 90,0%;

- распределение элементов в оксалатных осадках: церий и лантан – около 90,0%, празеодим, прометий, неодим, самарий на уровне 95,0%, иттрий, европий, америций, кюрий – до 98,0%, плутоний – порядка 88,0% [35, 36]

Существуют альтернативные варианты схемы ФГУП «ПО «Маяк», описанной в [36]. Учитывая значительную концентрацию редкоземельных элементов (РЗЭ) в оксалатных осадках, для фиксации радиоактивных компонентов применяют минералоподобные матрицы на основе твердых растворов LnPO_4 , имеющих монацитоподобную структуру. Технологический процесс включает следующие этапы: растворение оксалатного осадка в азотной кислоте, введение ортофосфорной кислоты в необходимом количестве, прокаливание полученной смеси и последующее уплотнение фосфатов РЗЭ и актиноидов методом холодного прессования с высокотемпературным спеканием.

Кроме того, в качестве твердой матрицы (стекла или керамики) могут использоваться необработанные пульпы или шламы из хранилищ [35, 18]. Для иммобилизации радиоактивных

элементов подходят различные материалы: боросиликатные и фосфатные стекла, керамические матрицы с разным составом и структурой, а также минералоподобные соединения.

Особое внимание уделяется матрицам для фиксации актиноидов, в которых эти элементы закреплены в устойчивых кристаллических фазах. К ним относятся:

- оксидные системы на основе ZrO_2 с флюоритоподобной решеткой;
- титанаты и цирконаты, обладающие пироклорной структурой.

Такие материалы способны включать в свою кристаллическую решетку значительные количества актиноидов, демонстрируя при этом высокую устойчивость к радиационному и химическому воздействию. Их синтез требует применения сложных технологических методов, таких как:

- твердофазный синтез;
- холодное и горячее прессование с последующим спеканием;
- индукционное плавление;
- самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [37, 38].

Ионы оксалата могут образовывать различные виды упаковок (однослойную АА, двухслойную АВ, трехслойную АВС и т.д.). Кроме того, благодаря несферичности своей формы они могут быть различным образом ориентированы в структуре относительно друг друга. Координация катионов этими анионами также может быть различной. Кроме того, ионы оксалата являются конформационно гибкими структурными фрагментами за счет возможности изменения торсионного угла в них. Это дает дополнительные возможности для варьирования структур оксалатов [39].

Оксалат кальция, наименее растворимый из оксалатов щелочноземельных металлов, способен даже при большой концентрации нитратов металлов количественно очищать раствор от радионуклидов, захватывая их в осадок и оставляя сопутствующие примеси в растворе. Образующийся осадок легко растворим в кислоте, что позволяет проводить процесс осаждения, многократно концентрируя ценный компонент из раствора [40]. Ион кальция не мешает проведению многих цветных реакций микрокомпонентов с органическими реактивами [32], а доступность и простота обращения с реагентом является преимуществом перед рассмотренными соосадителями, что позволило нам остановить выбор на данном реагенте. Оксалат кальция часто используют для выделения кальция и связывания оксалат ионов из раствора в осадок, а также для очистки раствора от радионуклидов, захватывая их в осадок и оставляя сопутствующие примеси в растворе [22, 35].

Для концентрирования актиноидов нашли применение и другие органические кислоты и осадки внутрикомплексных соединений. Это – двойные ацетаты уранила, различные соли миндальной кислоты и фениларсенат циркония. К достоинствам такого соосаждения относится

то, что при концентрировании актиноидов с солями органических кислот дополнительная возможна очистка некоторых актиноидов за одну-две операции соосаждения или в результате использования комбинации из соосаждения и экстракции. Но вследствие трудности выделения крайне малых количеств актиноидов из объектов сложного состава количественное извлечение концентрируемого элемента не всегда достигается.

Таким образом, смешанные соосаждители являются во многих случаях эффективными коллекторами, пригодными для выделения актиноидов из вод, минералов или горных пород и для их разделения [23]. Избирательное концентрирование актиноидов достигается пересоосаждением или соосаждением с последующей очисткой сконцентрированного элемента подходящими методами.

На основании выше изложенного в данной работе в качестве соосаждителя был выбран оксалат кальция, поскольку он наименее растворимый из оксалатов щелочноземельных металлов и в связи с этим способен при равных условиях образовывать больший объём осадка. При высокой концентрации нитратов металлов оксалат кальция 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 концентрируя ценный компонент из раствора. Доступность, простота получения и обращения с реагентом является преимуществом перед рассмотренными соосаждителями, что позволило остановить выбор на данном реагенте.

1.3 Формы нахождения америция в растворах

Трансплутониевые элементы способны проявлять в водных растворах широкий спектр валентностей от +2 до +6. Однако в стандартных условиях (без воздействия сильных окислителей или восстановителей) преобладающим для большинства из них является степень окисления +3 [8]. Исследования показали, что трехвалентные ионы этих элементов образуют устойчивые комплексы с многочисленными неорганическими и органическими лигандами.

Эксперименты с растворением металлического америция в соляной кислоте демонстрируют отсутствие нерастворимых продуктов (включая предполагаемый «монооксид»), что свидетельствует о полном протекании процесса согласно реакции [41-44]:

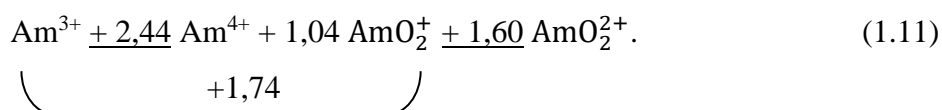


В водных растворах америций находится в виде ионов Am^{3+} , Am^{4+} , AmO_2^+ и AmO_2^{2+} , соответствующих степеням окисления от (+3) до (+6), в двухвалентном состоянии америций в водном растворе не получен [8]. Прямые доказательства существования семивалентного америция в растворе пока тоже отсутствуют [45]. Наиболее стабилен америций (III), америций (V) сравнительно устойчив в карбонатной среде, однако в кислом растворе он

диспропорционирует на америций (III) и америций (VI), америций (VI) относительно стабилен в присутствии избытка окислителя; весьма неустойчив америций (IV). При низких концентрациях в разбавленных кислотных растворах ионы америция (III) образуют розовые растворы. Однако при повышении содержания америция наблюдается заметное изменение окраски – раствор приобретает желтый оттенок [15, 46, 47].

Главный изотоп америция – америция-241 дает настолько интенсивное α -излучение, что в работах с весовыми количествами необходимо учитывать интенсивное влияние продуктов радиолиза, восстанавливающих америций (V) и америций (VI) [48].

Наиболее устойчивое состояние окисления америция – трехвалентное. Потенциалы пар:



Это согласуется с тем фактом, что в ряду, содержащем уран и ТУЭ, устойчивость высших состояний окисления уменьшается с увеличением атомного номера [49]. По своим химическим характеристикам гидратированная форма иона америция (III) проявляет значительное сходство с типичными трехвалентными ионами редкоземельных элементов. Подобно лантанидам, америций (III) образует нерастворимый фторид, гидроксид, фосфат, оксалат, иодат и тому подобные.

Как уже было отмечено, валентность +3 является наиболее устойчивой в кислых водных растворах. В связи с этим авторами [50] было изучено состояния америция в растворах с целью определения константы устойчивости и ПР гидроксидов по данным их растворимости в интервале значений pH от 1,5 до 10,0 (рисунок 1.3).

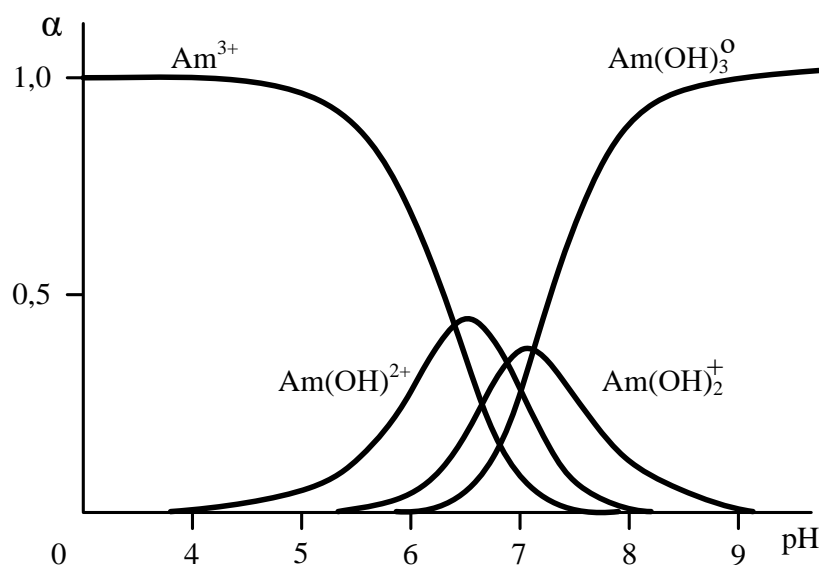


Рисунок 1.3 – Распределение америция (III) по комплексным формам в растворах с различным значением pH

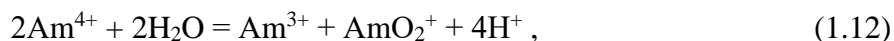
В большинстве случаев ионы америция (3+) образуются при взаимодействии металлического америция и его оксидов с кислотами. Единственным исключением является диоксид америция (AmO_2), при растворении которого частично образуется шестивалентная форма америция. Однако при введении в раствор восстановителей (гидроксиламина, пероксида водорода и других) наблюдается полное превращение всех форм америция в трехвалентное состояние.

Что касается других высших степеней окисления, пятивалентный америций также легко переходит в трехвалентную форму в кислой среде. В качестве восстановителей для Am(V) могут применяться: нагретый раствор пероксида водорода [51], тиосульфат натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и соединения железа (II) [52].

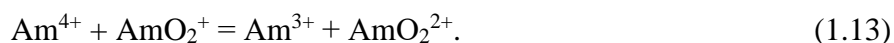
Отделение америция от различных примесей с использованием ионообменных методов или экстракцией органическими растворителями проводилось, главным образом, на трехвалентном америции [21].

В ходе исследований установлено, что окисление растворов америция (III) в кислых или щелочнокарбонатных средах приводит к непосредственному образованию (V) или (VI) америция. Особый случай представляет растворение диоксида америция (AmO_2) в кислотах, при котором образуется смесь ионов Am(III) и Am(VI) .

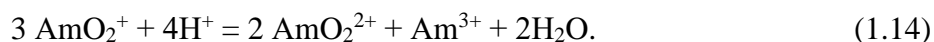
Экспериментальные данные [53-55] свидетельствуют, что при растворении AmO_2 в серной и хлорной кислотах первоначально возникающий четырехвалентный америций быстро подвергается диспропорционированию, превращаясь в ионы с валентностями +3 и +5. Среди всех трансплутониевых элементов именно америций обладает уникальной способностью образовывать устойчивый пятивалентный катион в водных растворах. При этом он формирует оксигенированный ион AmO_2^+ , демонстрируя химическое сходство с ураном, нептунием и плутонием:



далее происходит быстрое восстановление Am(IV) под действием образовавшегося пятивалентного америция по реакции:



Пятивалентный америций в кислой среде неустойчив и диспропорционирует на америций (III) и америций (VI) [56]. Механизм реакции довольно сложен, в целом, она описывается следующим уравнением [57, 58]:



Кинетика этой реакции подробно исследована авторами [64]. В кислых растворах Am(V) проявляет склонность к диспропорционированию, что характерно и для других пятивалентных

актиноидов. Этот процесс сопровождается образованием смеси ионов Am(VI) и Am(III) (при условии отсутствия радиолитического воздействия). Следует отметить, что механизм данной реакции отличается значительной сложностью, что подтверждается исследованиями [60-63]. Как и в пятивалентном состоянии, шестивалентный америций существует в растворе в виде оксигенированного иона AmO_2^{2+} .

Так как большинство наиболее доступных изотопов ТПЭ отличается исключительно высокой удельной активностью [8] и выделением α -частиц, практически полностью поглощаемыми водными растворами, то реакции радиоллиза оказывают большое влияние на химическое поведение этих элементов. В первую очередь, это относится к устойчивости высших валентных состояний. Четырех-, пяти- и шестивалентный америций в водных растворах подвергаются реакциям самовосстановления, скорость которых в различных средах меняется и в основном зависит от удельной α -активности раствора [65-68].

Так, в работе [59] показано, что их полное самовосстановление до америция (III) при 23°C заканчивается за 66 часов. Исследование самовосстановления америция проводилось с растворами изотопа ^{241}Am , удельная α -активность которого – $7,54 \cdot 10^9$ расп./мин·мг.

Предложен механизм реакции, состоящий в радиолитическом расщеплении воды на радикалы H^\bullet и OH^\bullet с последующим взаимодействием этих радикалов с ионами америция. При этом скорость образования продуктов радиоллиза, которая определяет скорость самовосстановления, пропорциональна общему количеству альфа-излучателя [53, 64].

В обзоре имеющихся литературных данных по **растворимости оксалата америция в азотно-щавелево-кислых средах** (таблица 1.2), установлены ряд зависимостей, влияющих на образование осадка.

Из данных таблицы 1.2 следует, что с увеличением концентрации азотной кислоты в растворе растворимость оксалата америция даже при отсутствии щавелевой кислоты возрастает (см. данные при температуре 14°C). Введение в раствор щавелевой кислоты резко снижает растворимость оксалата америция. Так увеличение концентрации щавелевой кислоты до $0,1$ моль/дм³ уменьшает растворимость оксалата америция более чем на два порядка. Дальнейшее увеличение концентрации щавелевой кислоты с $0,1$ до $0,4$ моль/дм³ лишь незначительно изменяет его растворимость. Следует отметить, что при концентрациях азотной от $0,1$ до $0,3$ моль/дм³ и щавелевой кислоты более $0,1$ моль/дм³ растворимость оксалата америция имеет минимальные значения. Это, очевидно, связано с образованием оксалатных комплексов [42, 70]. При низких концентрациях ионов оксалата, по-видимому, преобладает ион америция (III). Переход через минимум указывает на преобладание ионов $\text{Am}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$, $\text{Am}(\text{C}_2\text{O}_4)^{-}_2$, а при дальнейшем увеличении концентрации ионов оксалата увеличение растворимости оксалата

америдия можно объяснить образованием иона $\text{Am}(\text{C}_2\text{O}_4)^{3-}_2$ [69].

Таблица 1.2 – Растворимость осадка $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ в азотно-щавелево-кислых средах при различных температурах, мг/дм³ Am [69]

Температура, °С	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, моль/дм ³	HNO_3 , моль/дм ³					
		0	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
14	0	6,4	137,0	283,0	592,0	718,0	992,0
	0,01	0,19	0,66	5,6	29,0	83,0	232,0
	0,05	0,16	0,5	1,13	3,48	10,5	26,4
	0,1	0,16	0,38	0,7	1,7	4,2	13,5
	0,2	0,21	0,4	0,58	1,36	2,6	6,1
	0,3	0,3	0,38	0,68	1,3	2,0	4,1
	0,4	0,4	0,44	0,78	1,26	1,84	3,54
30	0,01	9,1	17,6	73,5	201,6	414,0	1077,0
	0,05	5,2	12,6	26,1	58,4	113,6	225,0
	0,1	3,7	6,4	10,4	16,4	37,8	57,6
	0,2	2,6	3,3	4,3	6,1	11,8	19,6
	0,3	2,1	3,2	3,7	5,4	9,2	14,2
	0,4	3,0	3,3	4,0	5,9	9,5	12,6
45	0,01	19,2	45,3	280,0	537,0	1195,0	1840,0
	0,05	12,0	25,9	46,1	99,2	323,0	702,0
	0,1	5,0	8,9	16,2	38,3	115,6	232,0
	0,2	2,0	3,42	8,1	18,0	39,6	87,3
	0,3	2,3	3,65	8,73	18,45	33,3	75,5
	0,4	5,5	6,9	14,13	23,5	34,5	69,5
60	0,01	78,0	164,0	480,0	1248,0	2752,0	-
	0,05	25,0	55,0	76,8	149,6	672,0	-

На основании полученных данных по растворимости оксалата америция авторами [69] проведена предварительная оценка величины произведения растворимости оксалата америция в азотнокислых средах (таблица 1.3).

Из результатов, представленных в таблице 1.3, следует, что с увеличением кислотности и концентрации ионов оксалата ПР $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ уменьшается.

Таблица 1.3 – Произведение растворимости $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ в оксалатных растворах (при температуре 14 °С) [69]

№ п/п	HNO_3 , моль/дм ³	$\text{C}_{\text{окс.}}$, моль/дм ³	C_{Am} , моль/дм ³	a_{H^+}	$a_{(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}}$	ПР
1	0	0,05	$6,7 \cdot 10^{-7}$	0,10	$8,84 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-30}$
2	0,1	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$5,7 \cdot 10^{-4}$	0,10	$1,52 \cdot 10^{-7}$	$1,73 \cdot 10^{-29}$
3	0,1	0,01	$2,74 \cdot 10^{-6}$	0,12	$1,32 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-31}$
4	0,1	0,05	$2,07 \cdot 10^{-6}$	0,20	$2,75 \cdot 10^{-6}$	$4,32 \cdot 10^{-31}$
5	0,1	0,10	$1,57 \cdot 10^{-6}$	0,30	$2,66 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-31}$
6	0,3	$1,75 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	0,30	$4,7 \cdot 10^{-8}$	$5,35 \cdot 10^{-31}$

В ходе серии экспериментов по осаждению оксалата америция было установлено образование пяти различных кристаллических модификаций, структура которых определялась следующими параметрами процесса:

- концентрация азотной кислоты в растворе;
- температурный режим;
- методика введения осадителя.

Условия проведения опытов заключались в следующем: исходная концентрация америция составляла $7,6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, осаждение осуществляли добавлением раствора щавелевой кислоты (0,9 моль/дм³) до достижения избыточной концентрации 0,2 моль/дм³. После образования осадка систему выдерживали в статических условиях при комнатной температуре. Контрольные измерения проводили через 24 часа и 7 суток. В ходе наблюдений фиксировали морфологию кристаллов, их размерные характеристики, остаточную концентрацию америция в растворе.

Экспериментальные исследования показали, что при введении щавелевой кислоты одновременно в растворы с температурой $75,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$ и концентрацией азотной кислоты от 0,1 до 0,5 моль/дм³ формируются три типа кристаллов:

- прозрачные пластинчатые образования размером 20,0-30,0×3,0-6,0 мкм;
- игольчатые кристаллы длиной 30,0 мкм при ширине $\approx 1,0$ мкм;
- дендритные структуры.

Последующее выдерживание осадка при комнатной температуре без перемешивания не приводило к изменению морфометрических характеристик кристаллов. При повышении кислотности среды до 1,0 моль/дм³ наблюдалось образование:

- пластинчатых кристаллов размером 20,0-30,0×6,0 мкм;
- отдельных игольчатых форм размером 30,0-45,0×1,0 мкм,

В процессе старения осадка отмечались следующие изменения:

- полное исчезновение игольчатых форм;
- увеличение размеров пластинок до 30,0-40,0×9,0 мкм [71].

В ходе эксперимента с дробным добавлением осадителя (щавелевой кислоты) в виде равных аликвот по 0,1 см³ через установленные промежутки времени и поддержании температуры $75,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$, к раствору с кислотностью 0,5 моль/дм³ по азотной кислоте. В результате образовывался осадок, представленный пластинчатыми образованиями кристаллов размером 50,0-100,0×20,0-30,0 мкм, в котором имелись отдельные крупные пластины длиной до 240,0 мкм при сохранении ширины 20,0-30,0 мкм.

В процессе созревания осадка отмечалось исключительно увеличение толщины кристаллических пластин с исходных 3,0 мкм до конечных 5,0 мкм, без изменения их продольных и поперечных размеров.

Экспериментальные наблюдения показали, что при стандартных температурных условиях (20-25°C) и концентрации азотной кислоты 0,44 моль/дм³ процесс кристаллизации имеет следующие особенности:

- независимо от методики введения осадителя (щавелевой кислоты) в течение 24 часов формируются характерные сферические формы (игольчатые кристаллы, радиально расходящиеся из центра

- размерный диапазон: 20,0-30,0 мкм в диаметре.

Для всех исследованных способов осаждения были зафиксированы аналогичные изменения концентрации америция в растворе: начальный уровень 4,0-6,0 мг/дм³ через сутки с последующим двукратным снижением к концу недельного периода наблюдений.

Также была проанализирована роль нитрата аммония (NH₄NO₃) в формировании кристаллов оксалата америция при различных концентрациях (0,25 и 0,6 моль/дм³).

Осаждение оксалата америция проводили щавелевой кислотой 0,9 моль/дм³ из растворов с концентрацией америция $7,6 \cdot 10^{-3}$, $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, при кислотности раствора 0,1 моль/дм³ по азотной кислоте и температуре (75,0±1,0)°C. Продолжительность выдержки осадка 8 суток (20-25°C, без перемешивания). При обработке америциевого раствора с концентрацией $7,6 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ раствором нитрата аммония 0,6 моль/дм³ образовались монодисперсные кристаллы (прозрачные пластинки размером 8,0-10,0×3,0 мкм. При обработке растворов с концентрацией по америцию $2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³ нитратом аммония 0,25 моль/дм³, произошло формирование розеткообразных образований диаметром от 25,0 до 30,0 мкм, размер отдельных кристаллов 14,0×4,0 мкм. Во всех экспериментах с добавлением нитрата аммония наблюдалось повышение монодисперсности осадков по сравнению с контрольными опытами без данного реагента [72].

1.4 Получение америция

Для получения америция-241 используют два источника:

- выдержанный в течение длительного периода чистый плутоний с высоким содержанием плутоний-241 (высокая степень выгорания);

- растворы с перерабатывающих заводов. При переработке обедненного ядерного топлива америций переходит в растворы с высокой активностью [49].

В любом случае америций должен быть отделен от больших количеств других радиоактивных веществ, но при использовании первого источника он должен быть отделен только от плутония, а при использовании второго – от целого ряда различных элементов.

Несмотря на выраженное химическое сходство элементов актиноидного семейства, разделение смесей, содержащих плутоний, нептуний и америций, оказывается менее сложной задачей. Это объясняется способностью данных элементов образовывать соединения с разной валентностью, что успешно используется в методах их разделения, как указано в работе [15] (америций в азотнокислых растворах до значения pH 5,0 присутствует в основном только в виде устойчивого трехвалентного состояния).

В мировой практике последнего десятилетия отмечается значительный рост программ, направленных на получение трансплутониевых элементов. Лидирующие позиции в этой области занимают Соединенные Штаты, где создана разветвленная инфраструктура для производства данных материалов: комплексы в Ок-Ридже и Саванна-Ривер специализируются на получении транскюриевого элемента, с особым акцентом на производство изотопа ^{252}Cf ; предприятия в Лос-Аламосе, Роки-Флэтсе и Ханфорде: ориентированы на производство изотопов ^{241}Am . Германия освоила технологии получения америция в килограммовых количествах. На заводе SRP (Саванна-Ривер) разработан и внедрен специализированный технологический процесс для извлечения америция из выдержанного металлического плутония и его оксидных соединений, в Лос-Аламосской национальной лаборатории, используя осадительные и сорбционные методы, производят диоксид америция высокой чистоты. Кроме того, известно, что Франция производит изотопы ^{241}Am , ^{243}Am , ^{244}Cm [18].

При обработке значительных объемов растворов особую практическую ценность приобретают методы выделения микроколичеств элементов с применением носителей. Среди многочисленных подходов к концентрированию микропримесей процессы соосаждения занимают особое положение благодаря следующим преимуществам:

- высокая скорость проведения операций;
- эффективность выделения целевых компонентов;
- возможность селективного разделения элементов.

Ярким примером служит разделение плутония и америция, основанное на различии их химических свойств: плутоний переводится в шестивалентное состояние Pu(VI) , при этом америций сохраняет трехвалентную форму Am(III) или используется разница в растворимости их фторидных соединений, как отмечается в литературе [15], такой подход позволяет эффективно разделять эти актиноиды.

Для осаждения малых количеств америция необходимо добавлять ионы церия или лантана в качестве носителей. Для концентрирования америция в растворе перед осаждением часто выделяют основное количество плутония в форме перекиси плутония $\text{PuO}_4 \cdot \text{aq}$. Америций можно также выделять из растворов, содержащих относительно небольшие количества примесей, посредством окислительно-восстановительного цикла [46]

из сложных растворов и его очистки от других трансплутониевых элементов. Однако следует отметить существенные технологические ограничения:

- многостадийность процессов;
- сложность аппаратного оформления;
- трудности масштабирования для промышленного применения.

Согласно исследованиям [8, 15], несмотря на хорошие показатели разделения, существующие технологии требуют дальнейшего совершенствования для внедрения в промышленных масштабах.

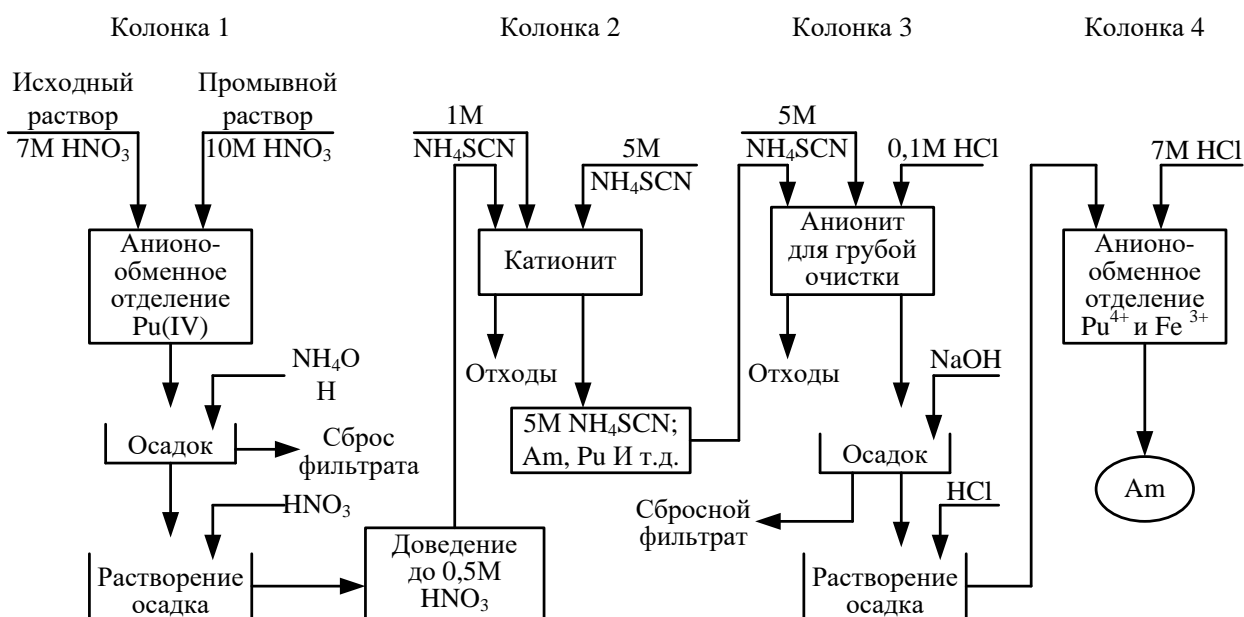


Рисунок 1.5 – Выделение америция-241 ионным обменом

Поскольку современные реакторы, в которых в качестве ядерного горючего используют природный или обогащенный уран, производят мало плутония от 10^{-1} до 10^{-3} %, то америций образуется лишь в небольших количествах. Ситуация изменится, когда будут введены в строй разрабатываемые в настоящее время реакторы с плутониевым топливом. В этом случае станет возможным и экономически выгодным выделять америций.

Второй источник америция – растворы с перерабатывающих заводов, имеющие порой сложный химический состав в широком интервале концентраций элементов. Необходимость дальнейшего разделения, кондиционирования, повторного использования, утилизации и захоронения радиоактивных элементов обусловлена рядом экологических и экономических причин. Селективное извлечение особо опасных трансурановых элементов, в первую очередь долгоживущих α -излучателей, позволяет значительно: упростить последующую обработку растворов, снизить радиационную нагрузку на оборудование, минимизировать риски для персонала и повысить эффективность дальнейших технологических операций. Особое

значение имеет выделение изотопов с большим периодом полураспада, α -активных радионуклидов, высокотоксичных элементов актиноидного ряда.

Так, в литературе освещена проблема выделения америция из очень загрязненных растворов. Экстракция америция с помощью теноилтрифторацетона (ТТА) оказалась безуспешной, поскольку взаимодействие вызвало образование осадков. Оказалось, что недостатком ТТА является его непригодность для работы с макроколичествами америция [21].

Применение ионообменных методов при работе с миллиграммовыми количествами америция связано также с некоторыми ограничениями. Для соседних элементов (например, америция и кюрия) наблюдается заметное перекрытие полос вымывания. Извлечение америция и кюрия представляет значительную техническую сложность, главным образом из-за необходимости разработки компактных технологических схем, позволяющих минимизировать объемы жидких фаз при сохранении высокой эффективности выделения этих актиноидов. Кроме того, газовыделение, обусловленное α -излучением миллиграммовых количеств америция, вызывает закупорку ионообменной колонки. Это обстоятельство требует более быстрого элюирования, в результате чего уменьшается эффективность разделения.

Работа с макроколичествами α -излучателей часто связана с большими трудностями, вызываемыми увеличением нейтронной опасности в результате реакции (α , n). Проведенные исследования продемонстрировали низкую результативность применения фосфорсодержащих катионообменных материалов для выделения америция. В частности:

- для сорбентов СФ-5 и КФ-11 (неудовлетворительная степень извлечения америция, чрезмерная сложность технологического процесса, необходимость выполнения многочисленных операций);

- для твердых экстрагентов типа ТВЭКС-ФОР (низкая емкость по отношению к америцию, недостаточная эффективность для промышленного внедрения, ограниченная применимость в реальных производственных условиях).

Как указано в источнике [15], данные методы не получили практического применения в промышленности из-за существенных технологических недостатков.

В 2011 году специалисты Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН создали технологию выделения америция и плутония. В её основе лежит процесс денитрации с использованием щавелевой кислоты с последующим соосаждением данных элементов с ториевыми и редкоземельными оксалатами. Применение данной технологии позволяет эффективно отделять америций и плутоний из растворов, что приводит к снижению удельной активности твёрдых радиоактивных отходов как минимум в 10 раз. Однако в ходе процесса образуется концентрированная смесь, из которой последующее выделение чистого америция-241 сопряжено со значительными трудностями [15].

Для выделения америция из такого вида разработаны многочисленные процессы, хотя ни один из них еще не использовался в большом масштабе [42].

Мы считаем, что наиболее эффективная стратегия при разработке технологий переработки радиоактивных материалов предполагает сочетание нескольких методов. Наряду с экстракцией и сорбцией, важную роль играют осадительные процессы, что позволяет достичь высокой степени очистки.

Выделение радиохимически чистых элементов затруднено из-за схожих химических свойств актиноидов и редкоземельных элементов. В связи с этим совершенствование методов разделения этих групп, а также их фракционирования внутри группы, остается ключевой задачей при развитии атомной энергетики.

Выводы по главе 1

1 Производственная деятельность предприятий ЯТЦ связана с образованием и накоплением радиоактивных элементов различной активности, требующих, как правило, дальнейшего разделения, кондиционирования, повторного использования, утилизации и захоронения. По мере развития ядерной энергетики задача обращения и применения радиоактивных элементов становится все более и более актуальной.

2 Проблемы переработки высокоактивных растворов, содержащих долгоживущие радиоактивные элементы обусловлены усилением международных требований к безопасности использования источников ионизирующего излучения и обращения с радиоактивными элементами, терроризмом, пагубным воздействием на окружающую среду. Всё это обуславливает необходимость переработки и минимизации объемов радиоактивных элементов с переводом радионуклидов в состояние, которое предотвращает миграцию в окружающую среду, а также возможностью практического использования искусственных радиоактивных элементов, обладающих уникальными ядерно-физическими свойствами. Таким образом, целью представляемой работы являлось разработка способа выделения и концентрирования америция.

3 Большинство из описанных в литературе процессов выделения америция предназначены скорее для получения концентратов с целью последующего захоронения или трансмутации. Экстракционные и ионообменные методы – одни из наиболее привлекательных, но эти процессы требуют сложного и дорогостоящего оборудования. Главные трудности при концентрировании и выделении радионуклидов связаны с их низкой концентрацией по отношению к присутствующим в растворах примесям. Поэтому селективное выделение америция из растворов с высокой активностью, имеющих сложный химический и радиохимический состав, этими методами достаточно проблематично и технология обращения с которыми, до сих пор окончательно еще не разработана. В связи с этим использование

методов соосаждения с носителями наиболее приемлемы для адаптации в действующих производствах.

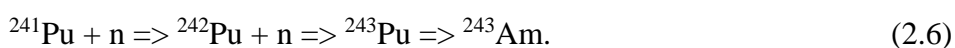
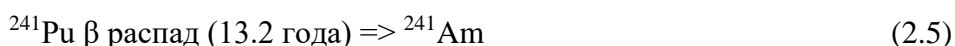
4 В данной работе в качестве соосадителя был выбран оксалат кальция, поскольку он наименее растворимый из оксалатов щелочноземельных металлов и способен при прочих равных условиях образовывать больший объём осадка. При высокой концентрации нитратов металлов оксалат кальция позволяет количественно очищать раствор от радионуклидов, захватывая их в осадок и оставляя сопутствующие примеси в растворе, а хорошая растворимость осадка оксалата кальция в кислоте позволяет проводить процесс соосаждения, многократно концентрируя на нём ценный компонент из раствора. Доступность, простота получения и обращения с реагентом является преимуществом перед рассмотренными соосадителями, что позволило остановить выбор на данном реагенте.

Глава 2 Экспериментальная часть

2.1 Физико-химические закономерности очистки раствора от америция

2.1.1 Характеристика исходного сырья

Из изотопов америция важнейшими являются америций-241, америций-243 период полураспада которых составляет 435 и 7370 лет соответственно. Обычно америций накапливается в веществе с распадом плутония-241. Большая часть альфа- и гамма-активности плутония обуславливается америцием, который образуется по следующим схемам [76]:



В результате переработки и очистки плутония образуются растворы, активность которых обусловлена наличием америция. В любом случае америций должен быть отделен и утилизирован, поскольку необходимость переработки обусловлена рядом экологических и экономических причин, значение ПДК для америция в воздухе около $1 \cdot 10^{-4}$ Бк/дм³, в воде водоёмов около 70-80 Бк/дм³.

Как правило, основную долю радиоактивных отходов, представляют растворы, которые имеют сложный химический состав – содержат щелочные, щелочноземельные (Na, Mg, Ca, Ba), и другие элементы (F, Cl, Al, Cr, Fe, Mn, Ni, V, W, Si, Cu, Ti) в широком интервале концентраций [1, 6]. Значительная часть удельной α -активности растворов, главным образом, определяется присутствием америция. Состав растворов, содержащих америций представлен в таблице в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Состав растворов, содержащих америций [12, 77, 78]

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 элементы, 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

Поскольку концентрация перечисленных катионов в таблице 2.1 не нормируется, данные по их концентрациям можно получить только на основании единичных результатов анализа растворов [12, 77, 78], проводимых в разные периоды времени.

В таблице приведены минимальные и максимальные значения основных элементов,

входящих в состав растворов, содержащих америций. Представленный перечень отражает основной состав растворов содержащих америций, поскольку, согласно специально проведенным анализам проб по 27-и показателям, концентрации компонентов, не входящих в приведенный состав (марганец, кобальт, медь, свинец, титан и т.д.), не превышали 50,0 мг/дм³ [12, 77-81].

Из представленных данных таблицы 2.1 следует, что особенностью растворов содержащих америций является крайне нестабильная концентрация макрокомпонентов и высокая кислотность (от 233,1 до 378,0 г/дм³ по азотной кислоте). Наиболее близкие показатели свойственны анионам, г/дм³: фтор от 0,17 до 2,0; оксалат от 0,8 до 2,9. Концентрация катионов может изменяться в 70 раз – по магнию и в 50 раз – по алюминию и железу. Очевидно, что в таких условиях весьма проблематичным является прогнозировать не только количество, но и качество образующихся при осаждении твердых соединений [19].

Основными макрокомпонентами в растворах содержащих америций являются магний, алюминий, железо (таблица 2.1). Концентрации других катионов уменьшаются в ряду: $Mg^{2+} > Al^{3+} > Fe^{3+} \gg Ba^{2+}$ и т.д. Оценивая состав растворов, очевидно, что практически все катионы способны образовывать трудно растворимые соединения, о чем свидетельствуют данные по произведениям растворимости, представленные в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Произведение растворимости основных компонентов и кальция [19, 82]

Гидроксиды	Fe(OH)₃	Mg(OH)₂	Ba(OH)₂	Ca(OH)₂	Al(OH)₃
	$6,3 \cdot 10^{-38}$	$6,0 \cdot 10^{-12}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-34}$
Оксалаты	FeC₂O₄	MgC₂O₄	BaC₂O₄	CaC₂O₄	Al₂(C₂O₄)₃
	$2,0 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$2,3 \cdot 10^{-9}$	-
Фториды	FeF₃	MgF₂	BaF₂	CaF₂	AlF₃
	$3,98 \cdot 10^{-14}$	$6,5 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$1,07 \cdot 10^{-19}$

Таким образом, при переработке растворов, содержащих америций, могут образовываться ряд соединений (гидроксиды, фториды, оксалаты), включая натриевые соли, утилизация таких растворов известными методами (остекловывание, цементирование, битумирование или хранение растворов в контролируемых емкостях хранилищах) затруднена из-за специфического солевого состава и присутствия в растворах ионов хлора и фтора (таблица 2.1), вызывающих повышенную коррозию конструкционных материалов оборудования.

Проведенные исследования показали, что образующийся осадок является многофазным. Микропримеси, входящие в состав осадка (в том числе и америций), могут существовать в виде компактной собственной фазы, если концентрационные параметры допускают ее образование, соосаждаться с образующимися макросоединениями или сорбироваться их поверхностью,

поскольку в определенных интервалах кислотности осаждаются те или иные соединения [83].

Установлено, что при нейтрализации реальной многокомпонентной системы «чистых» индивидуальных компонентов не образуется, так как двух- и трехвалентные катионы способны объединяться в смешанные осадки (гидроксиды, оксалаты и так далее), определяемые химической природой компонентов [19].

Обеспечение максимальной степени соосаждения требует установления оптимальных режимов для конкретной системы, поскольку, изменение одного из перечисленных выше параметров способно радикально повлиять на характеристику образовавшегося осадка, включая степень упорядоченности его структуры, возможность появления кристаллических фаз и их природу, то есть тех показателей, которые ответственны за поведение радионуклидов, присутствующих в растворах [83].

При проведении исследований необходимо учитывать, что многие вещества изменяют скорость образования осадков. Эти соединения известны как сильные комплексообразователи, связывающие катионы металлов в слабо диссоциирующие комплексы. В их присутствии кристаллы оксалата кальция не возникают, и их рост зависит от концентрации мешающих примесей, даже при их малой концентрации в растворе. Концентрация микрокомпонента на поверхности образующегося кристалла может быть очень большой, благодаря адсорбции. Оксалаты алюминия или железа более растворимы, чем кальция, но они на несколько порядков менее диссоциированы в водном растворе. При концентрации, несколько превышающей концентрацию ионов оксалата, хлорид или нитрат алюминия (железа) способен полностью связать оксалатные ионы в растворенные слабо диссоциированные молекулы оксалата алюминия [84].

Таким образом, необходимо учитывать факт общего влияния примесей на формирование твердой фазы при кондиционировании и снижении остаточной активности, поскольку при подготовке и проведении исследований основной задачей является определение оптимальных условий осаждения с максимальной очисткой растворов от америция.

2.1.2. Особенности определения рН в растворе с высоким содержанием

На основании сделанного литературного обзора, для очистки растворов, содержащих америций предложен метод соосаждения с носителем. В качестве носителя выбран наименее растворимый из оксалатов щелочноземельных металлов – оксалат кальция [19,85], способный даже при большой концентрации нитрат-ионов количественно очищать раствор от радионуклидов, захватывая их в осадок и оставляя сопутствующие примеси в растворе [23].

Растворы, содержащие америций, являются высококислотными и высокосолевыми, то одним из основных параметров, контролируемых в процессе оксалатного осаждения и

поддержания на заданном уровне является кислотность. Концентрацию свободных ионов водорода характеризуют величиной рН, которую просто и надежно фиксировать не только в лабораторных опытах, путем титрования раствора гидроксидом калия или натрия в присутствии фенолфталеина [86], но и в технологическом процессе с использованием рН-метров.

Особенностью растворов, содержащих америций, поступающих на оксалатное осаждение, является высокая кислотность, поэтому в процессе нейтрализации раствора гидроксидом натрия происходит образование значительного количества солей. Присутствие последних может повлиять на характеристики раствора, а значит, и на показания рН-метра.

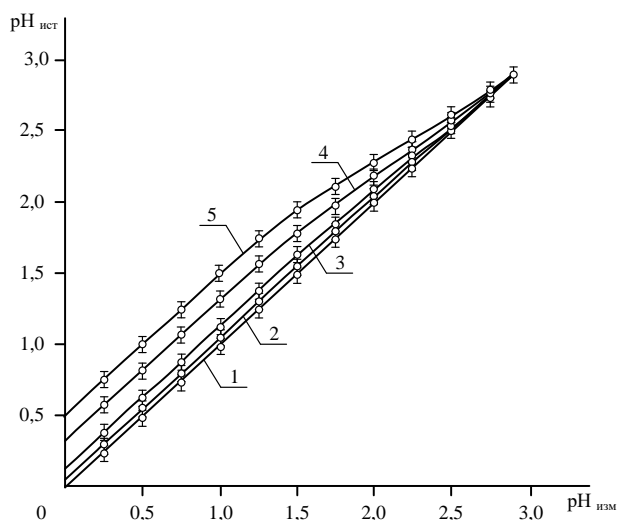
Для нейтрализации кислых растворов используют, как правило, гидроксид натрия. Применение гидроксидов калия или аммония ограничивается их специфическими особенностями [87].

При нейтрализации высококислотных растворов происходит образование соответствующих нитратов. Согласно литературным данным [19], растворимость нитрата натрия составляет 88,0 г на 100 г воды, тогда как для нитрата калия этот показатель равен 31,6 г на 100 г воды. Данное различие в растворимости указывает на возможность выпадения нитрата калия в осадок при использовании гидроксида калия в качестве нейтрализующего агента, что может привести к появлению дополнительных примесей в системе. Отсюда, они применяются только в тех случаях, когда необходим присущий им комплекс физико-химических свойств, не обеспечиваемый соединениями натрия [87].

Поэтому на основании выше изложенного, в качестве реагента для нейтрализации модельных и растворов, содержащих америций, был выбран реагент – гидроксид натрия, в результате применения которого в растворе резко возрастает солесодержание нитрата натрия от 300 до 500 г/дм³.

Для исследования влияния концентрации нитрата натрия на величину рН были проведены ряд экспериментов. В работе использовали стандартный раствор азотной кислоты (1,0 моль/дм³), приготовленный из фиксанала. Первый цикл экспериментов с растворами азотной кислоты различной концентрации (от 1,0 до 0,001 моль/дм³) В следующем цикле экспериментов изучали растворы с такой же кислотностью, но с добавлением нитрата натрия в диапазоне концентраций от 0 до 300 г/дм³. Величина рН замерялась на приборе рН-метр «Анион-401». Результаты эксперимента представлены на рисунке 2.1.

Нанесенная на рисунке 2.1 кривая 1 относится к растворам азотной кислоты, не содержащих солей, для которых рН истинное совпадает с рН, измеренным во всем исследованном интервале рН. Видно (рисунок 2.1), что в присутствии NaNO₃ в области рН < 2,9 замеренные значения рН ниже истинных на величину, обозначенную как «Δ», где Δ = рН_{ист} – рН_{изм}, причем разница в рН (Δ) тем значительнее, чем выше солесодержание растворов.



1 – без NaNO_3 ; 2 – 50 г/дм³; 3 – 100 г/дм³; 4 – 200 г/дм³; 5 – 300 г/дм³

Рисунок 2.1 – Значения рН раствора в зависимости от содержания NaNO_3

Анализ зависимостей (рисунок 2.1, кривые 2-5) показал, что в области $\text{pH}_{\text{изм}}$ от 0 до 1,5 « Δ » является величиной, практически постоянной и зависящей только от солесодержания. При значении $\text{pH}_{\text{изм}} > 1,5$ значение « Δ » изменяется и с ростом рН убывает, достигая нулевого значения « Δ » при $\text{pH}_{\text{изм}} \geq 3,0$, то есть в указанной области рН значения $\text{pH}_{\text{ист}}$ и $\text{pH}_{\text{изм}}$ совпадают.

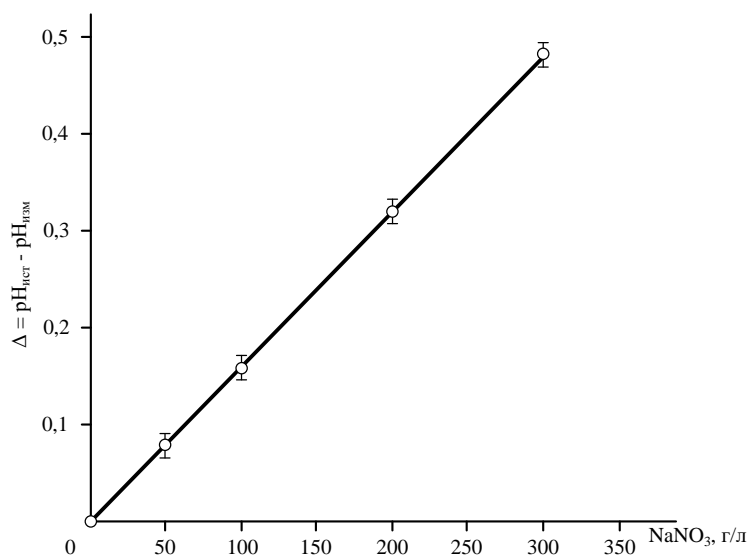


Рисунок 2.2 – Отклонение измеренного значения рН от истинного в зависимости от солесодержания в растворе в интервале рН от 0 до 1,5

На основании представленных результатов была построена зависимость « Δ » от солесодержания в области рН от 0 до 1,5 (рисунок 2.2), которая дает возможность рассчитать величину $\text{pH}_{\text{ист}}$ по уравнению:

$$\text{pH}_{\text{ист}} = \text{pH}_{\text{изм}} + \Delta. \quad (2.7)$$

Таким образом, полученные результаты позволяют провести корректировку значений рН

в зависимости от содержания растворов. Для этого достаточно:

- в области $pH_{изм}$ от 0 до 1,5 к измеренному значению ($pH_{изм}$) добавить величину « Δ », которая определяется в соответствии с рисунком 2.2 на основании данных по содержанию раствора;

- в области $pH_{изм}$ от 1,5 до 3,0 $pH_{ист}$ несущественно отличается от $pH_{изм}$. Для корректировки $pH_{изм}$ можно воспользоваться данными, представленными на рисунке 2.1;

- в области $pH_{изм} > 3,0$ $pH_{ист}$ совпадает с $pH_{изм}$.

При проведении дальнейших экспериментальных исследований все $pH_{изм}$ пересчитывались в $pH_{ист}$. Это позволяло корректировать и сравнивать результаты опытов, полученных в условиях существенного различия содержания растворов [77, 78].

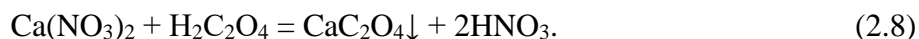
2.1.3 Условия образования осадка оксалата кальция

Определение концентрации ионов оксалата в растворе щавелевой кислоты.

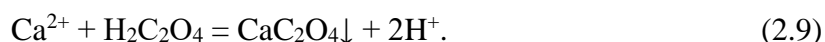
Радиоактивные элементы, находясь в растворе в микроколичествах, не могут образовывать самостоятельной твердой фазы при действии различных осадителей, так как при столь малых концентрациях не достигается произведение растворимости их труднорастворимых соединений. Поэтому для выделения этих элементов и снижения активности растворов применяют различные соосадители, которые образуют твердую фазу и увлекают в осадок микрокомпонент.

При этом микрокомпонент участвует в построении кристаллов выпадающего осадка макрокомпонента, образуя с ним смешанные кристаллы – происходит либо его изоморфное соосаждение, или он адсорбируется на поверхности осадка макрокомпонента – при этом наблюдается адсорбционное соосаждение.

В основу предлагаемой технологии выделения америция положено его соосаждение (микрокомпонент) на осадке – оксалате кальция (макрокомпонент), образующегося в растворе в результате введения в него растворов нитрата кальция и щавелевой кислоты. В этом случае:



Поскольку щавелевая кислота – слабый электролит [82], концентрация ионов оксалата в данном случае будет зависеть от концентрации водородных ионов в растворе, констант диссоциации щавелевой кислоты и содержания раствора:



Отсюда, на первом этапе исследований необходимо было изучить влияние этих факторов на концентрацию ионов оксалата на модельных растворах в отсутствие америция. К тому же в литературных источниках отсутствует информация о влиянии этих факторов (кислотности среды (pH раствора), концентрации ионов оксалата, содержания и т.д.) на кинетику

образования, форму и размеры частиц осадка оксалата кальция, что также представляет научный интерес при разработке технологии очистки, концентрирования и извлечения америция.

Введение в качестве реагента щавелевой кислоты не привносит в систему дополнительных примесей в отличие от оксалатов натрия или калия, которые способны оказывать влияние на показатели процесса, увеличивая солесодержание раствора, и тем самым мешая получению стабильных результатов исследований.

Концентрация ионов оксалата, образующихся в процессе диссоциации щавелевой кислоты (необходимых для образования оксалата кальция или для взаимодействия с ионами других металлов), меньше общей концентрации щавелевой кислоты, вследствие связывания ионов: $C_2O_4^{2-}$ в $HC_2O_4^-$ и $H_2C_2O_4$ [88]:



Концентрация каждой формы ($C_2O_4^{2-}$, $HC_2O_4^-$ и $H_2C_2O_4$) зависит от концентрации ионов водорода и от констант диссоциации щавелевой кислоты в соответствии с законом действующих масс:

$$[HC_2O_4^-] = [C_2O_4^{2-}] \cdot \frac{[H^+]}{k_2}, \quad (2.12)$$

$$[H_2C_2O_4] = [C_2O_4^{2-}] \cdot \frac{[H^+]^2}{k_1 \cdot k_2}. \quad (2.13)$$

Таким образом, концентрации $HC_2O_4^-$ и $H_2C_2O_4$ могут быть выражены через концентрацию ионов оксалата и водорода соответственно. Поскольку, общая концентрация щавелевой кислоты ΣOX – складывается из ее отдельных форм, концентрацию которых можно определить перманганатометрическим методом [86]:

$$\Sigma OX = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4]. \quad (2.14)$$

Если принять её общую концентрацию равной $\Sigma OX = 1,0$ моль, тогда:

$$[C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] = 1,0. \quad (2.15)$$

Заменим концентрации $HC_2O_4^-$ и $H_2C_2O_4$ их значениями, полученными выше:

$$[C_2O_4^{2-}] + [C_2O_4^{2-}] \cdot \frac{[H^+]}{k_2} + [C_2O_4^{2-}] \cdot \frac{[H^+]^2}{k_1 \cdot k_2} = 1,0. \quad (2.16)$$

Тогда:

$$[C_2O_4^{2-}] \left(1 + \frac{[H^+]}{k_2} + \frac{[H^+]^2}{k_1 \cdot k_2} \right) = 1,0, \quad (2.17)$$

и соответственно:

$$[C_2O_4^{2-}] = \frac{k_1 k_2}{k_1 k_2 + k_1 [H^+] + [H^+]^2}. \quad (2.18)$$

Полученное уравнение (2.16) позволяет вычислить концентрацию ионов оксалата в

зависимости от значения рН (кислотности раствора) при $\Sigma\text{OX} = 1,0$ моль/дм³. Результаты вычислений представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Зависимость концентрации ионов оксалата от значения рН раствора и констант диссоциации щавелевой кислоты (при $\Sigma\text{OX} = 1,0$ моль/дм³)

рН	*C ₂ O ₄ ²⁻ , моль/дм ³ (при 14°C)	**C ₂ O ₄ ²⁻ , моль/дм ³ (при 25°C)
0	$2,85 \cdot 10^{-6}$	$3,71 \cdot 10^{-6}$
0,5	$2,57 \cdot 10^{-5}$	$3,28 \cdot 10^{-5}$
1,0	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$
2,0	$4,70 \cdot 10^{-3}$	$5,25 \cdot 10^{-3}$
3,0	$5,21 \cdot 10^{-2}$	$5,66 \cdot 10^{-2}$
4,0	$3,59 \cdot 10^{-1}$	$3,78 \cdot 10^{-1}$
5,0	$8,49 \cdot 10^{-1}$	$8,59 \cdot 10^{-1}$
Примечания		
1* – $k_1 = 5,37 \cdot 10^{-2}$, $k_2 = 5,6 \cdot 10^{-5}$ при 14°C [69].		
2** – $k_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$, $k_2 = 6,09 \cdot 10^{-5}$ при 25°C [88].		

Как следует из таблицы 2.3, с увеличением температуры константы диссоциации щавелевой кислоты увеличиваются, что, в свою очередь, приводит к увеличению концентрации ионов оксалата в растворе.

Таким образом, для определения концентрации ионов оксалата в реальном растворе необходимо найденную титрованием величину ΣOX умножить на концентрацию ионов оксалата при данном значении рН (кислотности раствора), взятую из таблицы 2.3, либо рассчитанную по уравнению:

$$[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = \frac{k_1 k_2}{k_1 k_2 + k_1 [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} \cdot \Sigma\text{OX} . \quad (2.19)$$

Полученное уравнение показывает, что одна и та же концентрация ионов оксалата в растворе может быть достигнута либо изменением кислотности раствора (при постоянной общей концентрации оксалата в растворе ΣOX), либо изменением концентрации ΣOX (при постоянной кислотности раствора).

Влияние солесодержания и кислотности раствора на концентрацию в нем оксалат-иона. Особенностью растворов содержащих америций, поступающих на оксалатное осаждение, является высокая кислотность, нейтрализация которой гидроксидом натрия будет сопровождаться образованием значительного количества нитрата натрия [12, 77-81].

Исходя из этого, было исследовано влияние солесодержания и кислотности на концентрацию ионов оксалата в растворе.

Методика проведения исследований заключалась в следующем. К насыщенному раствору щавелевой кислоты 0,9 моль/дм³ приливали различные порции раствора гидроксида натрия 9,3 моль/дм³. Для поддержания в образцах постоянного и одинакового солесодержания в

насыщенный раствор щавелевой кислоты вводили нитрат натрия в виде сухой соли. Полученные системы тщательно перемешивали и оставляли ~ на 3 суток до установления равновесного состояния. Поскольку в каждой из пробирок после выдержки наблюдалось выделение твердой фазы, аликвоту жидкой фазы отделяли от осадка, измеряли в ней остаточную кислотность титрованием с гидроксидом натрия в присутствии индикатора фенолфталеина и концентрацию ионов оксалата – методом перманганатометрии [86]. Повторный отбор жидкой фазы и её аналогичный анализ проводили на следующий день. При проведении исследований использовали метод точечного титрования. Совпадение полученных результатов подтверждало установление в системе равновесного состояния.

В результате проведенных исследований установлено, что исходное значение рН при концентрации ионов оксалата $0,9 \text{ моль/дм}^3$ составляет ~ 0,6 (рисунок 2.3, кривая 1). По мере роста значений рН до ~ 2,2 равновесная концентрация ионов оксалата резко падает до величины $0,15 \text{ моль/дм}^3$, которая не меняется при изменении рН вплоть до 3,5.

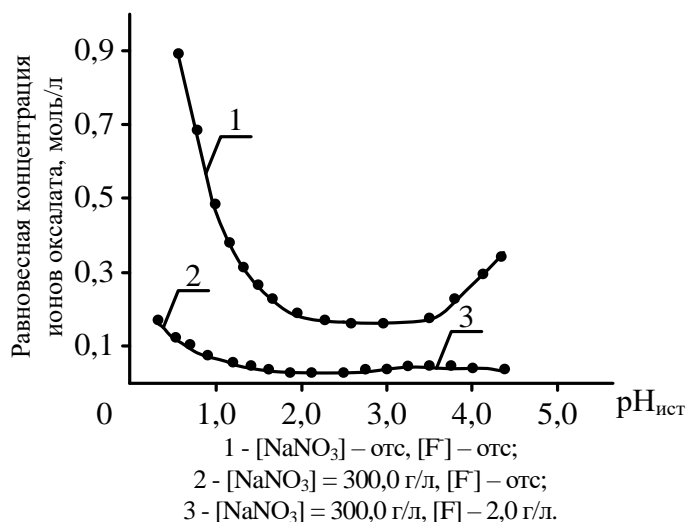


Рисунок 2.3 – Зависимость равновесной концентрации ионов оксалата от значения рН для растворов разного состава

При дальнейшем увеличении рН до 4,5 наблюдается незначительное увеличение их равновесного содержания. Полученная закономерность обусловлена происходящей диссоциацией щавелевой кислоты по уравнению:



приводящей к образованию гидрооксалата натрия, растворимость которого (17 г/дм^3) [82] существенно ниже растворимости щавелевой кислоты ($86,0 \text{ г/дм}^3$) [82] в аналогичных условиях.

В области $\text{pH} > 3,5$ процесс диссоциации продолжается:



В растворе согласно (2.21) появляются ионы оксалата, которому соответствует более

растворимый средний оксалат натрия ($37,0 \text{ г/дм}^3$) [82], в результате чего равновесная концентрация ионов оксалата начинает расти (рисунок 2.3, кривая 1).

На рисунке 2.3 (кривые 2 и 3) показано, как кислотность среды и наличие фторид-ионов влияют на растворение щавелевой кислоты в растворах с высокой концентрацией нитрата натрия (300 г/дм^3). Анализ данных показывает, что при $\text{pH} = 0,3$ и заданной концентрации соли натрия растворимость щавелевой кислоты значительно снижается, достигая значения $0,175 \text{ моль/дм}^3$. Полученный результат объясняется химическим взаимодействием нитрата натрия и ионов оксалата с образованием ограниченно растворимых натриевых солей щавелевой кислоты и высвобождением ионов водорода.

Как и в предыдущем случае (рисунок 2.3, кривая 1), последующий рост значения pH приводит к уменьшению содержания ионов оксалата в растворе до минимального значения $\sim 0,028 \text{ моль/дм}^3$, которое сохраняется в области значений pH от 1,7 до 2,7 (рисунок 2.3, кривая 2) и отвечает растворимости NaHC_2O_4 в заданных условиях [1].

Поскольку одним из основных компонентов растворов, содержащих америций является ион фтора, было исследовано его влияние на диссоциацию щавелевой кислоты. Для этого в раствор с содержанием 300 г/дм^3 добавляли фторид натрия (в количестве по иону фтора $2,0 \text{ г/дм}^3$). Из результатов эксперимента (рисунок 2.3, кривая 3) видно, что во всем исследуемом диапазоне pH ионы фтора не оказывают влияния на поведение ионов оксалата (кривые 2 и 3 накладываются друг на друга).

На основании полученных результатов можно констатировать, что нейтрализация растворов щавелевой кислоты приводит к образованию осадков в виде ограниченно растворенных натриевых солей. В области pH до 3,5 – это кислая соль NaHC_2O_4 , при $\text{pH} > 3,5$ в твердой фазе появляется и средняя соль $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$. В присутствии нитрата натрия ($300,0 \text{ г/дм}^3$) растворимость этих солей существенно снижается (эффект «общего» иона). Наличие ионов фтора в количестве до $2,0 \text{ г/дм}^3$ никакого влияния на растворимость исследуемой смеси компонентов не оказывает.

На рисунке 2.4 приведены данные по равновесным концентрациям ионов оксалата в растворе в зависимости от значений pH при разном содержании. Как показал эксперимент, в отсутствие нитрата натрия (рисунок 2.4, кривая 1) раствор щавелевой кислоты сохраняет гомогенность во всем исследуемом диапазоне pH . При концентрации нитрата натрия в растворе нитрата натрия ($30,0 \text{ г/дм}^3$) область гомогенной устойчивости сокращается (рисунок 2.4, кривая 2), при $\text{pH} > 1,2$ появляется осадок, количество которого возрастает при увеличении pH от 2,25 до 2,5. Дальнейший рост pH вплоть до 3,7 приводит к растворению образовавшихся осадков и при $\text{pH} > 3,7$ осадки не образуются [1].

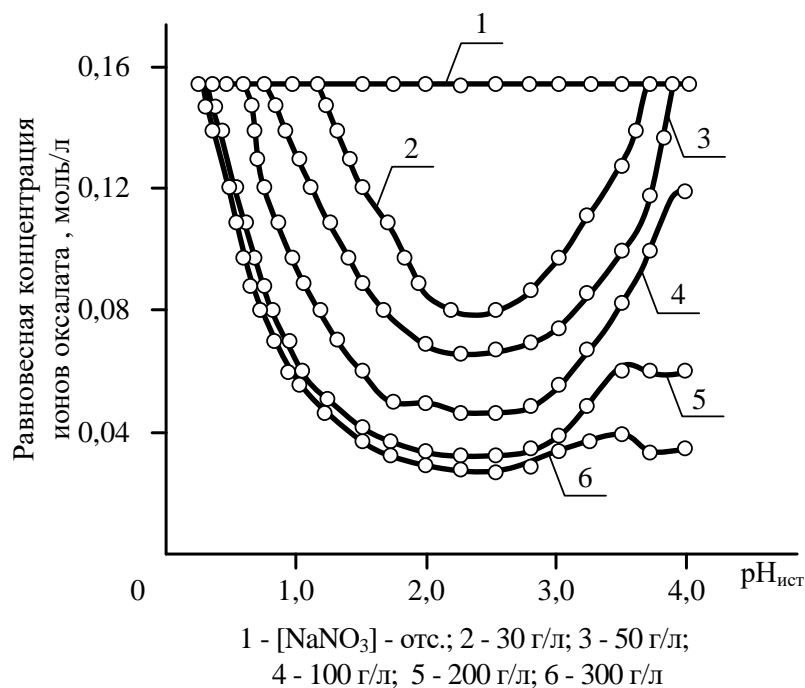


Рисунок 2.4 – Зависимость равновесной концентрации ионов оксалата от значения pH при разном содержании нитрата натрия

С увеличением солесодержания характер исследуемой зависимости сохраняется, но вместе с тем увеличивается количество образовавшегося осадка и расширяется область осадкообразования. Так, при солесодержании $50,0 \text{ г/дм}^3$ выделение твердой фазы начинается уже при $\text{pH} \sim 0,75$, и только при $\text{pH} > 3,9$ раствор остается гомогенным. Поэтому при концентрации нитрата натрия от $100,0$ до $300,0 \text{ г/дм}^3$ система гетерогенна во всем исследованном интервале pH (рисунок 2.4, кривые 5 и 6).

Анализ представленных результатов (рисунок 2.4) позволил выделить область pH от 1,0 до 3,0, в пределах которой концентрация ионов оксалата минимальна и постоянна для всего исследованного интервала концентраций нитрата натрия.

Растворимость оксалата кальция. Поскольку в литературных источниках отсутствует информация о влиянии кислотности среды (pH раствора), концентрации ионов оксалата, солесодержания и т.д. на образование осадка оксалата кальция, то в связи с этим особый интерес представляет знание растворимости оксалата кальция при различных условиях его образования для прогнозирования и разработки технологии соосаждения на нём радионуклидов.

В работе И. Коренмана [88] исследована растворимость оксалата кальция в соляной кислоте (при $0,1 \text{ моль/дм}^3$ произведение растворимости оксалата кальция составило от $1,8 \cdot 10^{-9}$ до $2,3 \cdot 10^{-9}$, а при $0,2 \text{ моль/дм}^3$ от $2,2 \cdot 10^{-9}$ до $3,5 \cdot 10^{-9}$). Было вычислено среднее значение произведения растворимости, которое составило $2,5 \cdot 10^{-9}$. Однако имеющиеся в литературе

данные неполны, отрывочны и часто носят качественный характер.

В литературе описано два метода, позволяющих определить растворимость соли и вычислить произведение её растворимости:

- метод электропроводности (основанный на определении электропроводности насыщенных растворов), который не лишен погрешностей. Кроме того, оксалаты в своих насыщенных растворах в некоторой степени подвержены гидролизу, вследствие чего при определениях могут получаться заниженные результаты [89];

- метод, основанный на определении произведения растворимости веществ по их растворимости в кислоте разных концентраций. Этот метод использовался в ряде работ [88, 90].

В настоящей работе подробно исследована при комнатной температуре растворимость оксалата кальция в зависимости от концентрации совместно присутствующих в растворе азотной и щавелевой кислот в количествах от 0,01 до 3,0 моль/дм³ и от 0,01 до 0,3 моль/дм³, соответственно.

Для определения равновесной растворимости кальция навеска свежеприготовленного образца оксалата кальция помещалась в раствор, содержащий заданные концентрации азотной и щавелевой кислот. В каждом опыте оксалат кальция вводился в заведомом избытке. Проводилось перемешивание, отстаивание, разделение, после чего отбиралась проба на анализ кислотности раствора, концентрацию ионов кальция и оксалата, согласно методикам [86, 91].

Для проверки точности описанного выше метода определения произведения растворимости оксалатов сопоставляли полученную опытным путем величину произведения растворимости оксалата кальция (результаты представлены в таблице 2.4) с литературными данными. По разным источникам величина произведения растворимости оксалата кальция в водных растворах находится в пределах от $1,8 \cdot 10^{-9}$ до $3,8 \cdot 10^{-9}$ [19, 92-96].

Таблица 2.4 – Произведения растворимости оксалата-кальция

№ п/п	HNO ₃ , моль/дм ³	Ca ²⁺ , моль/дм ³	ΣOX, моль/дм ³	C ₂ O ₄ ²⁻ , моль/дм ³	ПР CaC ₂ O ₄
1	0,1	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-6}$	$1,74 \cdot 10^{-9}$
2	0,1	$6,36 \cdot 10^{-3}$	$6,40 \cdot 10^{-3}$	$1,60 \cdot 10^{-6}$	$1,97 \cdot 10^{-9}$
3	0,5	$2,38 \cdot 10^{-2}$	$2,39 \cdot 10^{-2}$	$3,48 \cdot 10^{-7}$	$2,60 \cdot 10^{-9}$
4	0,5	$2,70 \cdot 10^{-2}$	$2,68 \cdot 10^{-2}$	$3,91 \cdot 10^{-7}$	$3,31 \cdot 10^{-9}$
5	0,5	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$2,15 \cdot 10^{-2}$	$3,13 \cdot 10^{-7}$	$2,21 \cdot 10^{-9}$
Примечание – Среднее экспериментальное значение ПР CaC ₂ O ₄ = $2,37 \cdot 10^{-9}$.					

Так как все определения выполнялись в присутствии сравнительно больших количеств электролита (кислоты), то при вычислении принимался во внимание коэффициент активности ионов [19].

Некоторые отличия могут объясняться разными температурами и разными способами

определения указанных величин. Более точно оценить величину произведения растворимости не представлялось возможным, так как перед нами не ставились такие задачи и поэтому не проводились специальные опыты при постоянной ионной силе.

Результаты исследований растворимости оксалата кальция при различных значениях концентрации азотной и щавелевой кислот представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Растворимость оксалата кальция в азотно-щавелево-кислых средах, г/дм³ Ca²⁺

H ₂ C ₂ O ₄ , моль/дм ³	HNO ₃ , моль/дм ³						
	0,01	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0	3,0
0,0	0,044	0,175	0,435	0,862	1,152	1,723	6,10
0,01	-	0,080	0,320	0,700	0,972	1,540	5,44
0,1	0,007	0,016	0,076	0,238	0,391	0,616	4,38
0,2	-	0,010	0,045	0,130	0,222	0,433	3,44
0,3	-	-	0,026	0,101	0,154	0,344	2,84

Результаты исследования влияния концентрации азотной кислоты на растворение оксалата кальция (в системе без щавелевой кислоты при 25°C) представлены на рисунке 2.5. Экспериментальные данные демонстрируют четкую линейную зависимость, которая математически выражается уравнением (2.22). Высокая точность аппроксимации (коэффициент детерминации $R^2 = 0,9929$) подтверждает достоверность полученных результатов:

$$y = 1,975x, \quad (2.22)$$

из чего следует, что растворимость оксалата кальция возрастает пропорционально концентрации азотной кислоты.

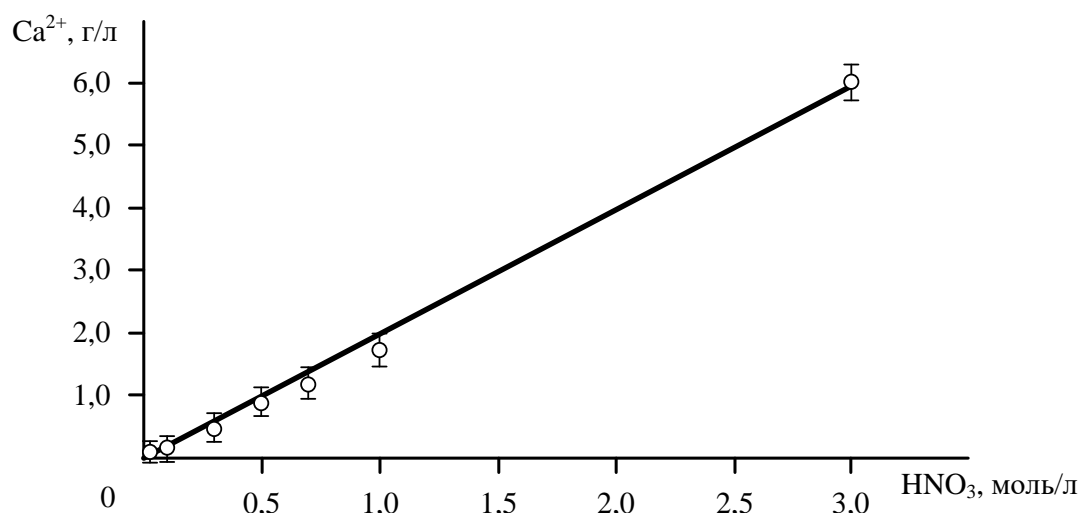


Рисунок 2.5 – Зависимость растворимости оксалата кальция от концентрации азотной кислоты

С ростом концентрации азотной кислоты в растворе в присутствии щавелевой кислоты растворимость осадка оксалата кальция возрастает нелинейно, результаты исследований

графически представлены на рисунке 2.6. Последующая обработка экспериментальных данных показала, что графические зависимости описываются следующими уравнениями:

$$\text{ - для кривой 1 } \quad y = 0,117x^2 + 1,4957x - 0,0987, \quad (2.23)$$

при величине достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9998$;

$$\text{ - для кривой 2 } \quad y = 0,4073x^2 + 0,2375x - 0,0041, \quad (2.24)$$

при величине достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9998$;

$$\text{ - для кривой 3 } \quad y = 0,3562x^2 + 0,0796x - 0,0045, \quad (2.25)$$

при величине достоверности аппроксимации $R^2 = 1,000$;

$$\text{ - для кривой 4 } \quad y = 0,2997x^2 + 0,0522x - 0,0135, \quad (2.26)$$

при величине достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9999$.

Как видно из рисунка 2.6, на растворимость оксалата кальция влияет концентрация щавелевой кислоты в азотнокислом растворе. Увеличение концентрации щавелевой кислоты от 0,01 до 0,2 моль/дм³ уменьшает растворимость оксалата кальция в азотной кислоте более чем в два раза, дальнейшее увеличение концентрации до 0,3 моль/дм³ лишь незначительно изменяет растворимость оксалата кальция в азотнокислом растворе.

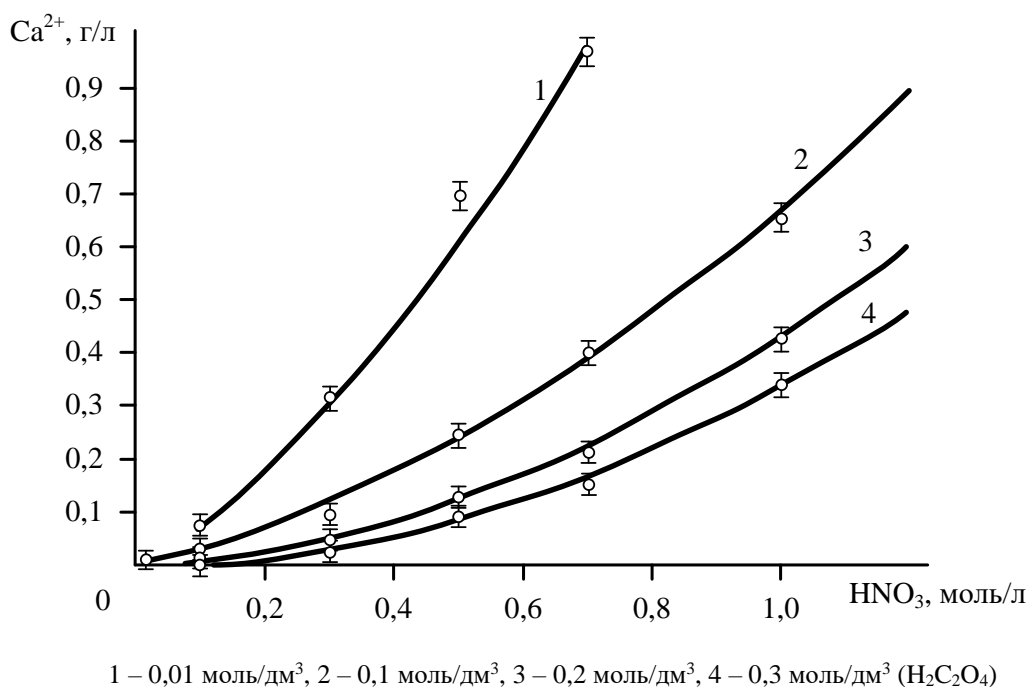


Рисунок 2.6 – Зависимость растворимости оксалата кальция от концентрации азотной кислоты в присутствии щавелевой кислоты от 0,01 до 0,3 моль/дм³

Введение в раствор щавелевой кислоты снижает растворимость оксалата кальция, зависимость носит нелинейный характер. Результаты исследований растворимости кальция от концентрации щавелевой кислоты графически представлены на рисунке 2.7. Последующая

обработка экспериментальных данных, показала, что графические зависимости описываются следующими уравнениям:

$$\text{- для кривой 1} \quad y = 3,4269x^2 - 1,0881x + 0,0905, \quad (2.27)$$

при величине достоверности аппроксимации $R^2 = 1,000$;

$$\text{- для кривой 2} \quad y = 3,5639x^2 - 2,1347x + 0,3127, \quad (2.28)$$

при величине достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9850$;

$$\text{- для кривой 3} \quad y = 12,085x^2 - 5,6939x + 0,7373, \quad (2.29)$$

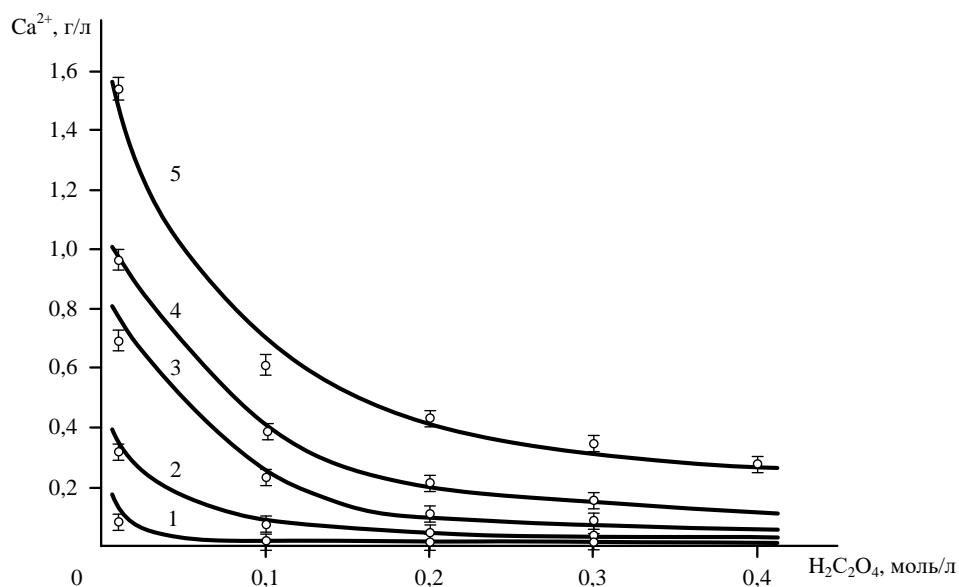
при величине достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9764$;

$$\text{- для кривой 4} \quad y = 14,424x^2 - 7,1563x + 1,0209, \quad (2.30)$$

при величине достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9825$.

$$\text{- для кривой 5} \quad y = 13,822x^2 - 8,4861x + 1,5264, \quad (2.31)$$

при величине достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9834$.



1 – 0,1 моль/дм³, 2 – 0,3 моль/дм³, 3 – 0,5 моль/дм³, 4 – 0,7 моль/дм³, 5 – 1,0 моль/дм³ (HNO₃)

Рисунок 2.7 – Зависимость растворимости оксалата кальция от концентрации щавелевой кислоты, в присутствии азотной кислоты

На основании проведенных экспериментов можно констатировать, что растворимость оксалата кальция будет определяться в растворе концентрацией ионов оксалата. При этом одна и та же концентрация ионов оксалата достигается либо изменением кислотности раствора (при постоянной общей концентрации оксалата в растворе ΣOX), либо изменением ΣOX (при постоянной кислотности раствора), как было установлено выше (п. 2.1.3.1). Результаты экспериментального определения растворимости оксалата кальция приведены в таблице 2.6.

Обработка результатов исследований позволила построить зависимость, представленную в логарифмических координатах на рисунке 2.8

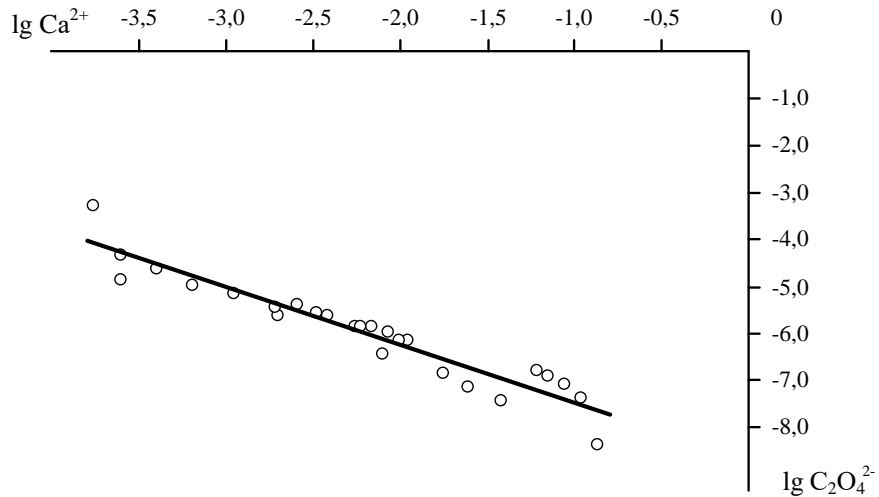


Рисунок 2.8 – Зависимость между $\lg C_2O_4^{2-}$ и $\lg Ca^{2+}$ в интервале концентраций ионов оксалата от 10^{-9} до 10^{-4} моль/дм³

Таблица 2.6 – Растворимость оксалата кальция в растворах различного состава

№ п/п	H ⁺ , моль/дм ³	Ca ²⁺ , моль/дм ³	-lgCa ²⁺	ΣОХ	C ₂ O ₄ ²⁻ , моль/дм ³	-lgC ₂ O ₄ ²⁻
1	0,01	1,75 10 ⁻⁴	3,76	1,0 10 ⁻¹	5,25 10 ⁻⁴	3,28
2	0,1	2,0 10 ⁻³	2,70	1,0 10 ⁻²	2,40 10 ⁻⁶	5,62
3	0,1	4,0 10 ⁻⁴	3,40	1,0 10 ⁻¹	2,40 10 ⁻⁵	4,62
4	0,1	2,5 10 ⁻⁴	3,60	2,0 10 ⁻¹	4,80 10 ⁻⁵	4,32
5	0,3	8,0 10 ⁻³	2,10	1,0 10 ⁻²	3,62 10 ⁻⁷	6,44
6	0,3	1,9 10 ⁻³	2,72	1,0 10 ⁻¹	3,62 10 ⁻⁶	5,44
7	0,3	1,1 10 ⁻³	2,95	2,0 10 ⁻¹	7,23 10 ⁻⁶	5,14
8	0,3	6,5 10 ⁻⁴	3,19	3,0 10 ⁻¹	1,08 10 ⁻⁵	4,96
9	0,3	2,5 10 ⁻⁴	3,60	4,0 10 ⁻¹	1,45 10 ⁻⁵	4,84
10	0,5	1,75 10 ⁻²	1,76	1,0 10 ⁻²	1,40 10 ⁻⁷	6,85
11	0,5	5,95 10 ⁻³	2,22	1,0 10 ⁻¹	1,40 10 ⁻⁶	5,85
12	0,5	3,25 10 ⁻³	2,49	2,0 10 ⁻¹	2,80 10 ⁻⁶	5,55
13	0,5	2,52 10 ⁻³	2,60	3,0 10 ⁻¹	4,20 10 ⁻⁶	5,38
14	0,7	2,43 10 ⁻²	1,61	1,0 10 ⁻²	7,39 10 ⁻⁸	7,13
15	0,7	9,77 10 ⁻³	2,00	1,0 10 ⁻¹	7,39 10 ⁻⁷	6,13
16	0,7	5,55 10 ⁻³	2,25	2,0 10 ⁻¹	1,49 10 ⁻⁶	5,83
17	0,7	3,85 10 ⁻³	2,41	3,0 10 ⁻¹	2,22 10 ⁻⁶	5,65
18	1,0	2,85 10 ⁻²	1,41	1,0 10 ⁻²	3,72 10 ⁻⁸	7,43
19	1,0	1,08 10 ⁻²	1,97	2,0 10 ⁻¹	7,43 10 ⁻⁷	6,13
20	1,0	8,6 10 ⁻³	2,07	3,0 10 ⁻¹	1,11 10 ⁻⁶	5,95
21	1,0	6,9 10 ⁻³	2,16	4,0 10 ⁻¹	1,49 10 ⁻⁶	5,83
22	3,0	1,36 10 ⁻¹	0,87	1,0 10 ⁻²	4,30 10 ⁻⁹	8,37
23	3,0	1,09 10 ⁻¹	0,96	1,0 10 ⁻¹	4,30 10 ⁻⁸	7,37
24	3,0	8,6 10 ⁻²	1,07	2,0 10 ⁻¹	8,61 10 ⁻⁸	7,06
25	3,0	7,1 10 ⁻²	1,15	3,0 10 ⁻¹	1,29 10 ⁻⁷	6,89
26	3,0	6,05 10 ⁻²	1,22	4,0 10 ⁻¹	1,72 10 ⁻⁷	6,76

Анализ данных представленных, в таблице 2.6 и на рисунке 2.8 позволяет сделать вывод о том, что в интервале концентраций ионов оксалата от 10^{-9} до 10^{-4} моль/дм³ растворимость осадка оксалата кальция описывается уравнением прямой:

$$\lg C_2O_4^{2-} = -1,243 \lg Ca^{2+} - 8,7398, \quad (2.32)$$

при величине достоверности аппроксимации $R^2 = 0,9100$.

Таким образом, полученное уравнение позволяет рассчитать необходимую концентрацию ионов оксалата в растворе (сверх стехиометрии) и определить требуемое количество щавелевой кислоты, необходимой для проведения процесса соосаждения.

Растворимость оксалата кальция в присутствии примесей. При проведении работ с оксалатом кальция необходимо учитывать, что многие вещества влияют на величину растворимости осадка, изменяя скорость образования и размеры частиц осадков. Эти соединения известны как сильные комплексообразователи, связывающие катионы металлов в слабо диссоциирующие комплексы с одноименными и посторонними, по отношению к осадку ионами. Авторы статьи [84] сообщают, что даже при малой концентрации таких примесей в растворе, концентрация микрокомпонента на поверхности образующегося осадка может быть достаточно большой, благодаря адсорбции.

Растворимость оксалата кальция в водных растворах хлорида аммония и нитрата калия изучалась авторами [94, 95-98], установившими, что даже в незначительных концентрациях эти соединения повышают растворимость оксалата кальция. Эти данные обобщены и сведены в таблицу 2.7.

Таблица 2.7 – Растворимость оксалата кальция в водных растворах хлорида аммония и нитрата калия, моль/дм³ [94, 97-100]

Водные растворы	Концентрация, моль/дм ³							
	0,0*	0,1	0,2	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0
NH ₄ Cl	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$10,7 \cdot 10^{-5}$	-	-	$23,0 \cdot 10^{-5}$	-	-	$28,0 \cdot 10^{-5}$
KNO ₃	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$12,0 \cdot 10^{-5}$	$14,5 \cdot 10^{-5}$	-	$16,0 \cdot 10^{-5}$	$18,5 \cdot 10^{-5}$	$20,9 \cdot 10^{-5}$
Примечание – * – справочные данные [19].								

Поскольку в литературных источниках отсутствует информация о влиянии на растворимость оксалата кальция других элементов, которые присутствуют в растворах, содержащих америций, были проведены дополнительные исследования по растворимости осадка оксалата кальция в присутствии ионов алюминия и хлора (основных компонентов в растворах, содержащих америций, таблица 2.1) в азотно-щавелевокислой среде. Результаты исследований представлены в таблице 2.8

Таблица 2.8 – Растворимость оксалата кальция в присутствии ионов хлора, алюминия и щавелевой кислоты в азотнокислом растворе, моль/дм³

№ п/п	[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
1	-	-	-	3,98·10 ⁻³	1,09·10 ⁻²	1,67·10 ⁻²	2,63·10 ⁻²	3,63·10 ⁻²
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
3	-	0,1	-	4,90·10 ⁻³	1,03·10 ⁻²	1,35·10 ⁻²	2,54·10 ⁻²	3,90·10 ⁻²
4	-	0,3	-	-	9,48·10 ⁻³	1,37·10 ⁻²	2,76·10 ⁻²	3,90·10 ⁻²
5	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
6	-	-	0,1	3,75·10 ⁻⁴	1,75·10 ⁻³	4,55·10 ⁻³	8,38·10 ⁻³	1,54·10 ⁻²
7	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
8	-	0,1	0,1	4,62·10 ⁻⁴	1,58·10 ⁻³	3,95·10 ⁻³	7,25·10 ⁻³	1,38·10 ⁻²
9	-	0,3	0,1	-	1,98·10 ⁻³	5,20·10 ⁻³	8,63·10 ⁻³	1,70·10 ⁻²
10	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

Из результатов, представленных в таблице 2.8, следует, что присутствие ионов алюминия и хлора увеличивают растворимость оксалата кальция. Причем их совместное присутствие увеличивает растворимость в 2 раза, несмотря на присутствие щавелевой кислоты. Исключение составляет эксперимент № 3, в котором в присутствии ионов хлора растворимость незначительно отличается от растворимости оксалата кальция без примесей, что может объясняться либо проведением исследований при более низкой температуре, либо погрешностью анализа. Однако при большей концентрации ионов хлора в растворе (эксперимент №4, таблица 2.8) растворимость увеличивается.

Дополнительно исследована растворимость осадка оксалата кальция в азотной кислоте с добавлением нитрата натрия, играющего роль основного макрокомпонента в америцийсодержащих растворах при их обработке гидроксидом натрия. Для этих экспериментов применялась аналогичная методика. Полученные результаты сведены в таблицу 2.9.

Таблица 2.9 – Растворимость оксалата кальция в азотной кислоте, в присутствии нитрата натрия, моль/дм³.

Водные растворы NaNO ₃	HNO ₃ , моль/дм ³				
	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
Без NaNO ₃	3,98·10 ⁻³	1,09·10 ⁻²	1,67·10 ⁻²	2,63·10 ⁻²	3,63·10 ⁻²
1,18·10 ⁻² , моль/дм ³	4,50·10 ⁻³	1,17·10 ⁻²	1,83·10 ⁻²	2,79·10 ⁻²	3,61·10 ⁻²
1,18·10 ⁻¹ , моль/дм ³	5,13·10 ⁻³	1,30·10 ⁻²	2,32·10 ⁻²	3,51·10 ⁻²	5,01·10 ⁻²
1,18, моль/дм ³	8,18·10 ⁻³	2,22·10 ⁻²	3,41·10 ⁻²	4,44·10 ⁻²	6,34·10 ⁻²

Анализируя экспериментальные данные таблицы 2.9 можно отметить, что растворимость оксалата кальция в растворе увеличивается с повышением концентрации нитрата натрия в

растворе.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что на растворимость оксалата кальция в азотнокислом растворе будут оказывать влияние присутствие ионов алюминия, хлора, солей хлорида аммония, нитрата калия и натрия в растворе, причем совместное их присутствие будет оказывать значительный эффект на растворимость оксалата кальция в сторону её увеличения.

Морфология осадка оксалата кальция. Осаждение кальция в виде оксалата нашло широкое применение для его количественного определения, концентрирования и отделения от него целого ряда элементов. Форма и структура кристаллов, а также гранулометрический состав осадков определяются условиями их получения. На характер осадка может оказывать влияние также присутствие в растворе даже незначительных количеств примесей, которые или адсорбируются на поверхности, или попадают внутрь кристалла. В обоих случаях меняется форма кристаллов.

В зависимости от технологического применения осадка желательно получение его в виде либо крупнокристаллической, либо мелкокристаллической структуры. При этом очень большое значение имеет поверхность осадка, особенно в первый момент осаждения. Любой осадок неизбежно проходит стадию коллоидной дисперсности, однако важно, чтобы время нахождения в дисперсном состоянии было достаточным для диффузии ионов микроэлементов к поверхности осадка. Кроме того, время пребывания в коллоидно-дисперсном состоянии не должно быть слишком длительным, так как это замедляет отделение осадка [32].

Процесс кристаллизации осуществляется в два этапа. Вначале образуются очень мелкие центры кристаллизации (зародыши кристаллов), а затем происходит рост мелких кристаллов. Для образования крупнокристаллических осадков нужно, чтобы первая стадия происходила медленно, т.к. при этом образуется меньше центров кристаллизации, но зато больше вещества отлагается на поверхности зародышей, образуя крупные кристаллы [84].

Известны три гидрата оксалата кальция: $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. При обычных условиях стабильная форма – моногидрат (получаются при осаждении из горячих растворов). Ди- и тригидраты, образующиеся при осаждении в холодном растворе, переходят при стоянии в моногидрат [91, 101]. На практике оксалат кальция осаждают из кислых и щелочных растворов. Известны методы осаждения из кислых растворов, которые затем нейтрализуют до определенного значения pH [102, 103].

Осаждение оксалата кальция из кислых и щелочных растворов приводит к образованию осадка, который трудно отфильтровать и промыть, но такой осадок хорошо адсорбирует примеси. В кислой среде происходит частичное растворение $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в щелочной – соосаждение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и образование CaCO_3 . Оксалат кальция осаждается количественно при pH

4,0 (практически не ниже 4,0 и не выше 6,0) [91, 104]. Наиболее чистые осадки оксалата кальция получаются при выдерживании осадка в маточном растворе, что связано со способностью оксалата кальция выделяться из пересыщенных растворов всегда с некоторым замедлением [101-104].

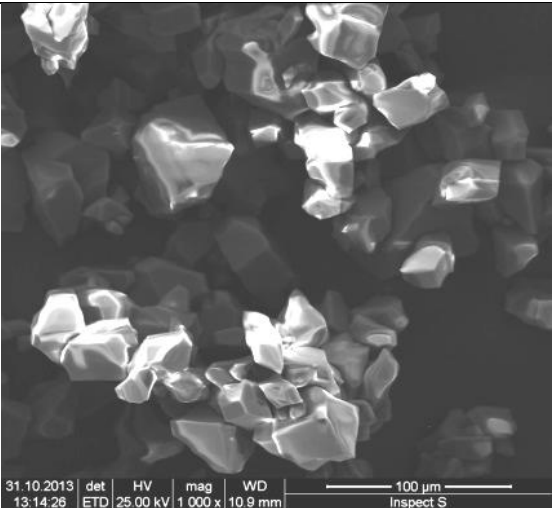
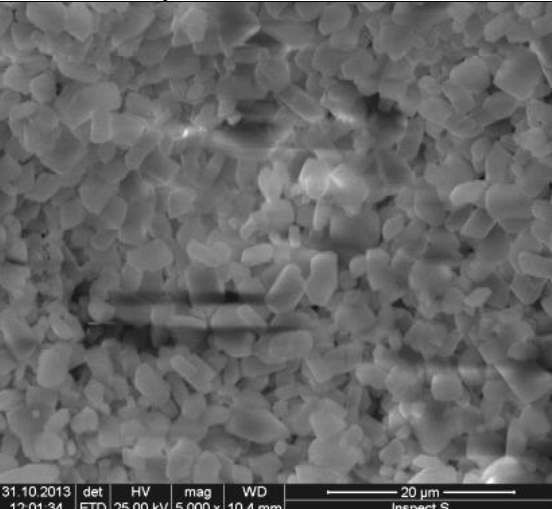
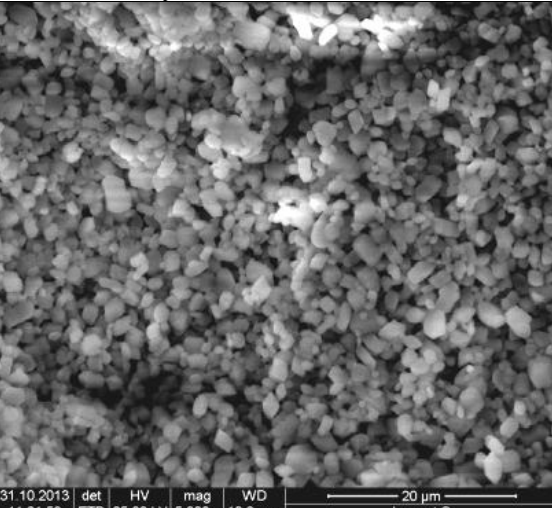
Сведения о влиянии условий осаждения на размер и форму кристаллов оксалата кальция в литературе отсутствуют, в связи с чем были поставлены ряд экспериментов, устанавливающих зависимость размера частиц, образующихся в осадке оксалата кальция, от кислотности раствора и избытка щавелевой кислоты. Для исследований были взяты следующие реактивы: нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, «х.ч.», щавелевая кислота $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, «х.ч.», азотная кислота концентрированная HNO_3 , «х.ч.», дистиллированная вода.

Вначале определялись размеры частиц оксалата кальция, полученного химическим осаждением из азотнокислых растворов солей кальция с помощью щавелевой кислоты, взятой в стехиометрическом соотношении к концентрации кальция в растворе. В качестве исходного использовался раствор нитрата кальция с концентрацией $1,0 \text{ моль/дм}^3$ (в пересчете на ионы Ca^{2+}), в качестве осадителя – раствор щавелевой кислоты (концентрацией $1,0 \text{ моль/дм}^3$ по $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$). Осадитель добавлялся в мольном соотношении 1:1, 1:1,2. Осаждение проводили в течении 60 мин. Отфильтрованные осадки высушивались и анализировались. Аттестацию микроструктуры осадка оксалата кальция осуществляли оптической светлопольной микроскопией на микроскопе Axiovert 200MAT, а микрорентгеноспектральный анализ – методом растровой электронной микроскопии на электронном микроскопе «Inspect S» с микроанализатором Edax. С их помощью были получены фотографии осадков и определено распределение частиц осадка по размерам [105].

Особенности морфологии частиц осадка оксалата кальция, полученного из азотнокислого раствора нитрата кальция осаждением щавелевой кислотой при мольных соотношениях ионов $\text{Ca}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1:1; 1:1,2$, представлены в таблице 2.10 и 2.11. На основании полученных фотографий был выполнен дисперсионный анализ исследуемой системы. Результаты распределения частиц по размерам представлены в таблице 2.12.

Из представленных данных таблиц 2.10-2.12 видно, что размер получаемых частиц оксалата кальция зависит от кислотности раствора и от избытка осадителя. Так, при снижении кислотности раствора от 2,0 до 0,01 моль/дм³ средний размер образующихся частиц оксалата кальция уменьшается от 42,0-35,0 до 1,0-0,1 мкм (таблица 2.10).

Таблица 2.10 – Зависимость размера частиц осадка оксалата кальция от кислотности раствора (при мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1:1$)

Индекс пробы	Кислотность раствора, моль/дм ³	Микроструктура частиц	Средний размер частиц, мкм
1	2,0	 <p data-bbox="826 931 1066 965">увеличение 1000</p>	35,0-42,0
2	1,0	 <p data-bbox="826 1476 1066 1514">увеличение 5000</p>	5,0-8,0
3	0,5	 <p data-bbox="826 2024 1066 2067">увеличение 5000</p>	3,0-5,0

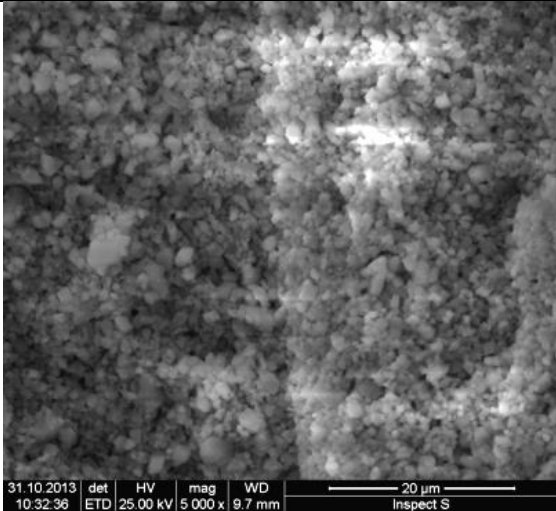
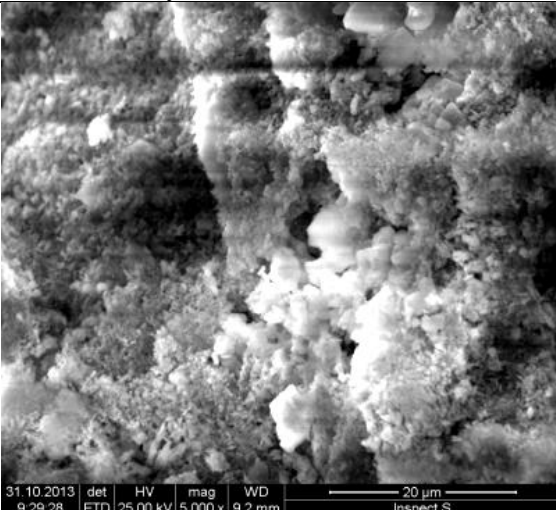
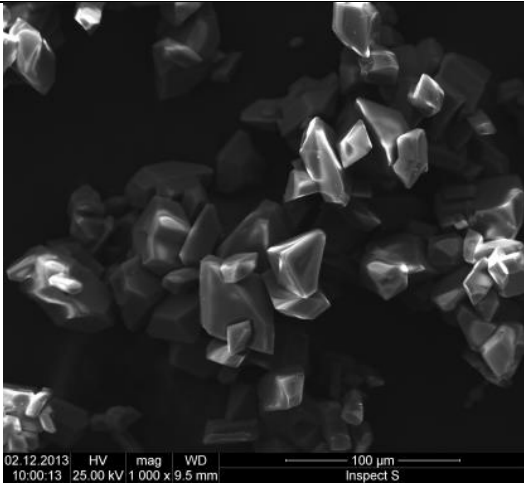
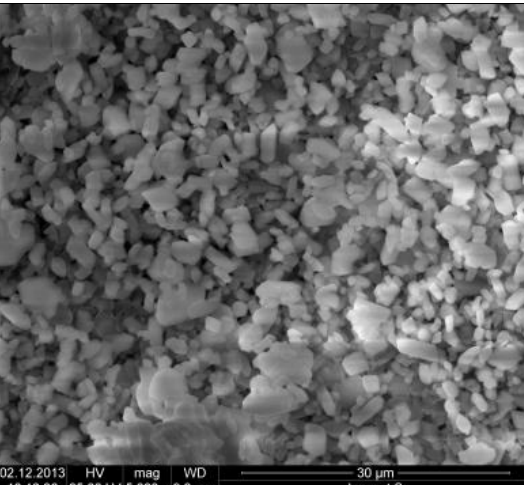
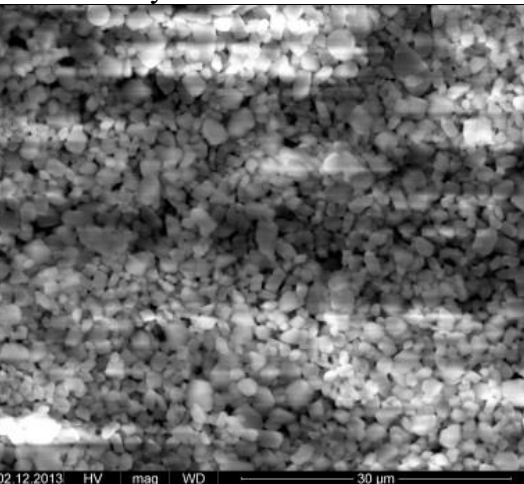
Индекс пробы	Кислотность раствора, моль/дм ³	Микроструктура частиц	Средний размер частиц, мкм
4	0,1	 <p>31.10.2013 det HV mag WD 10.32.36 ETD 25.00 kV 5 000 x 9.7 mm</p> <p>20 μm Inspect S</p> <p>увеличение 5000</p>	2,0-3,0
5	0,01	 <p>31.10.2013 det HV mag WD 9.29.28 ETD 25.00 kV 5 000 x 9.2 mm</p> <p>20 μm Inspect S</p> <p>увеличение 5000</p>	1,0-0,1

Таблица 2.11 – Зависимость размера частиц осадка оксалата от кислотности раствора (при мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1:1,2$)

Индекс пробы	Кислотность раствора, моль/дм ³	Микроструктура частиц	Средний размер частиц, мкм
6	2,0	 <p data-bbox="826 913 1066 947">Увеличение 1000</p>	28,0-32,0
7	1,0	 <p data-bbox="826 1429 1066 1473">увеличение 5000</p>	3,0-5,0
8	0,5	 <p data-bbox="826 1955 1066 2004">увеличение 5000</p>	1,0-3,0

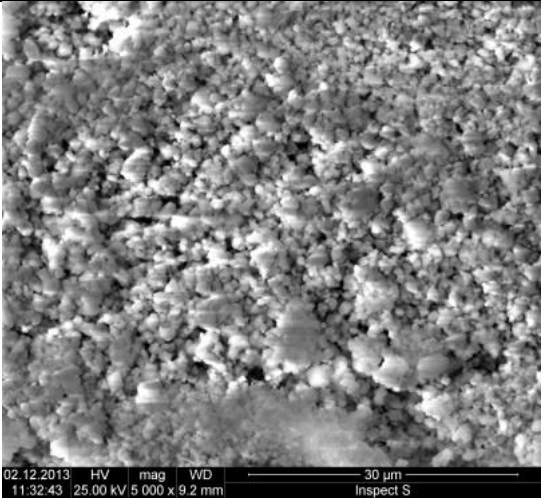
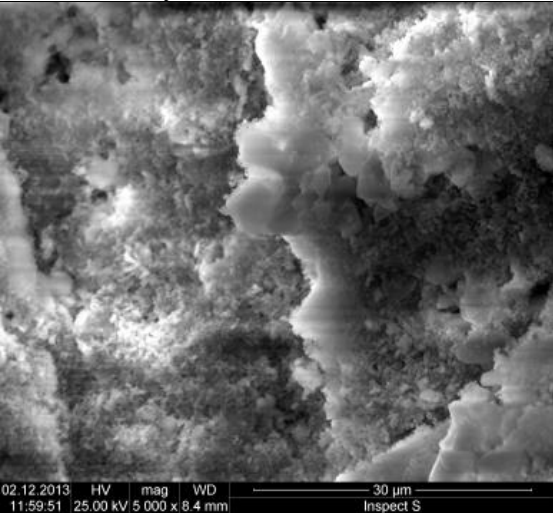
Индекс пробы	Кислотность раствора, моль/дм ³	Микроструктура частиц	Средний размер частиц, мкм
9	0,1	 <p data-bbox="826 813 1069 846">увеличение 5000</p>	1,0-0,01
10	0,01	 <p data-bbox="826 1357 1069 1393">увеличение 5000</p>	Менее 0,01

Таблица 2.12 – Распределение частиц по размерам в зависимости от кислотности раствора (при мольном соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1:1; 1:1,2$)

№ п/п	Кислотность раствора, моль/дм ³	Содержание 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	
Соотношение $\text{Ca}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1:1$											
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
Соотношение $\text{Ca}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1:1,2$											
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

При уменьшении кислотности раствора и увеличении количества осадителя меняется также фракционный состав полученного осадка оксалата кальция (таблица 2.12). Доля мелких частиц с размером до 1,0 мкм увеличивается, достигая при кислотности 0,01 моль/дм³ и соотношении $\text{Ca}^{2+} : \text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 1:1$ и $1:1,2$ – 62,6 и 78,8 % соответственно.

Таким образом, можно констатировать, что при увеличении избытка осадителя (щавелевой кислоты) в азотнокислых растворах нитрата кальция размеры полученных частиц оксалата кальция уменьшаются [105].

Исходя из результатов микрорентгеноспектрального анализа, приведенных в таблицах 2.10-2.12, методом растровой электронной микроскопии установлено, что для разделения раствора от осадка оксалата кальция необходимо использовать фильтрующий элемент (таблица 2.13), исходя из пористости и условий получения осадка.

Таблица 2.13 – Характеристика свойств обеззоленных фильтров [106]

Цвет	Характеристика свойств фильтра	Фильтрующая способность	Сопротивление продавливанию (кПа)	Размер пор, мкм
Зеленая лента	Очень медленно фильтрующие	Не более 170 секунд	>25	2-3
Синяя лента	Медленно фильтрующие	Не более 100 секунд	>25	3-5
Белая лента	Средне фильтрующие	Не более 45 секунд	>25	5-8
Красная лента	Быстро фильтрующие	Не более 25 секунд	>25	8-12

Таким образом, для улавливания частиц образующегося осадка оксалата кальция необходимо доводить кислотность от 0,5 до 0,1 моль/дм³. При этом формируется кристаллический осадок оксалата кальция с размером частиц от 3,0 до 5,0 мкм, которые имеют большую поверхность, осадок хорошо фильтруется. Для отделения осадка от раствора рекомендуется использовать фильтры типа синяя или зеленая лента при кислотности раствора не ниже 0,1 моль/дм³, иначе часть осадка будет уходить вместе с раствором. В связи с этим может потребоваться дополнительная фильтрация или повторная перефильтрация раствора, что следует из результатов, представленных в таблицах 2.10-2.13.

2.2 Очистка растворов, содержащих америций, методом соосаждения его с оксалатом кальция

2.2.1 Выделение америция из модельных растворов

Характеристика модельного раствора. Для отработки способа выделения америция с использованием оксалата кальция необходимо первоначально провести исследования и отработать на модельном растворе, соответствующим по примесям и кислотности растворам, содержащим америций, таблица 2.14 [107].

Как правило, растворы содержат щелочные и щелочноземельные элементы (Na, Mg, Ca, Ba), F, Cl, Al, Cr, Fe, Mn, Ni, Zn, V, W, Si, Cu, Ti и другие в широком интервале концентраций. Основными макрокомпонентами в растворе являются: Fe, Al, Mg, F, состав растворов близок к составу аналогичных растворов, приведенных в работе [6].

Поэтому для исследования был приготовлен модельный раствор, содержащий заданное количество основных примесей, таблица 2.14.

Таблица 2.14 – Химический состав модельного раствора

№ п/п	Компонент	Концентрация, г/дм ³
1	Алюминий	1,0
2	Америций	$40,3 \cdot 10^{-3}$
3	Железо	0,5
4	Магний	2,0
5	Никель	0,2
6	Фтор	0,5
7	Азотная кислота	331,0
8	Общее солесодержание	15,0

Как следует из таблицы 2.14 и 2.1 концентрация основных примесей, содержащихся в модельных растворах, соответствует усреднённым концентрациям в растворах содержащих америций.

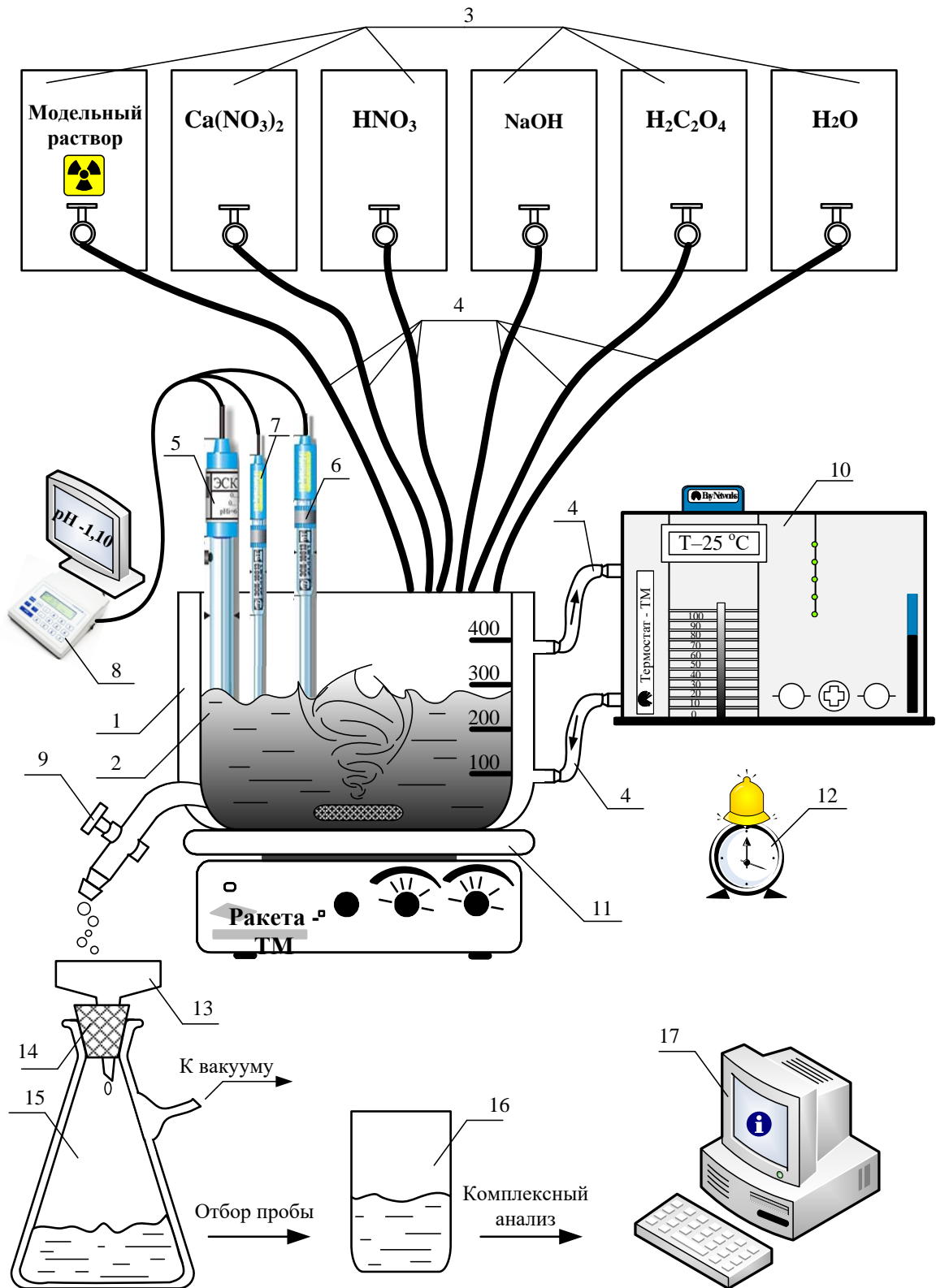
Методика проведения исследований извлечения америция на оксалате кальция из модельных растворов. Схема лабораторной установки соосаждения америция из модельных растворов на оксалате кальция представлена на рисунке 2.9.

Методика проведения исследований заключалась в следующем. К модельному раствору (таблица 2.14) с определенной кислотностью, концентрацией америция и примесей вводили реагенты в виде растворов с заданной концентрацией щавелевой кислоты и нитрата кальция. Исследования проводились с реактивами марки «чда».

Полученные системы тщательно перемешивали и проводили корректировку кислотности раствором гидроксида натрия до значения кислотности 0,1 при постоянном перемешивании. Контроль рН выполняли, используя иономер «Анион-410». Выдерживали систему 2 часа (как определили ранее) для созревания осадка оксалата кальция и проводили разделение осадка методом фильтрации. Маточный раствор анализировали на кислотность, концентрацию америция, кальция, ионов оксалата.

Значение кислотности осаждения было выбрано с учетом того, что при дальнейшем снижении кислотности раствора возможно осаждение гидроксидов железа (III), алюминия(III) хрома (III). Для $\text{Fe}(\text{OH})_3$ первые признаки выпадения осадка наблюдаются при концентрации приблизительно $0,01 \text{ моль/дм}^3$ (при содержании $\text{Fe}(\text{III})$ $0,01 \text{ моль/дм}^3$) [108]. К тому же наименьшие размеры частиц осадка, которые можно уловить на обеззоленных фильтрах, образуются при значении кислотности раствора до $0,1 \text{ моль/дм}^3$, как показали проведенные исследования (см. п. 2.1.3.5) [107].

Кислотность растворов определяли методом титрования с использованием гидроксида калия или натрия, применяя фенолфталеин в качестве индикатора [86], концентрацию америция в растворе – гамма-спектрометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-07П [109], кальций – методом комплексометрического титрования при значении рН от 10,0 до 12,0 с мурексидом в качестве индикатора [91], концентрацию ионов оксалата определяли методом, основанном на перманганатометрическом титровании [86]. Контроль значения рН в ходе лабораторных исследований выполняли, используя иономер «Анион-410».



1 – реактор с рубашкой, 2 – реагирующая смесь, 3 – емкость с реагентом, 4 – соединительное устройство, 5 – измерительный электрод, 6 – вспомогательный электрод, 7 – термопара, 8 – рН метр, 9 – кран для слива, 10 – термостат, 11 – магнитная мешалка, 12 – таймер, 13 – воронка Бюхнера, 14 – резиновая пробка, 15 – колба Бунзена, 16 – проба для анализа, 17 – компьютер

Рисунок 2.9 – Схема лабораторной установки соосаждения америция из модельных растворов на оксалате кальция

Влияние продолжительности нейтрализации на кинетику седиментации осадка оксалата кальция. На первом этапе проведения исследований к подготовленному модельному раствору (не содержащего амриций) с кислотностью $5,0 \text{ моль/дм}^3$ вводили реагенты в виде растворов щавелевой кислоты с концентрацией $0,8 \text{ моль/дм}^3$ и нитрата кальция с концентрацией $120,0 \text{ г/дм}^3$. Полученные системы тщательно перемешивали и выдерживали в течение 60 часов. При этом исходная концентрация ионов кальция в растворе составляла $5,0 \text{ г/дм}^3$, избыточная концентрация ионов оксалата сверх стехиометрии – 10 г/дм^3 . Расчётное количество раствора гидроксида натрия с концентрацией $14,3 \text{ моль/дм}^3$ до значения кислотности раствора $(0,1 \pm 0,05) \text{ моль/дм}^3$ дозировали по времени в течение 25, 45, 75, и 150 мин при постоянном перемешивании. После нейтрализации раствор переливали в стандартный цилиндр с делениями (500 мл) для контроля за скоростью осаждения оксалата кальция.

Результаты исследований влияния продолжительности нейтрализации модельного раствора на кинетику седиментации осадка оксалата кальция представлены на рисунке 2.10.

Анализ полученных данных, представленных графически на рисунке 2.10, показывает, что максимальная скорость осаждения оксалата кальция наблюдается при самом медленном дозировании гидроксида натрия (рисунок 2.10. кривая 4). Время осаждения определялось скоростью самопроизвольной коагуляции и продолжалось от 1,5 до 2,0 часов. При этом основная масса осадка формируется за первые 2,0 часа. Видна четкая граница раздела фаз, а затем происходит только процесс уплотнения осадка.

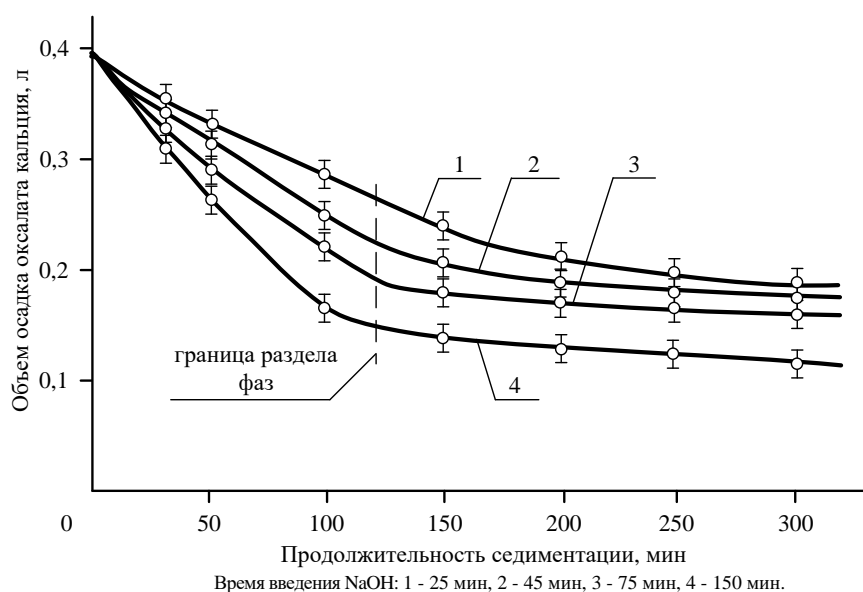


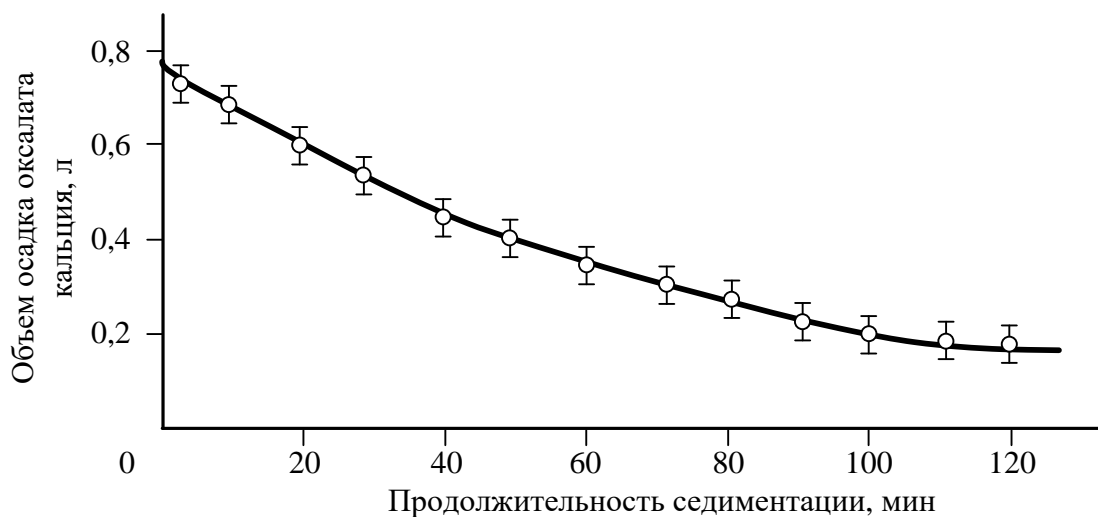
Рисунок 2.10 – Зависимость объема суспензии образующегося оксалата кальция от продолжительности процесса седиментации

На втором этапе для реализации очистки растворов с использованием оксалата кальция провели исследования на модельных растворах, содержащих америций, состав которых представлен ранее в таблице 2.1.

При выполнении исследований использовали реальный раствор содержащий америций. Все реагенты вводили в виде растворов щавелевой кислоты с концентрацией $0,8 \text{ моль/дм}^3$ и нитрата кальция с концентрацией 120 г/дм^3 . На основании результатов ранее полученных исследований выбрали: количество вводимого иона кальция – $5,0 \text{ г/дм}^3$ и щавелевой кислоты с избытком (по отношению к иону кальцию) – $10,0 \text{ г/дм}^3$, продолжительность – 150 мин.

Процесс нейтрализации проводили с введением раствора гидроксида натрия ($14,3 \text{ моль/дм}^3$) до значения до значения кислотности раствора $0,1 \pm 0,05 \text{ моль/дм}^3$ при постоянном перемешивании. После нейтрализации проводили отстаивание в течение 18 часов, контролируя при этом границу раздела фаз. Результаты исследований графически представлены на рисунке 2.11.

Из графика, представленного на рисунке 2.11, видно, что основная масса осадка оксалата кальция из реального раствора, содержащего америций, также формируется от 1,5 до 2,0 часов, далее происходит только процесс его уплотнения. Через 18 часов объём осадка уменьшился на 12 %. Поэтому при проведении последующих экспериментов с реальными растворами, содержащими америций продолжительность выдержки (отстаивания системы) не превышала 2 часов.



Рисунке 2.11 – Зависимость объема образовавшегося осадка оксалата кальция из раствора, содержащего америций от продолжительности седиментации

Растворимость оксалата америция в модельных растворах. Поскольку в литературных источниках отсутствует информация о влиянии кислотности среды (рН раствора), при обычной комнатной температуре на образование осадка оксалата америция, то в

связи с этим особый интерес представляет знание растворимости оксалата америция при различных условиях его образования для прогнозирования и разработки технологии его соосаждения из растворов на оксалате кальция.

По аналогичной методике приготовления растворов, указанной авторами [69], нами были проведены исследования с изотопом америция-241, с целью определения растворимости его оксалата при температуре 21,5 °С, а также в зависимости от содержания нитрата натрия в растворе. Для этого навеска свежеприготовленного образца оксалата америция помещалась в раствор, содержащий заданные концентрации нитрата натрия, азотной и щавелевой кислот. В каждом опыте оксалат америция вводился в раствор в заведомом избытке. Проводилось перемешивание и отстаивание, после чего отбиралась проба, в которой определялась концентрация америция по γ -счету [109]. Результаты исследований представлены в таблицах.

Таблица 2.15 – Растворимость осадка $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ в азотно-щавелево-кислых средах, мг/дм³ Am

Температура, °С	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, моль/дм ³	HNO_3 , моль/дм ³					
		0	0,1	0,3	0,5	0,7	1,0
21,5	0	61,1	206,7	520,1	1092,6	1406,4	2283,1
	0,1	1,7	2,4	4,7	7,2	13,8	26,0
	0,2	1,2	2,1	3,6	5,3	7,3	12,4
	0,3	1,1	2,0	2,6	4,4	5,4	9,1

Из представленных данных таблицы 2.15 следует, что с увеличением концентрации азотной кислоты в растворе растворимость оксалата америция даже при отсутствии щавелевой кислоты возрастает. Причем введение щавелевой кислоты резко снижает растворимость оксалата америция. Следует отметить, что увеличение концентрации щавелевой кислоты от 0 до 0,1 моль/дм³ уменьшает растворимость оксалата америция более чем на два порядка. Дальнейшее же увеличение концентрации щавелевой кислоты от 0,1 до 0,4 моль/дм³ лишь незначительно изменяет его растворимость.

Следует отметить также, что при концентрациях азотной кислоты от 0,1 до 0,3 моль/дм³ и концентрации щавелевой кислоты более 0,1 моль/дм³ растворимость оксалата америция имеет минимальные значения. Это, очевидно, связано с образованием оксалатных комплексов [42, 70]. При низких концентрациях щавелевой кислоты, по-видимому, преобладает ион Am^{3+} . Переход через минимум указывает на появление комплексов $\text{Am}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$, $\text{Am}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ – а при дальнейшем увеличении концентрации щавелевой кислоты повышение растворимости оксалата америция можно объяснить образованием комплексного иона $\text{Am}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{3-}$ [69].

Из данных таблицы 2.16 следует, что с увеличением концентрации нитрата натрия в растворе растворимость оксалата америция возрастает. Поэтому в технологическом процессе необходимо учитывать влияние на очистку растворов от америция методом его соосаждения на

оксалате кальция концентрации не только азотной и щавелевой кислот, но и солесодержание солей, образующихся в процессе нейтрализации.

Таблица 2.16 – Растворимость оксалата америция в зависимости от солесодержания нитрата натрия при кислотности раствора 0,1 моль/дм³, мг/дм³ Am

Температура, °С	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

Влияние концентрации ионов кальция на извлечение америция. По методике, описанной выше, провели исследования по выделению америция из модельного раствора (таблица 2.14) в зависимости от концентрации ионов кальция в растворе. Методика проведения экспериментов включала следующие особенности: в модельный раствор, содержащий америций ($40,3 \cdot 10^{-3}$ г/дм³) и примеси (таблица 2.14) при кислотности 0,1 моль/дм³, последовательно вводили: раствор щавелевой кислоты с фиксированной концентрацией оксалат-ионов (10 г/дм³) и раствор нитрата кальция с варьируемой концентрацией ионов кальция (индивидуально для каждого эксперимента), г/дм³: 0; 1; 2; 3; 4; 5. Результаты исследований графически представлены на рисунке 2.12.

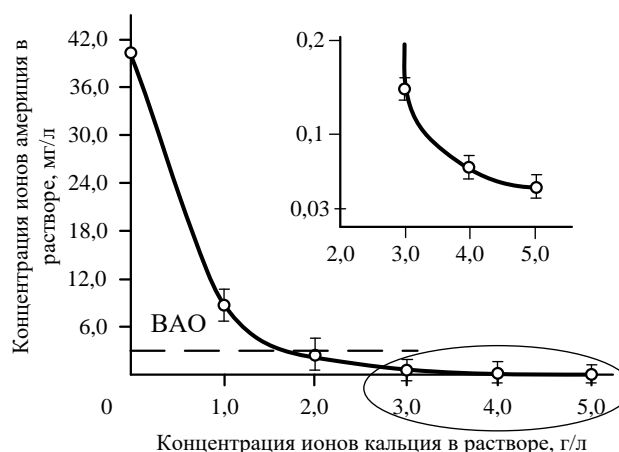


Рисунок 2.12 – Зависимость концентрации ионов кальция на извлечение америция из модельного раствора при кислотности раствора 0,1 моль/дм³

Как следует из представленных экспериментальных данных на рисунке 2.12, при исходном содержании америция 40,3 мг/дм³, с увеличением концентрации вводимого кальция

концентрация америция в растворе уменьшается, достигая минимального значения $0,04 \text{ мг/дм}^3$ при концентрации ионов кальция $5,0 \text{ г/дм}^3$.

Таким образом, для выделения америция необходимо учитывать не только концентрацию вводимого иона кальция, но и концентрацию сверх стехиометрии ионов оксалата, которая необходима, для образования такого количества соосадителя ($\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), которое способно обеспечить эффективное извлечение америция и очистить раствор от активности.

Влияние концентрации ионов оксалата на извлечение америция. По такой же методике провели исследования по извлечению америция из модельного раствора, содержащего америций в зависимости от концентрации щавелевой кислоты. Отличие этой методики от предыдущей состояло в том, что эксперименты проводили с модельным раствором следующего состава: кислотность $0,1 \text{ моль/дм}^3$, концентрация америция $40,3 \text{ мг/дм}^3$, примесные компоненты (состав приведен в таблице 2.14). Реагенты вводили в виде растворов нитрата кальция с постоянной концентрацией ионов кальция – $5,0 \text{ г/дм}^3$ и щавелевой кислоты с заданным содержанием ионов оксалата для данных условий сверх стехиометрии, г/дм^3 : 0; 5; 10; 15; 20 в каждой серии опытов. Результаты исследований представлены графически на рисунке 2.13.

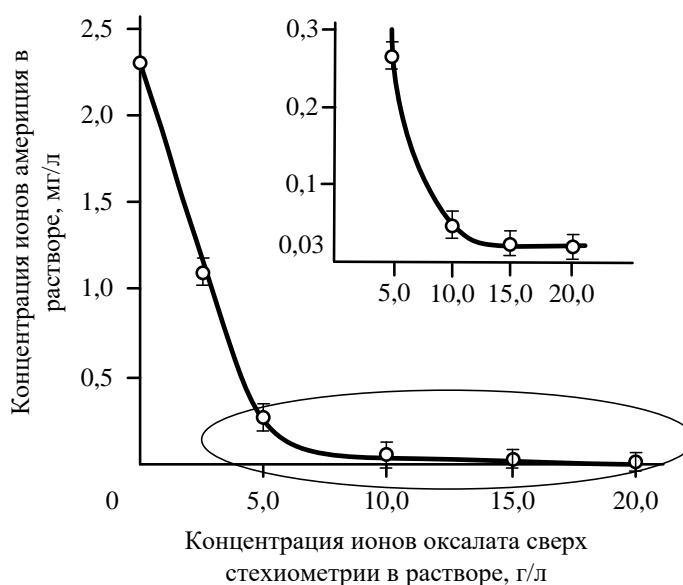


Рисунок 2.13 – Зависимость концентрации ионов оксалата сверх стехиометрии на извлечение америция из модельного раствора

Из данных, представленных на рисунке 2.13, следует что, при исходном содержании америция в модельном растворе $40,3 \cdot 10^{-3} \text{ г/дм}^3$, с увеличением избыточного содержания сверх стехиометрического ионов оксалата до $5,0 \text{ г/дм}^3$ его концентрация в маточном растворе резко снижается до $0,25 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$.

Дальнейшее уменьшение содержания америция в маточном растворе с увеличением

избытка щавелевой кислоты более $5,0 \text{ г/дм}^3$ происходит менее значимо. Однако, уже при избыточном содержании сверх стехиометрии ионов оксалата 10, 15 и 20 г/дм^3 достигается минимальное значение остаточной концентрации америция в растворе – $0,02 \text{ мг/дм}^3$.

Таким образом, проведенные на модельных растворах, содержащих америций исследования показывают, что при добавлении в них расходных реагентов: иона кальция и избытка сверх стехиометрии ионов оксалата в пределах от $2,0$ до $5,0 \text{ г/дм}^3$ и от $5,0$ до $20,0 \text{ г/дм}^3$ соответственно, возможно выделение америция на осадке оксалата кальция, образующегося в этом случае в исходном растворе. При этом следует учитывать, что щавелевая кислота – слабый электролит, диссоциирующий ступенчато.

Влияние солесодержания на извлечение америция. Ранее в п 2.1.1 нами было установлено и показано, что особенностью реальных растворов, содержащих америций, является крайне нестабильное содержание в них макрокомпонентов и высокая кислотность. В качестве реагента для ее понижения используют, как правило, гидроксид натрия, в результате применения которого резко возрастает солесодержание нитрата натрия. Его присутствие влияет на характеристики реальных растворов, содержащих америций и образующегося осадка оксалата кальция, а также на показатели очистки растворов от америция. Поэтому были проведены исследования процесса очистки растворов от америция методом оксалатного соосаждения с концентрацией нитрата натрия около 300 г/дм^3 , поскольку кислотность реальных растворов, содержащих америций составляет до $6,0 \text{ моль/дм}^3$.

В нейтрализованные растворы вводили щавелевую кислоту до создания избыточной концентраций ионов оксалата, г/дм^3 : $5,0$, $15,0$, и $20,0$. Избыточную кислотность нейтрализовали раствором гидроксида натрия, и вводили в них нитрат кальция до концентрации по иону кальция, г/дм^3 : $1,0$, $3,0$, $5,0$, $10,0$ и $20,0$ без дополнительного введения щавелевой кислоты. Объем растворов доводили до равных объемов дистиллированной водой. Остаточная кислотность при этом составила около $0,1 \text{ моль/дм}^3$. После выдержки жидкую фазу декантировали и анализировали на остаточное содержание америция.

На рисунке 2.14 приведены данные по остаточной концентрации америция в маточном растворе в зависимости от количества введенного в него иона кальция. Анализируя полученные результаты (рисунок 2.14) можно видеть, что при минимальном избыточном сверхстехиометрии содержании ионов оксалата введении избытка щавелевой кислоты (рисунок 2.14, кривая 1) очистка раствора от америция в значительной степени зависит от концентрации в растворе ионов кальция. В более концентрированных по оксалатам системах (рисунок 2.14, кривая 2 и 3) максимальное извлечение америция достигается уже при наименьшей концентрации ионов кальция.

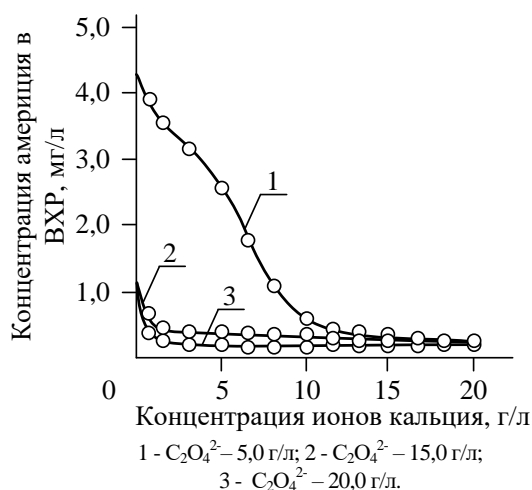


Рисунок 2.14 – Зависимость остаточной концентрации америция в растворе после введения в него различного количества ионов кальция при концентрации $NaNO_3$ – 300 г/дм³

Таким образом, для эффективного выделения и очистки раствора от америция 1-ой системы (рисунок 2.14, кривая 1) потребуется введение кальция до уровня не менее 10 г/дм³, а для 2-ой и 3-ей (рисунок 2.14, кривая 2 и 3) – достаточно добавить не менее 3,0 г/дм³ ионов кальция, при концентрации ионов оксалата в растворе 15 и 20 г/дм³ соответственно. С учетом соосаждения америция на оксалате кальция его извлечение из раствора (степень очистки) составила 91-99 % от его исходного содержания при содержании нитрата натрия в растворе на уровне 300 г/дм³.

2.2.2 Выделение америция из азотнокислых растворов

Методика проведения исследований. При проведении исследований по выделению америция из растворов методом соосаждения с осадком оксалата кальция необходимо учитывать состав растворов (таблица 2.1), поскольку наличие многих соединений изменяют скорость образования осадка оксалата кальция. В их присутствии кристаллы оксалата кальция могут даже не возникать, а их рост будет зависеть от концентрации этих мешающих примесей, даже при их очень малой концентрации в растворе.

Оксалаты алюминия или железа более растворимы, чем кальция, но они на несколько порядков менее диссоциированы в водном растворе, чем последний [18]. При их концентрации, несколько превышающей концентрацию ионов оксалата, эти реагенты эффективно связывают оксалат-ионы, образуя слабодиссоциирующие соединения, такие как оксалат алюминия [84]. Это обусловлено комплексообразовательной способностью ионов оксалата с ионами алюминия (III) и железа (III). В таблице 2.17 приведены значения констант нестойкости комплексных ионов металлов, входящих в раствор, содержащий америций, с анионами шавелевой кислоты.

Сравнивая приведенные в таблице значения констант нестойкости оксалатных

комплексов, можно утверждать, что образование осадка оксалата кальция будет происходить только после полного связывания ионов оксалата щавелевой кислоты с ионами алюминия (III), хрома (III), железа (III), магния (II) и никеля (II) в более прочные комплексные соединения.

Таблица 2.17 – Значения констант нестойкости комплексных ионов металлов, входящих в состав реальных растворов, содержащих америций, и ионов кальция с анионами щавелевой кислоты при температуре от 20 до 30 °С [19]

№ п/п	Катион	pK ₁	pK _{1,2}	pK _{1,2,3}
1	Алюминий (III)	7,30	13,0	16,30
2	Хром (III)	5,34	10,51	15,44
3	Железо (III)	9,40	16,20	20,20
4	Кальций (II)	1,66	2,69	-
5	Магний (II)	2,55	4,38	-
6	Никель (II)	> 5,30	6,51	-

С учетом ранее проведенных исследований на модельных растворах, анализа химического состава растворов (таблица 2.1) и значения показателей констант нестойкости комплексов ионов металлов – примесей, входящих в состав реальных растворов, содержащих америций таблица 2.17 были выбраны начальные условия проведения исследований с реальными растворами, содержащими америций: концентрация ионов кальция должны быть более 5,0 г/дм³, а избыточная концентрация ионов оксалата в растворе сверх стехиометрии – не менее 5,0 г/дм³.

Методика проведения исследований была аналогична, описанной в п.2.2.1.2. Отличие заключалось в том, что при выполнении исследований брали по 0,5 л раствора, с концентрацией америция 98,8 мг/дм³, 234,8 мг/дм³, 504,1 мг/дм³ и нитрат кальция из расчета содержания в растворе, г/дм³: ионов кальция в 5,0, 10,0 и 20,0. Затем в исследуемый раствор добавляли кристаллогидрат щавелевой кислоты в количестве, обеспечивающем 5,0 и 10,0 г/дм³ избытка оксалат-ионов относительно стехиометрического соотношения с ионами кальция. Для снижения избыточной кислотности растворов до 0,1 моль/дм³ и менее использовали раствор гидроксида натрия с концентрацией 14,7 моль/дм³. При уменьшении кислотности от 0,3 до 0,007 моль/дм³ (рН от 0,5 до 1,5) происходило количественное образование осадка оксалата кальция. Дальнейшее уменьшение кислотности раствора не проводили в связи с возможным осаждением гидроксидов железа (III), алюминия (III), хрома (III). После выдержки в течение 2 часов полученные осадки отфильтровывали, а от маточных растворов отбирали пробу,

которую анализировали на америций, кальций, ионы оксалата по методикам, изложенным в п. 2.2.1.2. Контроль значений pH выполняли, используя титриметрический метод и иономер «Анион-410».

Влияние концентрации ионов кальция, щавелевой кислоты и кислотности на степень извлечения америция из раствора. Для создания технологии выделения америция соосаждением с осадком оксалата кальция из растворов необходимо было установить оптимальные условия его извлечения из реальных растворов, имеющих сложный химический состав в широком интервале концентраций (таблица 2.1), и исследовать влияние ряда факторов: кислотности среды, количества вводимых реагентов (нитрата кальция, щавелевой кислоты, гидроксида натрия), содержания микро и макрокомпонентов – примесей на процесс соосаждения америция с оксалатом кальция. По методике, описанной выше, были проведены исследования по очистке реальных растворов от америция методом соосаждения его с оксалатом кальция при изменении его концентрации от 98,8 мг/дм³ до 504,1 мг/дм³. Результаты исследований приведены в таблицах 2.18-2.20.

Из данных, приведенных в таблице 2.18, следует, что при концентрации в растворе америция в количестве 98,8 мг/дм³ с увеличением концентрации ионов кальция и избытка ионов оксалата концентрация америция в маточном растворе уменьшается, достигая минимального значения 0,045 мг/дм³ при концентрации ионов кальция в растворе – 20 г/дм³, избытка ионов оксалата – 10 г/дм³ и кислотности раствора – 0,041 моль/дм³. Максимальный коэффициент очистки раствора от америция при одностадийном осаждении составил свыше 2200.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что для эффективного выделения америция из азотнокислых растворов с концентрацией 100 мг/дм³ оптимальными являются следующие условия:

- концентрация ионов кальция не менее 10,0 г/дм³;
- избыточная сверх стехиометрии концентрация ионов оксалата – не менее 10,0 г/дм³;
- кислотность раствора – 0,041 моль/дм³;

Максимальная степень очистки раствора от америция, достигаемая при этих параметрах, – 99,96%.

Анализ данных таблицы 2.19 показывает значительное снижение концентрации америция в маточном растворе – с исходных 234,8 мг/дм³ до 0,045 мг/ дм³. Такие результаты достигаются при следующих условиях:

- избыточная концентрация оксалат-ионов – 10,0 г/дм³;
- концентрации ионов кальция – 10,0 г/дм³;
- кислотность раствора – 0,04 моль/ дм³.

Таблица 2.18 – Влияние концентрации ионов кальция от 5,0 до 20,0 г/дм³, избыточного (сверх стехиометрического) содержания ионов оксалата от 5 до 10 г/дм³ и кислотности от 1,25 до 0,008 моль/дм³ на степень извлечения америция из раствора (при концентрации америция 98,8 мг/дм³)

Концентрация избытка ионов оксалата, г/дм ³	Кислотность раствора, моль/дм ³	Концентрация ионов кальция, г/дм ³	Концентрация америция в маточнике, мг/дм ³	Коэффициент очистки раствора от америция	Степень извлечения Ам, %
5,0	1,0	5,0	79,05	1,74	20,95
5,0	0,3	5,0	7,92	13,17	92,08
5,0	0,08	5,0	4,17	25,01	95,83
5,0	0,04	5,0	2,20	47,41	97,8
5,0	0,008	5,0	0,95	109,79	99,05
5,0	1,1	10,0	5,70	18,30	94,3
5,0	0,28	10,0	1,39	75,04	98,61
5,0	0,1	10,0	0,89	117,19	99,11
5,0	0,04	10,0	0,43	242,55	99,57
5,0	1,0	20,0	3,20	32,60	96,8
5,0	0,31	20,0	1,12	93,12	98,88
5,0	0,08	20,0	0,76	137,20	99,24
5,0	0,041	20,0	0,38	274,47	99,62
10,0	0,7	5,0	32,70	3,19	67,30
10,0	0,4	5,0	4,17	25,01	95,83
10,0	0,3	5,0	2,01	51,89	97,99
10,0	0,1	5,0	0,77	135,46	99,23
10,0	0,04	5,0	0,46	226,74	99,54
10,0	1,25	10,0	1,80	57,94	98,20
10,0	0,63	10,0	0,97	107,53	99,03
10,0	0,28	10,0	0,11	948,18	99,89
10,0	0,1	10,0	0,053	1967,93	99,95
10,0	1,0	20,0	1,20	86,92	98,80
10,0	0,31	20,0	0,69	151,16	99,31
10,0	0,08	20,0	0,083	1256,63	99,92
10,0	0,041	20,0	0,045	2219,15	99,96

Максимальный коэффициент очистки растворов с содержанием америция – 234,8 мг/дм³ при одностадийном оксалатном соосаждении на осадке оксалата кальция составил более 5200.

Исследования показали, что оптимальными параметрами при выделении америция из реальных растворов с концентрацией америция на уровне 230 мг/дм³ являются:

- концентрация ионов кальция – 10,0 г/дм³;
- избыточная сверх стехиометрии концентрация ионов оксалата – 10 г/дм³;
- кислотность раствора – не более 0,1 моль/дм³.

Максимальная степень очистки раствора от америция, достигаемая при этих параметрах – 99,98%.

Таблица 2.19 – Влияние концентрации ионов кальция, избыточного (сверх стехиометрии) содержания ионов оксалата и кислотности на степень извлечения америция из раствора при его концентрации – 234,8 мг/дм³)

Концентрация избытка ионов оксалата, г/дм ³	Кислотность раствора, моль/дм ³	Концентрация ионов кальция, г/дм ³	Концентрация америция в маточнике, мг/дм ³	Коэффициент очистки раствора от америция	Степень извлечения Ам, %
5,0	0,9	5,0	143,84	1,63	38,80
5,0	0,4	5,0	20,71	11,35	91,20
5,0	0,15	5,0	5,16	45,54	97,80
5,0	0,04	5,0	2,02	116,33	99,14
10,0	1,0	5,0	112,70	2,09	52,04
10,0	0,38	5,0	8,43	27,88	96,41
10,0	0,11	5,0	3,08	76,30	98,69
10,0	0,04	5,0	1,13	207,97	99,52
5,0	1,0	10,0	6,90	34,06	97,06
5,0	0,4	10,0	1,57	149,68	99,33
5,0	0,1	10,0	0,87	270,11	99,63
5,0	0,03	10,0	0,51	460,78	99,78
10,0	1,1	10,0	1,87	125,67	99,02
10,0	0,4	10,0	0,91	258,24	99,61
10,0	0,1	10,0	0,23	1021,70	99,90
10,0	0,04	10,0	0,045	5222,22	99,98

Принимая во внимание результаты, полученные по выделению америция из растворов с концентрацией америция от 98,8 до 234,8 мг/дм³, дальнейшие опыты с концентрацией по америцию – 504,1 мг/дм³, проводили с рекомендованными параметрами: концентрация ионов кальция – 10,0 г/дм³, избыточная концентрация сверх стехиометрии ионов оксалата – 10,0 г/дм³. Результаты исследований представлены в таблице 2.20.

Таблица 2.20 – Влияние концентрации ионов кальция, избыточной концентрации сверх стехиометрии ионов оксалата на степень извлечения америция из раствора при его концентрации – 504,1 мг/дм³

Кислотность раствора, моль/дм ³	Концентрация америция в маточнике, мг/дм ³	Коэффициент очистки	Степень извлечения Ам, %
1,2	4,0	125,0	99,20
0,7	2,7	185,19	99,46
0,12	0,63	793,65	99,87
0,06	0,081	6172,84	99,98

Как следует из данных таблицы 2.20, при концентрации америция в растворе – 504,1 мг/дм³, кислотности раствора 0,06 моль/дм³, концентрации ионов кальция и избытка ионов оксалата в растворе – 10 г/дм³, концентрация америция в маточнике достигает

минимального значения – 0,081 мг/дм³.

В результате проведенных исследований с реальными растворами при концентрации в нём америция от 98,8 до 504,1 мг/дм³ определены оптимальные параметры, которые позволят максимально эффективно извлекать основной компонент без перерасхода реагентов и проводить его очистку от примесей.

На основании выше изложенного можно констатировать:

- изучен процесс извлечения америция методом оксалатного соосаждения его на осадке оксалата кальция из растворов, имеющих сложный химический состав;
- показана возможность очистки реальных растворов и выделение из них америция методом соосаждения с оксалатом кальция;
- установлено, что степень извлечения америция на осадке оксалата кальция возрастает с увеличением количества образовавшейся твердой фазы (за счет увеличения количества вводимых реагентов и снижения кислотности растворов, содержащих америций);
- для лабораторных режимов извлечения америция из растворов оптимальными условиями проведения процесса соосаждения являются:
 - концентрация ионов кальция в растворе должна быть не менее 5,0 г/дм³;
 - избыточная сверх стехиометрии концентрация ионов оксалата должна быть не менее 10,0 г/дм³;
 - кислотность раствора, содержащего америций в момент соосаждения должна находиться в пределе от 0,1 до 0,2 моль/дм³;
 - продолжительность осаждения – 2 часа.
 - степень извлечения америция – 99,98%.

2.2.3 Механизм соосаждения америция на оксалате кальция

Проведенными исследованиями было показано, что для выделения радиоактивных элементов, находящихся в растворе в микроколичествах, можно использовать методы соосаждения микрокомпонента с весовыми количествами устойчивого соединения – макрокомпонента. В этих случаях возможны различные виды соосаждения, отличающиеся друг от друга по механизму и законам, которые ими управляют [110, 111], основными из которых являются:

- **изоморфное соосаждение:** радиоэлемент распределяется по всему объёму осадка, образуя с противоположно заряженным ионом твердой фазы соединение, изоморфное с осадком;
- **адсорбционное соосаждение:** радиоэлемент концентрируется на поверхности раздела фаз кристалл-раствор.

В обоих случаях наблюдаемые явления одинаковы – с образующимся осадком макрокомпонента сосаждаются другие вещества, которые, взятые отдельно, не дают осадка в этих условиях. Эти виды сосаждения можно различить только экспериментально – путем определения количества радиоэлемента, перешедшего в твердую фазу, в зависимости от следующих факторов:

- продолжительности процесса;
- величины удельной поверхности осадка макрокомпонента;
- содержания и изменения концентрации собственных ионов микрокомпонента;
- содержания и изменения концентрации посторонних многовалентных ионов.

Однако все-таки отличить адсорбционное сосаждение от изоморфного достаточно трудно. Поэтому, чаще всего, для установления механизма и физико-химических закономерностей сосаждения используют ряд экспериментальных методов.

До настоящего времени достаточно подробно были изучены лишь механизмы сосаждения немногих систем. Например, при изучении сосаждения ряда катионов с сульфатом калия [112, 113] и хлоридом натрия отмечалась большая роль адсорбции на поверхности кристаллов [114]. При сосаждении же трехвалентного церия с оксалатами урана и тория особую роль играл захват микрокомпонента в процессе роста кристаллов из пересыщенного раствора [115-117]. Однако, несмотря на технологическое применение оксалатного осаждения для выделения ТУЭ, механизм их сосаждения детально не изучался. Имеется лишь ограниченное количество работ, в которых приводятся экспериментально установленные условия, при которых оксалаты кальция используются для выделения РЗЭ и актиноидов, являясь наименее растворимыми из оксалатов щелочноземельных металлов [85].

В гетерофазных системах типа «твердое тело – жидкость» установление истинного равновесия часто затруднено из-за возникновения ложного равновесия. Это явление связано с замедленной кинетикой обменных и химических реакций, протекающих на активных центрах твердой фазы. Функциональные группы проявляют свою активность тремя основными способами:

- участием в ионообменных процессах (ионогенные группы);
- способностью формировать донорно-акцепторные связи (комплексообразующие группы);
- образованием устойчивых пространственных структур – хелатных соединений (хелатообразующие группы).

Современное состояние теории сорбции из растворов характеризуется активным развитием, обусловленным сложной природой изучаемых процессов. На сегодняшний день отсутствует единая теоретическая модель, позволяющая с достаточной точностью

прогнозировать характер взаимодействия между сорбентом и сорбатом или заранее рассчитывать сорбционную емкость различных материалов. В связи с этим в научной практике применяются различные концептуальные подходы, каждый из которых вносит вклад в понимание механизмов сорбционных процессов [118].

В настоящей работе рассматриваются некоторые закономерности оксалатного соосаждения америция с осадком оксалата кальция, которое может осуществляться как совместной сокристаллизацией микрокомпонента с макрокомпонентом (изоморфное соосаждение), так и адсорбцией микрокомпонента на поверхности осадка макрокомпонента (адсорбционное соосаждение).

При проведении исследований по установлению механизма соосаждения америция на носителе – оксалате кальция квалификация используемых химических реактивов соответствовала требованиям марки не ниже х.ч. В работе использовался изотоп америция-241, состав твердой фазы носителя – оксалата кальция соответствовал формуле $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, который синтезированный по методике, описанной в пункте 2.1.3.5, фракционный состав которого представлен в таблице 2.21.

Таблица 2.21 – Фракционный состав оксалата кальция

№ п/п	Кислотность раствора, 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	10,0-40,0 мкм	более 40,0 мкм	
9	0,1	31,6	62,8	4,9	0,7	-	-	-	1,0-0,01

Опыты проводились при температуре $22,5 \pm 0,1$ °С. Оксалатные растворы нужного состава получали взаимодействием раствора нитрата кальция с щавелевой кислотой. Для каждого опыта проводились четыре параллели, рассчитывались объёмы и навески, вводимые в раствор. После смешения реагентов осуществлялось перемешивание раствора электромагнитной мешалкой с числом оборотов не менее 1000 об/мин в течение заданного по условию эксперимента промежутка времени. Полученные осадки отделялись от раствора фильтрованием на бумажном фильтре (белая лента).

Сорбционные свойства носителя определяют по изотерме адсорбции, которая отражает зависимость степени поглощения компонента от его концентрации в растворе при фиксированной температуре. Исследования по определению показателей сорбции осуществляли по следующей методике. Сорбент массой 1,4 г помещали в колбу вместимостью 100 мл и заливали 100 мл модельного раствора. Модельные растворы готовили методом разбавления раствора нитрата америция (III) с концентрациями америция в растворе от 8,0 мг/дм³ до 200,0 мг/дм³. В процессе исследований рН в растворах не корректировался. Смесь

перемешивали в течение 1 ч, сорбент отфильтровывали через 1 сутки. Концентрацию америция в исходном растворе и в фильтрате определяли гамма-спектрометрическим методом с использованием спектрометрического комплекса СКС-07П [109], количество кальция – комплексонометрическим титрованием с мурексидом в качестве индикатора [91], концентрацию оксалат-иона – перманганатометрическим методом [86]. Сорбционную емкость сорбента (A , моль/г) в условиях установившегося равновесия в системе определяли по формуле:

$$A = (C_{\text{исх}} - C_{\text{равн}}) V_{\text{р-ра}} / m_{\text{сорбента}}, \quad (2.33)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация америция в растворе, моль/дм³;

$C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация америция в растворе после процесса сорбции, моль/дм³;

$V_{\text{р-ра}}$ – объем раствора, дм³;

$m_{\text{сорбента}}$ – масса сорбента, используемого для процесса сорбции, г.

Полученные данные обрабатывали методом наименьших квадратов с использованием критерия Стьюдента при значении доверительной вероятности 0,95.

По полученным экспериментальным данным была рассчитана адсорбция на оксалате кальция америция из нитратных растворов с их разной исходной концентрацией и построена изотерма адсорбции, представленная графически на рисунке 2.15.

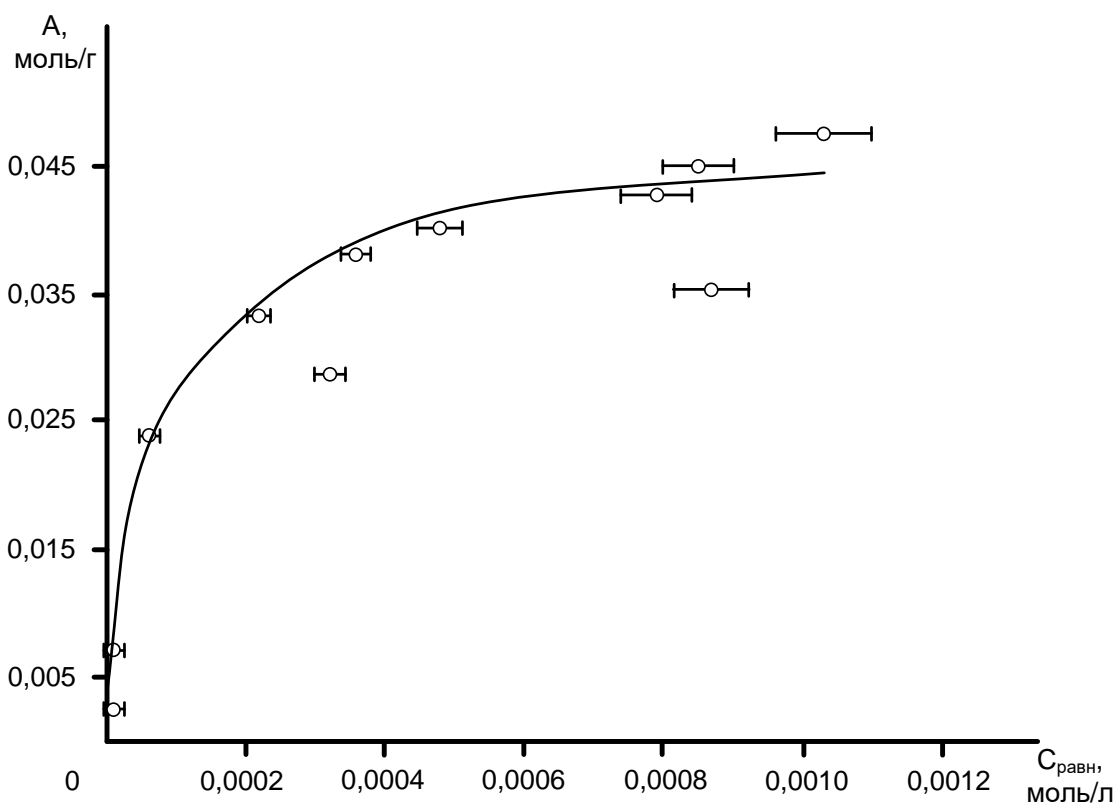


Рисунок 2.15 – Изотерма сорбции америция на оксалате кальция

Каждый адсорбент характеризуется своей изотермой, являющейся основной характеристикой адсорбционной способности носителя, и по её форме можно судить о механизме процесса концентрирования.

В литературе для большого ряда твердых сорбентов описаны десятки типов изотерм сорбции. Изотерму, представленную на рисунке 2.15, можно отнести по классификации БДДТ (Брунауэр, Деминг, Деминг, Теллер) или Брунауэра к первому типу [119], описывающему мономолекулярную адсорбцию с образованием монослоя адсорбата на поверхности адсорбента – оксиде кальция. В этом случае сорбированные молекулы или ионы микрокомпонента располагаются в монослой на поверхности макрокомпонента. При заполнении его поверхности сорбент достигает состояния насыщения, чему соответствует плато на графике изотермы. Сорбционное равновесие формируется под влиянием взаимосвязанных равновесных состояний в жидкой фазе и сорбенте. Наибольшую практическую ценность представляют физико-химические методы анализа, которые:

- позволяют количественно описать равновесные состояния даже при наличии различных химических форм компонентов;
- дают информацию о превращениях веществ в ходе процесса;
- определяют возможные способы управления технологическими параметрами.

С помощью этих методов удается установить ключевые характеристики сорбции – емкость и селективность, а также прогнозировать смещение равновесия и оценивать эффективность процессов в заданных условиях [120].

В аналитической практике ионообменные равновесия преимущественно описывают с использованием закона действующих масс. Данный метод предполагает рассмотрение гетерогенного ионообменного процесса как обратимого химического взаимодействия. Поэтому, для количественного описания равновесия сорбции в интервале концентраций, отвечающих образованию монослоя, были использованы модели Ленгмюра и Фрейндлиха [121].

Модель адсорбции Ленгмюра базируется на трех фундаментальных положениях:

- адсорбция рассматривается как химическое взаимодействие между молекулами адсорбата и активными центрами поверхности (каждый центр связывает только одну молекулу, формируется мономолекулярный слой, процесс прекращается при полном заполнении поверхности);
- все адсорбционные центры имеют одинаковую энергию связывания, равномерно распределены по поверхности, образуют эквипотенциальное поле;
- адсорбированные молекулы не оказывают взаимного влияния, сохраняют независимое положение, не образуют межмолекулярных связей.

Эта модель объясняет наблюдаемое насыщение адсорбционной способности при увеличении концентрации вещества в системе.

При обработке экспериментальных данных уравнение Ленгмюра обычно представляют как:

$$A = (A_{\infty} K C_{\text{равн}}) / (1 + K C_{\text{равн}}), \quad (2.34)$$

где A – величина адсорбции, моль/г;

A_{∞} – максимальная адсорбционная емкость (емкость монослоя), моль/г;

$C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация в растворе, моль/дм³;

K – константа адсорбционного равновесия, отражающая энергию взаимодействия адсорбат-адсорбент, дм³/моль.

Энергетику взаимодействия адсорбент-адсорбат характеризует безразмерный параметр R_L , рассчитываемый через константу равновесия K из уравнения Ленгмюра:

$$R_L = 1 / (1 + K C_0), \quad (2.35),$$

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

Значение коэффициента R_L позволяет классифицировать условия протекания адсорбционного процесса:

- $R_L > 1$ – неблагоприятные условия для сорбции;
- $R_L = 1$ – линейный характер адсорбции;
- $0 < R_L < 1$ – благоприятные условия для сорбционного процесса;
- $R_L = 0$ – необратимая сорбция [121].

Для определения параметров сорбции A_{∞} и K уравнение (2.34) преобразуем в линейную форму [122-125]:

$$C_{\text{равн}}/A = C_{\text{равн}}(1/A_{\infty}) + 1/A_{\infty} K. \quad (2.36)$$

Результаты обработки изотермы сорбции америция оксалатом кальция по модели Ленгмюра представлены в таблице в таблице 2.22 и на рисунке 2.16.

Аппроксимация экспериментальных данных методом наименьших квадратов в координатах $C_{\text{равн}}/A$ от $C_{\text{равн}}$ демонстрирует линейную зависимость (рисунок 2.16). Полученное уравнение регрессии характеризуется высоким коэффициентом детерминации ($R^2 = 0,9520$), что подтверждает адекватность модели:

$$y = 21,059x + 0,0022. \quad (2.37)$$

Это свидетельствует о том, что используемая модель уравнения Ленгмюра адекватно описывает процесс сорбции и позволяет достаточно надежно определить величины A_{∞} и K .

Таблица 2.22 – Параметры адсорбции, рассчитанные по модели Ленгмюра

№ п/п	Концентрация америция в растворе, моль/дм ³		Количество америция на осадке оксалата кальция – А, моль/г	C _{равн} /A	R _L
	Исходная	Равновесная (C _{равн})			
1	0,003465	8,29876·10 ⁻⁶	0,0024	0,0035	0,0297
2	0,010394	8,71369·10 ⁻⁶	0,0072	0,0012	0,0101
3	0,034647	6,22407·10 ⁻⁵	0,0240	0,0026	0,0031
4	0,048506	0,000219917	0,0335	0,0066	0,0022
5	0,041577	0,000323651	0,0286	0,0113	0,0025
6	0,055436	0,000356846	0,0382	0,0093	0,0019
7	0,0589	0,000477178	0,0406	0,0118	0,0018
8	0,062365	0,000792531	0,0428	0,0185	0,0017
9	0,06583	0,000850622	0,0451	0,0189	0,0016
10	0,051971	0,000871369	0,0355	0,0246	0,0020
11	0,069295	0,001029046	0,0474	0,0217	0,0015
Примечание – K= 9436,09 л/моль; A _∞ = 0,0475 моль/г.					

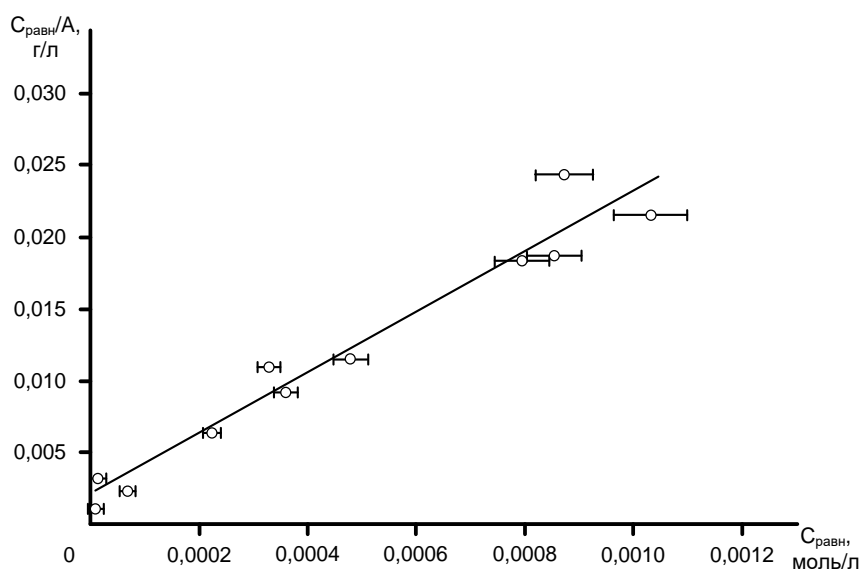


Рисунок 2.16 – Изотерма сорбции америция оксалатом кальция (обработка данных по модели Ленгмюра)

Из данным, представленных в таблице 2.22 следует, что соосаждение америция на осадке оксалата кальция протекает по адсорбционному механизму, поскольку величина R_L больше нуля, но меньше единицы.

Поскольку, модель Ленгмюра справедлива для мономолекулярной адсорбции, протекающей на адсорбенте с энергетически эквивалентными адсорбционными центрами. Однако реальные сорбционные системы обычно характеризуются: гетерогенностью поверхности, различной энергией активных центров, взаимодействием адсорбированных частиц. В связи с этим для описания сорбции на неоднородных поверхностях чаще применяют

уравнение Фрейндлиха, которое лучше согласуется с экспериментальными данными для таких систем.

Модель Фрейндлиха. Предполагает неоднородность адсорбционных центров по энергии связывания. В соответствии с этой концепцией, первоначально занимают наиболее энергетически выгодные центры, что отражает энергетическую гетерогенность поверхности.

Для математического описания таких систем используют степенное уравнение вида [122-125]:

$$A = K C^{1/n}, \quad (2.38)$$

где A – величина адсорбции, моль/г;

n – константа изотермы Фрейндлиха, показывающая интенсивность сорбции и распределение активных центров;

K – константа характеризующая сорбционную емкость;

$C_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация в растворе, моль/дм³.

Логарифмирование уравнения Фрейндлиха дает линейную зависимость:

$$\lg A = \lg K + (1/n) \lg C_{\text{равн}}. \quad (2.39)$$

Значение параметра n определяет характер сорбционного процесса:

- $n < 1$ – свидетельствует об увеличении энергии связи с ростом заполнения поверхности;
- $n > 1$ – указывает на уменьшение энергии взаимодействия адсорбент-адсорбат;
- $n = 1$ – соответствует случаю однородной поверхности с эквивалентными центрами [120].

Представление экспериментальных данных (таблица 2.23) по уравнению (2.39), в координатах $\lg A - \lg C_{\text{равн}}$, позволяет графически определить значения K и n (рисунок 2.17) [124, 125].

Последующая обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов показала, что изотерма сорбции описывается уравнением прямой с коэффициентом корреляции ($R = 0,8520$):

$$y = 0,4871x + 0,4234. \quad (2.40)$$

Результаты обработки изотермы сорбции америция оксалатом кальция по модели Фрейндлиха представлены в таблице 2.23 и на рисунке 2.17.

Сравнения значений коэффициентов корреляции полученных при линеаризации изотермы мономолекулярной сорбции америция на осадке оксалате кальция по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха (таблицы 2.22 и 2.23) показывают, что сорбция с большей вероятностью описывается уравнением Ленгмюра.

Таблица 2.23 – Параметры адсорбции, рассчитанные по модели Фрейндлиха

№ п/п	Концентрация америция в растворе, моль/дм ³		Количество америция на осадке оксалата кальция – А, моль/г	ln A	ln C _{равн}
	Исходная	Равновесная (C _{равн})			
1	0,003465	8,29876·10 ⁻⁶	0,0024	-6,0322	0,0297
2	0,010394	8,71369·10 ⁻⁶	0,0072	-4,9320	0,0101
3	0,034647	6,22407·10 ⁻⁵	0,0240	-3,7290	0,0031
4	0,048506	0,000219917	0,0335	-3,3953	0,0022
5	0,041577	0,000323651	0,0286	-3,5527	0,0025
6	0,055436	0,000356846	0,0382	-3,2636	0,0020
7	0,0589	0,000477178	0,0406	-3,2047	0,0018
8	0,062365	0,000792531	0,0428	-3,1522	0,0017
9	0,06583	0,000850622	0,0451	-3,0983	0,0016
10	0,051971	0,000871369	0,0355	-3,3386	0,0020
11	0,069295	0,001029046	0,0474	-3,0490	0,0015

Примечание – К=1,527; n=2,053 моль/г.

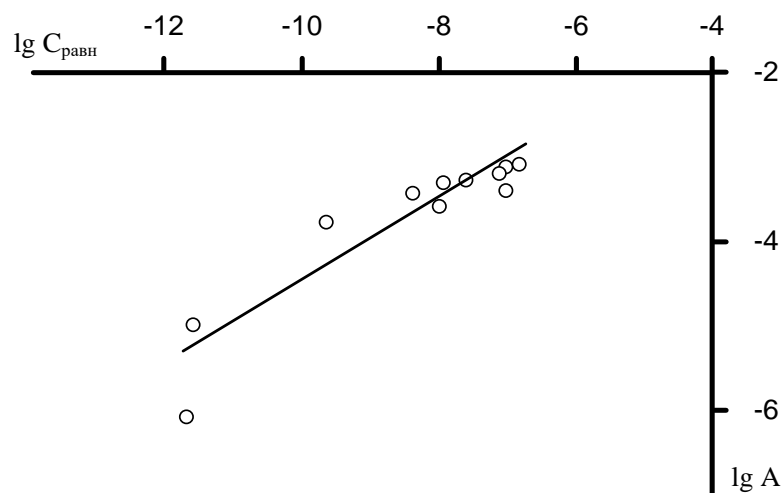


Рисунок 2.17– Обработка изотермы сорбции америция оксалатом кальция по модели Фрейндлиха

Таким образом, в ходе проведенных исследований показано, что соосаждение америция из кислых нитратных растворов на осадке оксалате кальция протекает по адсорбционному механизму и описывается моделью Ленгмюра, что соответствует образованию мономолекулярного сорбционного 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 соосаждения. Поскольку при сокристаллизации радиоэлемент должен распределиться равномерно по всему объему осадка, установление равновесия при перемешивании осадка с

раствором, содержащим радиоэлемент, требует значительного времени (от 2 до 3 недель при комнатной температуре). Соответственно, количество радиоэлемента, перешедшее в твердую фазу, при добавлении его к готовой суспензии значительно меньше, чем при осаждении носителя в присутствии радиоэлемента. При адсорбции равновесие устанавливается быстро (от 15 до 20 минут), и поэтому величина сорбции будет мало зависеть от момента ввода в раствор радиоэлемента [24, 110, 126].

Для оценки доли в соосаждении адсорбции и сокристаллизации в изучаемой системе по известной методике [24] проводилось определение доли америция, соосажденного из азотнокислого раствора на оксалате кальция за определенный промежуток времени. Результаты полученных исследований приведены в таблице 2.24.

Таблица 2.24 – Количество америция, соосажденного на носителе – оксалате кальция.

№ п/п	Продолжительность соосаждения, мин.	Доля америция, соосажденного на оксалате кальция, α , % мас., в опыте					Условие
		1	2	3	4	Среднее значение	
1	5	38,2	27,6	43,3	48,2	39,3	На сформированном осадке
2	10	50,2	60,3	66,3	54,1	57,7	
3	30	77,2	87,4	72,5	79,4	79,1	
4	60	93,1	82,1	90,4	85,6	87,8	
5	120	96,9	98,4	99,5	93,9	97,1	
6	180	95,2	98,7	99,3	98,8	98,0	
7	5	51,3	54,6	28,8	53,7	47,1	На формирующемся осадке
8	10	72,8	57,8	65,2	70,2	66,5	
9	30	80,2	77,2	86,4	85,8	82,4	
10	60	96,6	97,5	86,4	90,3	92,7	
11	120	98,8	96,7	99,1	97,5	98,0	
12	180	99,6	98,8	98,8	98,3	98,8	

Степень очистки раствора от америция при соосаждения его на твердом носителе – оксалате кальция рассчитывалась по уравнению:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \cdot 100, \quad (2.41)$$

где α – доля америция соосаждающегося на носителе оксалате кальция;

C_0 и C_1 – концентрация америция в исходном и конечном растворах, моль/дм³.

Как следует из результатов этой таблицы, 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.

Из результатов, представленных в таблице 2.24, следует, что равновесие в исследуемой системе устанавливается быстро. Уже при изменении продолжительности процесса от 30 до

180 мин доля америция, соосажденного на оксалате кальция, достигает значения от 85,0 до 99,0% мас. соответственно. При этом количество америция, соосаждающегося с оксалатом кальция, мало зависело от момента ввода радиоэлемента. Этот факт также указывает на заметную роль адсорбции в механизме соосаждения.

В литературе часто для **адсорбционного соосаждения** используют уравнение [127]:

$$C_2 = \alpha C_1^{1/n}, \quad (2.42)$$

где C_2 – количество соосажденного микрокомпонента;
 C_1 – количество микрокомпонента, оставшееся в растворе;
 α и n – постоянные величины.

Такая изотерма на графике в координатах $C_2 - C_1$ представляет характерную кривую линию (рисунок 2.18).

В случае **изоморфного соосаждения** изотерма может быть описана уравнением [24]:

$$\frac{x}{a-x} = D \frac{y}{b-y}, \quad (2.43)$$

где $x = C_2$ – количество микрокомпонента в осадке;
 a – исходная концентрация микрокомпонента;
 y – количество осажденного макрокомпонента;
 b – исходная концентрация макрокомпонента;
 D – коэффициент распределения;
 $(a-x) = C_1$ – концентрация микрокомпонента в растворе после осаждения.

При постоянном количестве макрокомпонента и постоянных условиях осаждения правая часть уравнения (2.43) остается постоянной. Значит, и левая часть этого уравнения должна быть тоже постоянной. Поэтому отношение соосажденного количества микрокомпонента к оставшемуся количеству его в растворе не изменяется при изменении начальных количеств микрокомпонента. Отсюда следует, что изотерма изоморфного соосаждения представляет собой в координатах $C_2 - C_1$ прямую линию, проходящую под углом 45° через начало координат.

Для подтверждения механизма соосаждения (адсорбционное или изоморфное соосаждение) необходимо провести процесс соосаждения при переменных количествах микрокомпонента и постоянных количествах макрокомпонента. Построив изотерму соосаждения, обработав полученные результаты графически и представив полученные зависимости в логарифмических координатах $\lg C_2 - \lg C_1$, можно найти угол наклона полученной прямой. В случае если преобладает процесс изоморфного соосаждения, угол наклона прямой должен быть близок к 45° , а в случае адсорбционного – менее 45° [127]. Таким образом, по

характеру получаемой изотермы также можно отличать изоморфное соосаждение от адсорбционного.

В рассматриваемых далее опытах соосаждение проводилось в течение 30 минут. Эта величина была выбрана с таким расчетом, чтобы полностью завершилась быстрая стадия процесса и основная масса америция соосадилась на носителе. Такой методологический подход подтверждается данными, представленными в источнике [109].

Результаты исследований соосаждения америция на оксалате кальция в виде изотермы соосаждения в координатах $C_2 - C_1$ графически представлены на рисунке 2.18. Последующая обработка экспериментальных данных методом наименьших квадратов показала, что она описывается уравнением (2.44) с коэффициентом достоверности аппроксимации ($R^2 = 0,9167$):

$$y = 13,955x^3 - 89,67x^2 + 201,83x . \quad (2.44)$$

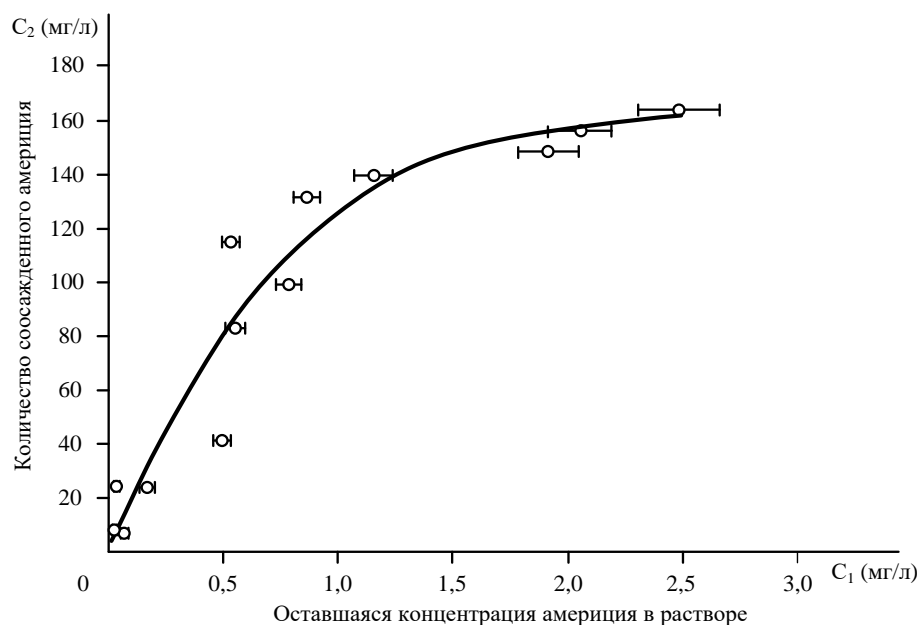


Рисунок 2.18 – Изотерма соосаждения америция на оксалате кальция в координатах $C_1 - C_2$

Из рисунка 2.18 следует, что полученная изотерма представляет кривую линию, характерную для процесса адсорбционного осаждения. Последующая обработка экспериментальных данных по методике, представленной в источнике [127], показала, что графически эта зависимость в логарифмических координатах $\lg C_2 - \lg C_1$ (рисунок 2.19) описывается уравнением прямой линии (2.45) с углом наклона 26° при величине достоверности аппроксимации $R^2 = 0,8803$:

$$y = 0,6375x + 2,0519 . \quad (2.45)$$

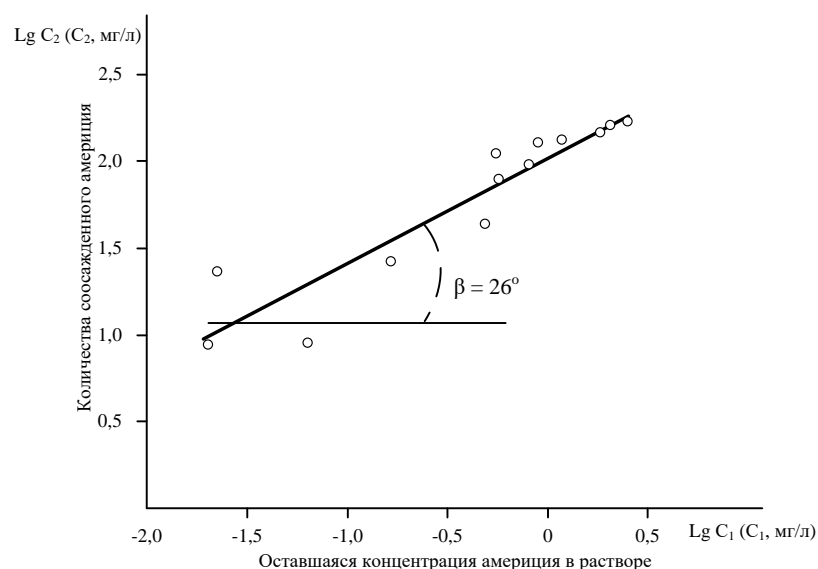


Рисунок 2.19 – Изотерма соосаждения америция на оксалате кальция в логарифмических координатах $\lg C_1$ – $\lg C_2$.

Полученные результаты также указывают на механизм адсорбционного соосаждения америция на осадке оксалата кальция, т.к. угол наклона прямой, равный 26° , меньше 45° .

Достаточно полное представление об особенностях поведения микрокомпонента в каждой определенной системе может дать сравнение друг с другом по методике [109] следующих величин: коэффициента распределения – $D_{\text{пов}}$, характеризующего адсорбцию микрокомпонента на поверхности кристаллов макрокомпонента и коэффициента сокристаллизации – λ , характеризующего захват микрокомпонента из пересыщенного раствора растущими кристаллами макрокомпонента [128, 129]. Точное определение указанных коэффициентов нередко сопряжено с экспериментальными трудностями. Определение $D_{\text{пов}}$ может затрудняться перекристаллизацией твердой фазы и различным осаждением микрокомпонента на разных гранях кристаллов. Определение λ – зависимостью соосаждения от пересыщения и т. д. Но и в таких сложных случаях могут быть полезны приближенные оценки, позволяющие установить какие процессы, в основном, определяют механизм соосаждения микрокомпонента. Эти величины можно определить по известным формулам [24, 26, 130].

Результаты математической обработки экспериментальных данных изотермы соосаждения представлены в таблице 2.25.

Из результатов, представленных в таблице 2.25, следует, что в течение всего периода соосаждения коэффициент $D_{\text{пов}}$, характеризующий адсорбцию значительно превышает по величине коэффициент λ , характеризующий захват америция растущими кристаллами оксалата кальция. Полученные результаты еще раз указывают на преобладающую роль адсорбции в механизме соосаждения в данных условиях.

Таблица 2.25 – Результаты расчета коэффициентов $D_{пов}$ и λ

№ п/п	Продолжительность соосаждения, мин	Масса америция, соосажденного на оксалате кальция, % мас.	$D_{пов}$	λ
1	5	47,7	20,9	2,9
2	10	66,3	17,2	1,7
3	20	74,4	12,9	3,2
4	30	83,8	21,2	1,5
5	60	91,3	26,2	5,7
6	90	95,9	43,7	7,4
7	120	99,1	31,1	3,3
8	180	99,3	29,3	4,8
9	240	89,9	38,2	9,6
10	360	99,3	70,8	11,4

Таким образом, в ходе проведенных исследований и обработки полученных результатов расчетными и графическими методами установлено, что соосаждение из нитратных растворов америция с оксалатом кальция в большей степени обусловлено **адсорбцией микрокомпонента – америция на поверхности имеющегося или вновь образующегося осадка макрокомпонента – оксалата кальция.**

Это подтверждается тем, что:

- во-первых, адсорбция америция на оксалате кальция из кислых нитратных растворов описывается моделью Ленгмюра, что соответствует образованию мономолекулярного сорбционного слоя в данных условиях;

- во-вторых, равновесие в системе при адсорбции достигается достаточно быстро в отличие от сокристаллизации, при которой установление равновесия требует значительного времени. Величина сорбции мало зависит от момента ввода в раствор радиоэлемента;

- в-третьих, изотерма адсорбционного соосаждения выражается характерной криволинейной зависимостью, которая в логарифмических координатах является прямой линией с углом наклона 26° , что менее 45° , характеризующего изоморфное соосаждение;

- в-четвертых, в течение всего периода соосаждения коэффициент $D_{пов}$, характеризующий адсорбцию, значительно превышает по величине коэффициент λ , характеризующий захват америция растущими кристаллами оксалата кальция из раствора того же состава.

На основании вышесказанного следует, что система $Am_2(C_2O_4)_3 - CaC_2O_4$ дополняет группу систем, для которых в процессе их соосаждения характерна преобладающая роль адсорбции микрокомпонента ($Am_2(C_2O_4)_3$) на носителе – макрокомпоненте (CaC_2O_4).

2.3 Концентрирование америция на оксалате кальция

Исследование по концентрированию америция из реального раствора, состав которого приведен в таблице 2.26, осуществляли по методике, описанной выше (п. 2.2.2.1), с небольшим изменением. На стадии отделения осадка от раствора использовали не фильтрацию, а декантацию (для ускорения процесса разделение образовавшегося осадка от жидкости). Далее на полученный оксалатный осадок приливали свежую порцию раствора того же объёма и состава (таблица 2.26), тщательно перемешивали и отбирали пробу для определения кислотности, концентрации кальция и ионов оксалата в растворе [86, 91]. По результатам анализа производили корректировку состава раствора по реагентам и затем проводили повторное соосаждение из раствора увеличенного количества америция на оксалате кальция (концентрация америция в исходном растворе на первой стадии многостадийного соосаждения определялась расчетным методом, исходя из результата анализа состава раствора (таблица 2.26)).

Растворы от первой стадии обработки служили исходным раствором на второй стадии. На второй стадии после их очистки они направлялись на стадию подготовки к захоронению.

Таблица 2.26 – Состав исследуемого реального раствора, содержащего америций

№ п/п	Компонент	Концентрация, г/дм ³
1	Алюминий	$62,0 \cdot 10^{-3}$
2	Америций	$49,4 \cdot 10^{-3}$
3	Железо	$25,2 \cdot 10^{-2}$
4	Магний	2,8
5	Никель	$87,0 \cdot 10^{-3}$
6	Кальций	$18,0 \cdot 10^{-2}$
7	Хром	$78,0 \cdot 10^{-3}$
8	Азотная кислота	229,4
9	Прочие примеси в сумме	Не более 0,5

В таблице 2.26 приведен состав исследуемого раствора по основным компонентам. Концентрации компонентов, не входящих в приведенный состав (марганец, кобальт, медь, свинец, титан и т.д.), не превышали $50,0 \text{ мг/дм}^3$ [79-81].

Предельно допустимые уровни ионизирующего излучения определяются нормами радиационной безопасности НРБ-99/2009 и основными санитарными правилами обеспечения радиационной безопасности ОСПОРБ-99/2010. Поэтому, с целью не превышения установленного основного предела дозы для персонала, с учётом применяемой защиты на лабораторной установке, допускалось концентрирование америция до $400,0 \text{ мг/дм}^3$.

Результаты исследований многостадийного соосаждения америция на оксалате кальция

представлены в таблице 2.27.

Таблица 2.27 – Результаты исследований многостадийного соосаждения америция на оксалате кальция

№ п/п	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, %
1	49,4	0,3	99,3	0,3	0,02	99,0
2	98,5	0,4	99,6	0,7	0,02	99,2
3	147,9	0,6	99,6	1,3	0,03	99,3
4	196,7	0,8	99,6	2,1	0,03	99,1
5	245,3	0,8	99,7	2,9	0,04	99,2
6	293,9	1,1	99,6	4,0	0,03	99,2
7	342,2	1,0	99,7	5,0	0,04	99,3
8	390,6	1,2	99,7	6,2	0,04	99,3

Таким образом, в ходе проведенных исследований было установлено, что возможно проводить многостадийное соосаждения америция на оксалате кальция и проводить доочистку маточных растворов на последующей стадии.

Результаты концентрирования америция и очистки его от примесей на оксалате кальция приведены в таблице 2.28.

Таблица 2.28 – Результаты исследований по концентрированию америция на оксалате кальция

№ п/п	Компонент	Концентрация, г/дм ³		Коэффициент концентрирования
		Исходная в растворе	После концентрирования (последняя стадия после растворения осадка)	
1	Алюминий	$62,0 \cdot 10^{-3}$	$11,0 \cdot 10^{-2}$	1,77
2	Америций	$49,4 \cdot 10^{-3}$	$38,4 \cdot 10^{-2}$	7,77
3	Железо	$25,2 \cdot 10^{-2}$	$34,0 \cdot 10^{-2}$	1,35
4	Магний	2,8	4,1	1,46
5	Никель	$87,0 \cdot 10^{-3}$	$90,0 \cdot 10^{-3}$	1,03
6	Хром	$78,0 \cdot 10^{-3}$	-	-
7	Прочие примеси в сумме	Не более 0,5	Не более 0,7	1,40

За 8 стадий соосаждения концентрация америция в растворе увеличилась в 7,77 раза (с $49,4 \text{ мг/дм}^3$ до $384,0 \text{ мг/дм}^3$), что следует из результатов анализа состава раствора на последней стадии растворения осадка в свежей порции раствора (таблица 2.28), и что согласуется с расчетными результатами – $390,6 \text{ мг/дм}^3$ (таблица 2.27) при этом концентрирование

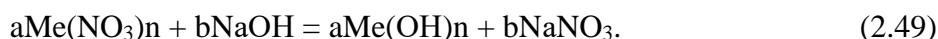
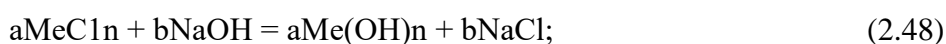
сопутствующих примесей в растворе не превысило значения 1,80. Это указывает на то, что, используя метод многостадийного соосаждения америция на оксалате кальция, можно проводить первоначальную очистку америция от балластных примесей.

Таким образом, многократное использования оксалата кальция при извлечении и концентрировании америция из раствора, является важным экономическим показателем совершенствования осадительного процесса, позволят весьма существенно уменьшить расход реагентов, по сравнению с одностадийным процессом очистки растворов от америция и извлечь ценный компонент – америций (*с минимальным захватом примесей*).

2.4 Исследования по очистке гидроксидных осадков

2.4.1 Характеристика исходного сырья

Значительная часть удельной α -активности гидроксидных осадков (ГО), главным образом, определяется присутствием америция. Их получение связано с тем, что в процессе переработки радиоактивных элементов образуются кислые растворы, которые в дальнейшем направляются на очистку от активности (в том числе и от америция). Процесс кондиционирования ГО предусматривал нейтрализацию растворов концентрированным гидроксидом щелочного металла с целью снижения остаточной активности. В результате этой операции происходило образование ГО сложного состава. Исходя из значений pH осаждения из кислых растворов гидроксидов [19] следует, что большинство ионов элементов, входящих в состав растворов (таблица 2.1), в процессе нейтрализации способны образовывать гидроксидные осадки, которые в последствии захватывают радионуклиды. Образование гидроксидных осадков при постоянном перемешивании протекает по известным реакциям:



После отстаивания осветленный раствор декантировали и фильтровали. Образовавшиеся гидроксидные осадки собирали и передавали на хранение для дальнейших операций [78].

Таблица 2.29 – Химический состав ГО

№ п/п	Am, г/кг	Al, г/кг	Ba, г/кг	Cr, г/кг	Fe, г/кг	Mg, г/кг	Ni, г/кг	Si, г/кг	Ta, г/кг	V, г/кг	Осталь- ные эле- менты г/кг	Влаж- ность, % мас.
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

Проведенные исследования проб ГО, показали, что ГО имеют высокосолевым состав (таблица 2.29), а сформировавшийся в них осадок является многофазным. Примеси, входящие в состав образующихся ГО, могут существовать в виде компактной собственной фазы, если

концентрационные параметры допускают ее образование, или соосаждаться совместно с образующимися макросоединениями в определенных интервалах кислотности. В отличие от фазового и химического состава, рассмотренных в п.п. 2.1, 2.2 растворов, в которых основной макропримесью были ионы натрия (до 140 г/дм³), ГО содержат влагу до 75,1% мас. и дополнительно – макропримеси магния, алюминия и железа в виде их гидроксидов в количестве до 137,1, 37,9 и 24,8 г/кг соответственно. Для подготовки ГО к выделению америция необходимо было провести исследования по их растворению с получением гомогенного азотнокислого раствора с максимальной концентрацией америция и кислотностью не более 2,0 моль/дм³, а также изучить возможность его переработки с очисткой америция от примесей по технологии, предложенной в п.п. 2.1, 2.2.

2.4.2 Исследования процесса растворения гидроксидных осадков

При проведении исследований по растворению и вскрытию ГО в азотной кислоте следует учитывать факт наличия в них до 75,1% влаги, что несомненно сказывается на кислотности получающихся растворов. Для её удаления использовали термический метод, позволяющий удалять как сорбционную так и кристаллогидратную влагу с получением сухой пробы.

Для исследований использовали азотную кислоту марки «х.ч.» с концентрацией 4,0 моль/дм³. В каждом эксперименте проводили 3 параллельных опыта. Пробы от ГО взвешивались на аналитических весах марки LN 2202 SE с погрешностью $\pm 40,0$ мг. Высушивание образцов проб ГО до постоянной массы проводили в муфельной печи типа СНОЛ в течение 3 часов при 300 °С и 700 °С. После удаления влаги сухие образцы проб взвешивали и растворяли в 50,0 мл 4-х молярной азотной кислоте. Полученные растворы тщательно перемешивали каждые 30 минут на протяжении 6 часов, а затем полученную систему в течении 72 часов выдерживали при комнатной температуре до состояния равновесия [131]. Результаты исследований представлены в таблице 2.30.

Из представленных результатов таблицы 2.30 видно, что после сушки и прокаливания при температуре 300°С образцы навесок (№ 4-6, таблица 2.30) потеряли в среднем 58,1% от исходной массы, а после сушки и прокаливания при температуре 700°С потеря исходной массы для образцов навесок (№ 7-9, таблица 2.30) составляла уже 64,9%. Если принять, что при температуре 700°С удаляется 100% содержащейся изначально в ГО влаги, то при температуре 300°С – удаляется в среднем 89,5% влаги. Отсюда следует, что основная её часть является адсорбционной и удаляется из ГО уже при температуре 300°С. Поэтому достаточным условием удаления основной части влаги из ГО является её сушка и прокаливание при температуре не

выше 300°C.

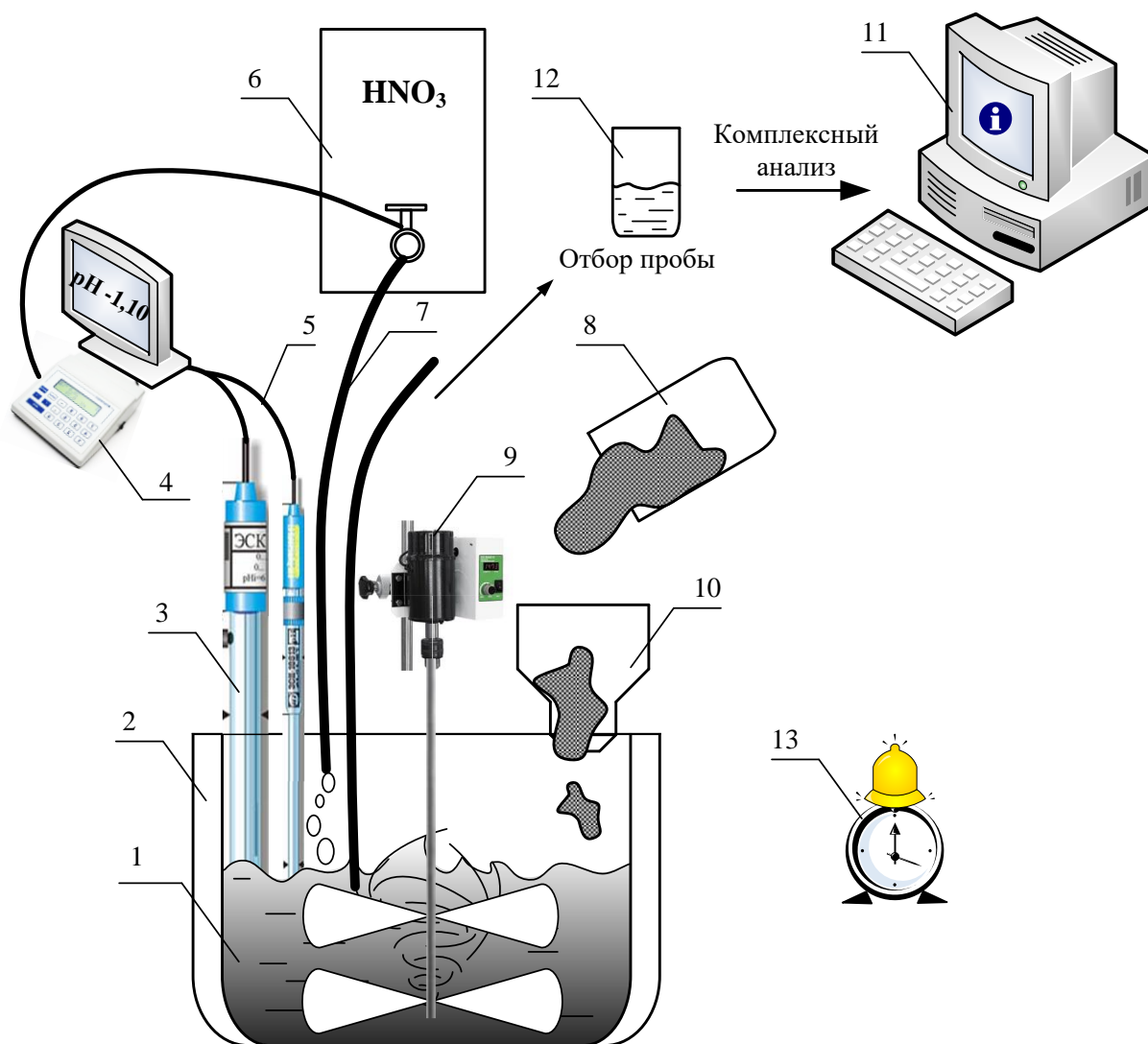
Таблица 2.30 – Изменение массы образцов ГО под воздействием термообработки.

№ п/п	Начальная масса, г	Конечная масса, г	Разница мас., %	Примечание
1	7,03	7,03	-	Без прокаливания
2	6,98	6,98	-	
3	7,07	7,07	-	
4	10,95	4,59	58,1	Прокаливание при 300°C
5	10,87	4,62	57,5	
6	11,01	4,55	58,7	
7	9,81	3,50	64,3	Прокаливание при 700°C
8	9,75	3,42	64,9	
9	9,77	3,38	65,4	

Растворение проб ГО осуществляли на лабораторной установке, представленной на рисунке 2.20.

Установлено, что растворение первой серии образцов проб ГО, не подвергавшейся термической обработке (№ 1-3, таблица 2.30), проходило значительно интенсивнее и быстрее растворения двух других серий образцов, которые подвергались термической обработке при 300°C и 700°C (№ 4-9, таблица 2.30). При растворении первой серии образцов ГО (№ 1-3, таблица 2.30) осадка в растворе визуально не наблюдалось. Остальные образцы ГО (№ 4-9, таблица 2.30) растворялись менее интенсивно и длительнее, чем в экспериментах с образцами без термической обработки (№ 1-3, таблица 2.30). После растворения образцов (№ 4-9, таблица 2.30) в растворе визуально наблюдалось присутствие нерастворённого остатка. После растворения пробы ГО раствор отфильтровывали через фильтровальную бумагу «белая лента» и определяли степень вскрытия ГО. Результаты исследований от растворения всех образцов проб ГО представлены в таблице 2.31.

Из данных, представленных в таблице 2.31 следует, что максимальная степень вскрытия ГО от 97,8 до 99,2% наблюдается при растворении проб, не подвергавшихся термической обработке (№ 1-3, таблица 2.31). Однако следует учитывать, что при этом происходит увеличение объёма раствора по сравнению с исходным в среднем на 9,1%. При вскрытии проб, прошедших термическую обработку (№ 4-9), объём раствора также увеличивается, но незначительно, не более чем на 0,7% от исходного. Однако степень вскрытия образцов проб ГО после термической обработки резко уменьшается и составляет всего от 62,0 до 79,2%.



1 – реактор; 2 – реагирующая смесь; 3 – измерительный электрод; 4 – рН метр; 5 – вспомогательный электрод; 6 – емкость с реагентом; 7 – соединительное устройство; 8 – контейнер с ГО; 9 – мешалка; 10 – бункер для приёма ГО; 11 – компьютер; 12 – проба для анализа; 13 – таймер

Рисунок 2.20 – Схема лабораторной установки растворения ГО

Таблица 2.31 – Степень вскрытия образцов проб ГО в зависимости от температуры термической обработки.

№ п/п	Начальная масса, г	Масса после растворения, г	Степень вскрытия, %	Увеличение объема раствора после вскрытия, %	Примечание
1	7,03	0,13	98,1	8,7	Без прокаливания
2	6,98	0,15	97,8	9,1	
3	7,07	0,06	99,2	9,5	
4	4,59	1,27	72,3	0,7	Прокаливание при 300°C
5	4,62	0,96	79,2	0,3	
6	4,55	1,20	73,6	0,7	
7	3,50	1,25	64,3	0,8	Прокаливание при 700°C
8	3,42	1,30	62,0	0,9	
9	3,38	1,13	66,6	0,8	

От полученных растворов после вскрытия проб ГО (№ 1-3) отбирали пробы для определения концентрации америция (анализ проб выполняли с разбавлением и без для проверки сходимости результатов). Результаты исследований представлены в таблице 2.32.

Таблица 2.32 – Результаты анализа проб после вскрытия ГО.

№ п/п	№ пробы из таблицы 2.3	Концентрация америция		Активность ГО, Бк/кг	Примечание
		В растворе, мг/дм ³	В исходных пробах ГО, г/кг		
1	1	105,6	0,751	$2,78 \cdot 10^{10}$	Пробы с разбавлением
2	2	151,2	0,690	$2,55 \cdot 10^{10}$	
3	3	110,4	0,566	$2,09 \cdot 10^{10}$	
4	1	144,5	0,668	$2,47 \cdot 10^{10}$	Пробы без разбавления
5	2	96,7	1,063	$3,93 \cdot 10^{10}$	
6	3	110,3	0,534	$1,98 \cdot 10^{10}$	
Среднее значение		119,7	0,715	$2,63 \cdot 10^{10}$	Концентрация в ГО определена расчетным методом

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что:

- степень вскрытия ГО зависит от предварительных условий их обработки. Так при растворении ГО, не прошедших термическую обработку, в азотной кислоте с концентрацией 4,0 моль/дм³ вскрытие достигает от 97,8 до 99,2%, в то время как степень вскрытия термически обработанных проб ГО достигает только от 62,0 до 79,2% в зависимости от температуры обработки ГО (300, 700°C). При этом объём раствора от вскрытия не прокаленных ГО увеличивается в среднем на 9,1%, в отличии от прошедших термическую обработку, объём растворов которых практически не изменяется;

- содержание влаги в пробах образцов исследуемого ГО в среднем составило 64,9%. Это не противоречит результатам, полученным ранее от 35,7 до 75,1% [131];

- в процессе вскрытия ГО образуются:

- **жидкие** с активностью от $1,0 \cdot 10^{11}$ до $4,0 \cdot 10^{11}$ Бк/дм³, переработка которых, при соответствующей доработке, может осуществляться по способу, разработанному для растворов, содержащих америций методом соосаждения на оксиде кальция (п.п. 2.1, 2.2);

- **твёрдые** с активностью от $3,0 \cdot 10^6$ до $1,0 \cdot 10^7$ Бк/кг, которые в связи с небольшими объемами могут сразу направляться на комплектацию, кондиционирование, утилизацию или захоронение.

Для снижения объемов раствора от вскрытия ГО необходимо было найти соотношение Т:Ж, не приводящее к его увеличению. Для этого растворение образцов в азотной кислоте на «холоду» проводилось при соотношениях Т:Ж – 1:1, 1,5:1, 1,7:1. На растворение отбирались

образцы ГО массой по 0,5 кг и влажностью около 56,8 % мас. Основными компонентами в них являлись, г/кг: железо – 10,1, магний – 77,7 и америций – 2,9. Растворение проводилось при перемешивании в течение 30 минут в растворе с заданной кислотностью. Процесс проходил интенсивно с выделением нитрозных газов, само разогревом за счет тепла реакции и потерей влаги (до 20 % от исходного объема раствора).

После растворения ГО проводилась фильтрация и после чего в нем определялась кислотность и концентрация основных компонентов (америция, магния, железа). Концентрация магния и железа – комплексометрическим методом, а америция – по методике [86] по энергии излучения изотопа америция-241 – $E_{\gamma} = 59,6$ кэВ с применением спектрометра СКС 07П-Г5 [109].

Результаты работы по отработке режимов растворения ГО приведены в таблице 2.33.

Таблица 2.33 – Результаты переработки ГО

ГО, кг	HNO ₃		Кислотность раствора, моль/дм ³	Концентрация элементов после растворения ГО, г/дм ³			Соотношение Т : Ж
	Кислотность моль/дм ³	Объем кислоты, мл		Am	Mg	Fe	
0,5	12,5	350	3,7	3,49	47,5	6,3	1:0,7 (1,5:1)
0,5	12,5	300	2,8	3,56	51,6	6,5	1:0,6 (1,7:1)*
0,5	10,0	500	3,5	2,95	39,6	5,2	1 : 1
0,5	8,0	500	2,0	2,70	38,1	4,9	1 : 1
0,5	6,5	500	0,5	0,47	29,7	1,8	1 : 1**
Примечания							
1* – В опыте не растворилось 0,04 кг ГО.							
2** – В опыте не растворилось 0,16 кг ГО. Более 80 % америция осталось в осадке.							

Анализ таблицы 2.33 показывает, что на растворение ГО оказывает влияние кислотность раствора и содержание в ГО гидроксидов железа. Совместно с гидроксосоединениями железа в н/о частично находится америций. Так, при кислотности азотной кислоты 6,5 моль/дм³ и менее около 30% ГО в ней не растворилось и в этом осадке осталось более 80 % америция. Гидроксид магния практически полностью переходит в раствор.

Следует отметить, что в результате растворения ГО в азотной кислоте при соотношении Т:Ж – 1,5:1 и 1,7:1 получаются растворы с высокой концентрацией америция. Причем полученные растворы сохраняют гомогенность при относительно низкой кислотности – от 0,5 до 2,0 моль/дм³.

В таблице 2.34 показано влияние условий растворения ГО с низким содержанием железа на характеристики получаемых растворов. Основными компонентами в ГО являлись: железо – 0,6 г/кг, магний – 88,3 г/кг и америций – 5,5 г/кг.

По данным таблицы 2.34 растворение ГО с низким содержанием железа в концентрированной HNO₃ проходит с получением гомогенных растворов, пересыщенных по содержанию магния (до 90 г в растворе после растворения ГО). При этом на растворение

1,0 литра ГО расходуется от 0,5 до 0,7 л азотной кислоты ($12,5 \text{ моль/дм}^3$), в зависимости от содержания в них железа и магния.

Таблица 2.34 – Результаты переработки ГО с низким содержанием железа

ГО, кг	Кислотность раствора, моль/дм ³		Содержание, г/дм ³			Количество в растворе, г		
	Начальная	Конечная	Am	Mg	Fe	Am	Mg	Fe
1,0	12,5	2,1	3,45	54,8	0,39	5,52	87,7	0,62
1,0	12,5	1,7	3,64	56,4	0,42	5,64	87,4	0,65
1,0	12,5	1,3	4,02	60,1	0,46	6,01	92,6	0,69

На рисунке 2.21 показана область гомогенного фазового состава системы, полученной при растворении ГО с повышенным содержанием до 24,8 г/кг в них железа.

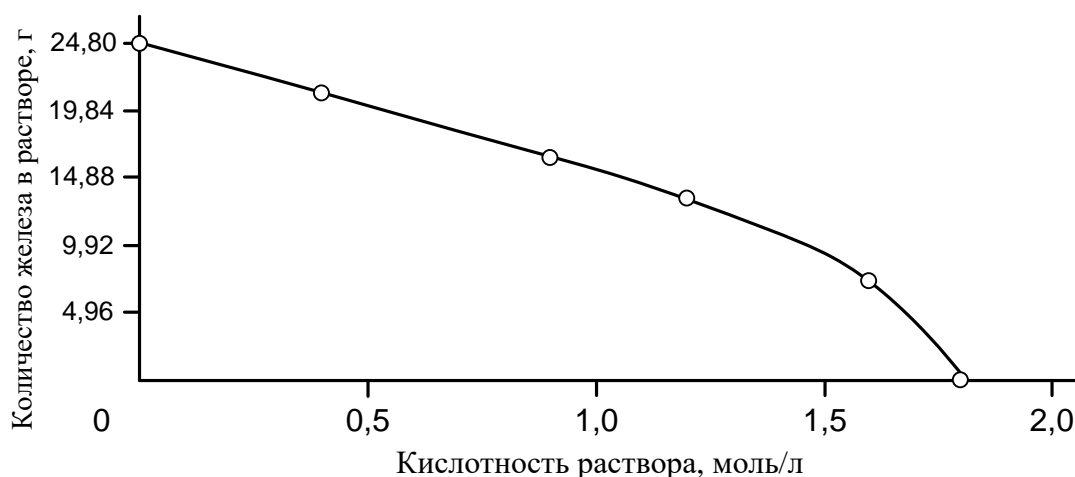


Рисунок 2.21 – Влияние кислотности раствора при растворении ГО на остаточное содержание в них гидроксидов железа

Из рисунка 2.21 следует, что полностью такие ГО будут растворяться в азотной кислоте при её кислотности более $1,7 \text{ моль/дм}^3$. При этом на растворение 1,0 кг ГО будет расходоваться от 0,8 до 1,4 л азотной кислоты ($12,5 \text{ моль/дм}^3$), в зависимости от содержания в них железа и магния.

2.4.3 Выделение америция соосаждением с оксалатом кальция из растворов, полученных от растворения гидроксидных осадков

Влияние концентрации ионов оксалата и кальция на степень извлечения америция из растворов различного состава. Проведенные ранее исследования [1] показали, что в

процессе соосаждения америция на оксалате кальция, максимальная степень выделения из реальных растворов америция достигается при концентрации в растворе ионов кальция и оксалата не менее 5,0 и 10,0 г/дм³, превышающем стехиометрическое по отношению к Ca²⁺, соответственно. Значение кислотности раствора находилось в пределах от 0,2 до 0,1 моль/дм³. Образующиеся в этих условиях кристаллические осадки оксалатов обладают высокой скоростью седиментации и фильтрационного разделения. Обратимость реакции кальция с оксалат-ионом (растворение CaC₂O₄ в азотной кислоте при повышении кислотности до 3,0 моль/дм³) и высокое значение рН осаждения Ca(OH)₂ (12,1 для насыщенного раствора) позволяют в дальнейшем проводить эффективную очистку америция от кальция осадительными методами.

Методика проведения исследований состояла в том, что в раствор, полученный в результате растворения ГО в азотной кислоте, вводили навески кристаллических компонентов соосадителей (щавелевую кислоту – H₂C₂O₄·2H₂O по ГОСТ 22180-76 и нитрат кальция – Ca(NO₃)₂·4H₂O по ГОСТ 4142-77) в расчетных соотношениях. Для исследований были использованы растворы 1 и 2, полученные от растворения ГО с высоким и низким содержанием железа и основных компонентов:

- раствор 1: Am³⁺ = 3,56 г/дм³; Fe³⁺ = 6,5 г/дм³; Mg²⁺ = 51,6 г/дм³; кислотность 2,8 моль/дм³;
- раствор 2: Am³⁺ = 4,02 г/дм³; Fe³⁺ = 0,46 г/дм³; Mg²⁺ = 60,1 г/дм³; кислотность 1,0 моль/дм³.

При выполнении исследований по влиянию концентрации ионов кальция на соосаждение америция брали по 0,5 л исходного раствора и вводили в него раствор нитрата кальция в заданных количествах из расчета содержания в нём ионов кальция в г/дм³: 2,0; 3,0; 4,0 и 6,0. Затем в раствор добавляли щавелевую кислоту (в виде кристаллогидрата H₂C₂O₄·2H₂O), навеска которой рассчитывались с избытком содержания ионов оксалата сверх стехиометрии по отношению к количеству ионов кальция в растворе до 60,0 г/дм³.

В процессе соосаждения америция с оксалатом кальция при кислотности раствора более 0,5 моль/дм³ осаждение оксалата кальция не происходило. При уменьшении концентрации до 0,1-0,01 моль/дм³ происходило потемнение раствора до темно-зеленого оттенка с одновременным выпадением осадка оксалата кальция. Дальнейшее уменьшение кислотности приводило к появлению бурого осадка гидроксида железа, также являющегося соосадителем америция (для Fe(OH)₃ значение начала осаждения составляет 0,01 при содержании железа = 0,01 моль/дм³ [19]). Полученные осадки трехкратно промывались дистиллированной H₂O (по 100 мл). Затем в промывной раствор вводилось 20 г/дм³ щавелевой кислоты для снижения растворимости оксалата америция. Это приводило к совместному соосаждению из высокосолевого по составу раствора с оксалатом кальция и америция оксалата магния. Следует отметить, что растворимость MgC₂O₄ растет с увеличением кислотности раствора.

На рисунках 2.28, 2.29 и 2.30 (для растворов состава 1 и 2) представлены зависимости остаточного содержания америция в маточном растворе от условий его соосаждения с оксалатом кальция при:

- разной избыточной сверх стехиометрии концентрации ионов оксалата в растворе: 20; 40 и 60 г/дм³ и постоянных значениях концентрации ионов кальция – 5,0 г/дм³, при кислотности раствора 0,1 моль/дм³;

- разной концентрации ионов кальция: 2,0; 3,0; 4,0; 6,0 г/дм³ и постоянном значении концентрации ионов оксалата в растворе сверх стехиометрии – 40,0 г/дм³ при кислотности раствора 0,1 моль/дм³;

- различных значениях кислотности раствора, и постоянных значениях концентрации ионов-кальция – 5,0 г/дм³ и избыточная сверх стехиометрии концентрации ионов оксалата – 40,0 г/дм³.

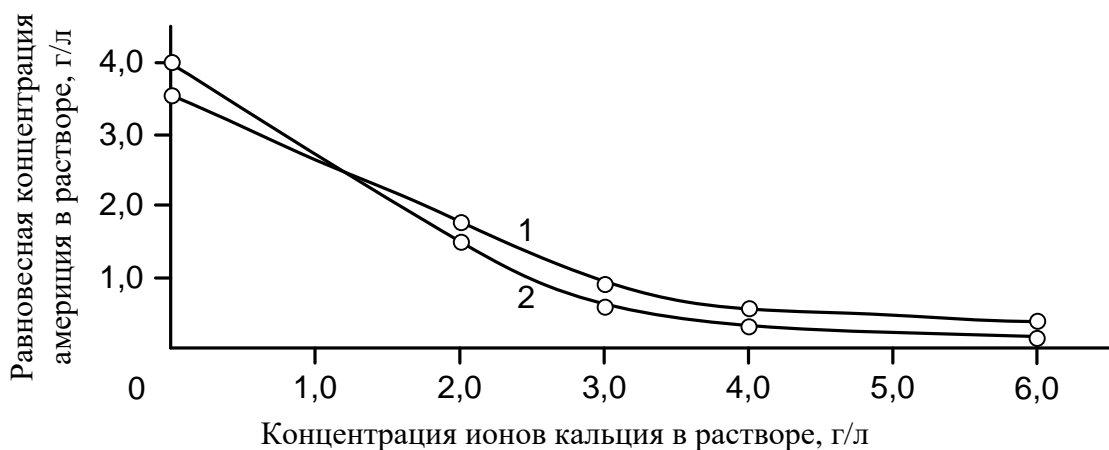


Рисунок 2.22 – Влияние концентрации ионов кальция на содержание америция в маточном растворе при постоянной избыточной концентрации сверх стехиометрии ионов оксалата – 40,0 г/дм³ (1 – для раствора состава 1, 2 – для раствора состава 2)

Из данных, представленных на рисунке 2.22, следует, что содержание ионов кальция в растворе как соосадителя более 4,0 г/дм³ обеспечивает полноту осаждения америция из высокосолевых растворов на уровне не менее 80 %.

Результаты, представленные на рисунке 2.23, указывают на то, что при содержании магния в растворе до 60 г/дм³ полнота осаждения америция не менее 90,0 % достигается при избыточной концентрации сверх стехиометрии ионов оксалата в растворе на уровне 40 г/дм³. При этом концентрация ионов кальция в растворе должна быть не менее 4,0 г/дм³.

Анализ данных, представленных на рисунке 2.24, показывает, что оптимальным значением pH соосаждения америция совместно с оксалатом кальция является его величина в

диапазоне от 1,5 до 3,0. Такая величина обеспечивает в зависимости от состава исходного раствора, полученного от растворения ГО, полноту осаждения америция на уровне 87-95 %. Следует отметить, что во всех случаях в маточных растворах остаточное содержание америция еще велико, что не позволяет направить их на захоронение. Поэтому для ее снижения требуется 2 ступень оксалатной очистки.



Рисунок 2.23 – Влияние избыточного сверх стехиометрии содержания ионов оксалата на концентрацию америция в маточном растворе при постоянном значении ионов кальция $5,0 \text{ г/дм}^3$ (1 – для раствора состава 1, 2 – для раствора состава 2)

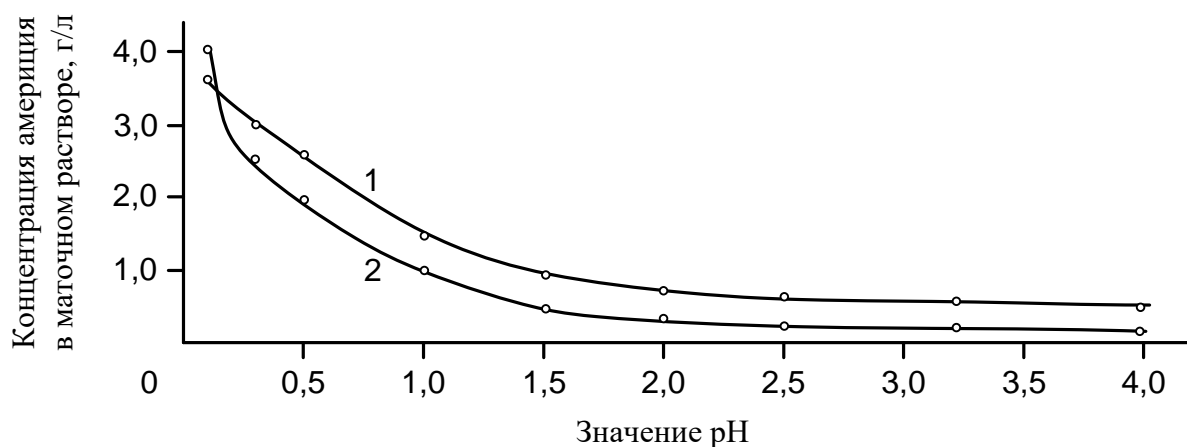


Рисунок 2.24 – Влияние pH соосаждения америция на оксалате кальция на его остаточную концентрацию в маточном растворе (1 – для состава раствора 1, 2 – для состава раствора 2)

Результаты, полученные при проведении исследований, свидетельствуют о том, что для достижения такой полноты соосаждения америция с оксалатом кальция из высокосолевого раствора, минимальное избыточное сверх стехиометрии содержание иона оксалата должно составлять от 40 до 60 г/дм^3 .

Так как при выделении америция из растворов от переработки ГО (с высоким содержанием железа и магния) дополнительно вводятся нитрат кальция и щавелевая кислота, то количество полученного осадка смеси оксалатов существенно зависит от условий соосаждения. В связи с этим были продолжены исследования по оптимизации процесса очистки раствора от примесей и получения оксалатного концентрата америция с минимально возможным содержанием примесей.

В таблице 2.35 приведены данные по лигатурной массе оксидного концентрата (в расчете на 1,0 л раствора), полученного после выделения америция соосаждением с CaC_2O_4 и прокаливанием осадка при различных условиях (температура прокаливания осадков составляла 600°C).

Таблица 2.35 – Количественные показатели процесса выделения америция соосаждением с оксалатом кальция

Характеристика раствора	Концентрация в растворе, г/дм ³		Значение рН раствора	Лиг. масса прокаленного осадка, г	Концентрация америция в маточнике, г/дм ³	Примечание
	Ca^{2+}	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$				
(состав №1) $\text{Am}^{3+} = 3,56$ г/дм ³ $\text{Fe}^{3+} = 6,5$ г/дм ³ $\text{Mg}^{2+} = 51,6$ г/дм ³	4,0	40	1,5	78,3	0,57	Темно-зеленый цвет раствора
	4,0	60	1,5	97,8	0,25	
	4,0	40	4,0	105,6	0,32	Бурый цвет раствора
	4,0	60	4,0	139,1	0,19	
	6,0	40	1,5	115,7	0,36	Темно-зеленый цвет раствора
	6,0	60	1,5	145,4	0,16	
	6,0	40	4,0	175,5	0,21	Бурый цвет раствора
	6,0	60	4,0	246,9	0,12	

Анализ данных, приведенных в таблице 2.35, показывает, что при концентрации в растворе ионов кальция – $6,0$ г/дм³, избыточной концентрации сверх стехиометрии ионов оксалата – 60 г/дм³ и $\text{pH} = 4,0$ остаточная концентрация америция в маточном растворе было в 4 раза меньше по сравнению с проведением осаждения при $\text{pH} = 1,5$; $\text{Ca}^{2+} = 4,0$ г/дм³, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-} = 40$ г/дм³. Появление бурых осадков при повышении pH более $4,0$ в процессе соосаждения свидетельствовало об образовании осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Это приводило к загрязнению диоксида америция железом и увеличению лигатурной массы осадков. Поэтому при проведении технологических операций соосаждения оптимальными показателями выбраны значения: кислотность не ниже $0,01$ моль/дм³; $\text{Ca}^{2+} - 4,0$ г/дм³, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ от 40 до 60 г/дм³ (количество $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ от 60 до 80 г/дм³).

Влияния рН раствора на состав оксидного концентрата америция при гидроксидной очистке его от магния и кальция. При соосаждении америция на оксалате

кальция совместно с ним могут соосаждаться соединения примесей (кальция, магния, железа), образуя после прокалки осадков их смешанные оксиды и снижая качество получаемой продукции – диоксида америция. Поэтому в технологическом цикле требуется предусмотреть очистку растворов, содержащих америций, от этих примесей, поскольку массовая доля америция в смеси таких оксидов может составлять не более 25,0 % в зависимости от условий осаждения и состава раствора.

Очистка америция от железа может проводиться на стадии соосаждения америция с оксалатом кальция или осаждением его аммиачной водой в присутствии гидразина и диметилглиоксима с выводом железа (III) в маточный раствор. Магний и кальций можно убрать, отделяя их от америция на стадии гидроксидного осаждения, так как гидроксид америция $\text{Am}(\text{OH})_3$ практически полностью осаждается при $\text{pH}=7,0$, а гидроксид магния при его содержании в растворе около $1,0 \text{ моль/дм}^3$ при данном значении pH ещё не образуется. Гидроксид кальция начинает количественно осаждаться при значении $\text{pH} = 12,0$ [19, 84].

Методика проведения исследований по очистке америция от магния заключалась в следующем. Первоначально в 200 мл 3-х молярной азотной кислоте растворяли 5,0 г оксидов, полученных из 100 мл маточного раствора после оксалатного соосаждения америция при кислотности $0,1 \text{ моль/дм}^3$ в присутствии $4,0 \text{ г/дм}^3$ ионов кальция и до 60 г/дм^3 сверхстехиометрии ионов оксалата. Затем из 50 мл полученного раствора осаждали 6 молярным раствором NaOH при значениях pH : 4,0; 5,0; 6,0 и 7,0 их гидроксиды.

Полученные осадки гидроксида америция, соосажденного с магнием, после отстаивания в течение 1 часа растворяли в 50 мл дистиллированной воды при $\text{pH}=3,0$ и фильтровали через среднепористый фильтр. Осадок промывали 50 мл воды при $\text{pH}=3,0$ и прокаливали при температуре 600°C в течение 2 часов до оксидов, а маточные растворы анализировали на содержание америция и магния. Полученные оксиды взвешивали и также анализировали на содержание америция. Результаты исследований представлены в таблице 2.36.

Таблица 2.36 – Результаты исследований по очистке америция от магния

Значения pH раствора при осаждении	Концентрация америция, г/дм^3		Концентрация магния, г/дм^3		Масса оксидов, г	Концентрация америция в оксидах, % мас.
	Исходный раствор	Маточный раствор*	Исходный раствор	Маточный раствор*		
$\text{pH} = 4,0$	11,6	0,26	64,8	29,1	2,42	24,0
$\text{pH} = 5,0$	11,6	0,084	64,8	22,9	3,19	18,2
$\text{pH} = 6,0$	11,6	0,039	64,8	18,1	3,78	15,3
$\text{pH} = 7,0$	11,6	0,012	64,8	13,2	4,39	13,2

Примечание – * – Объем маточного раствора в 1,5 раза больше объема исходного раствора за счет добавления раствора NaOH при нейтрализации.

Из данных таблицы 2.36 следует, что с повышением рН от 4,0 до 7,0 содержание америция в маточном растворе снижается с 0,26 г/дм³ до 0,012 г/дм³. При этом содержание его в оксидном концентрате с ростом рН также уменьшается из-за соосажденного вместе с ним магния.

Таким образом, оптимальным значением кислотности для разделения америция и магния на стадии осаждения гидроксидов америция является значение рН не более 6,0. Более высокое значение степени очистки америция от магния может быть получена проведением повторной операции гидроксидного переосаждения или оксалатным соосаждением америция с оксалатом кальция из раствора, полученного при проведении первичного цикла очистки от магния. Проведенные исследования позволили определить основные параметры очистки ГО от радиогенных примесей и получения очищенного диоксида америция.

По результатам проведенных работ можно сделать заключение о том, что технология получения из ГО оксидного концентрата америция, отвечающего требованиям, должна включать следующие операции:

- растворение ГО в 6,0 моль/дм³ азотной кислоте на холоду с получением гомогенных растворов с остаточной кислотностью от 1,0 до 2,0 моль/дм³;
- выделение и концентрирование америция из азотнокислых растворов его соосаждением на оксалате кальция;
- растворение в 4,0 моль/дм³ азотной кислоте осадков оксалатов америция, кальция и магния;
- очистка америция от магния, кальция и железа на стадии гидроксидного выделения его в виде Am(OH)₃ при рН=6,0;
- растворение осадка гидроксида америция, в концентрированной азотной кислоте;
- осаждение Am₂(C₂O₄)₃ из полученного раствора оксалатом аммония.

2.4.4 Определение оптимального варианта очистки

Аффинаж америция. При выборе аффинажных вариантов технологической схемы очистки америция от магния исследовалось содержание америция в диоксиде, полученном на различных этапах процесса выделения америция из ГО. Выбор схемы очистки америция основывался на результатах исследований по выводу магния в промывные растворы за счет достаточно хорошей растворимости его оксалата при кислотности раствора более 2,0 моль/дм³ (растворимость составляет 0,224 г/дм³, ПР = 8,5·10⁻⁵) [19].

Исходным при проведении исследований являлся раствор, полученный растворением осадков оксалата америция, соосажденного с кальция после переработки 1,0 кг ГО. На определение по методике [109] содержания америция направлялся диоксид, полученный по

различным вариантам:

1 – из гидроксида америция на стадии очистки от магния гидроксидным осаждением при $\text{pH}=6,0$. При этом осадок трехкратно растворялся и промывался в дистиллированной водой объемом 100 мл;

2 – аналогично первому, с введением в промывной раствор щавелевой кислоты до избыточного сверх стехиометрии содержания ионов оксалата – $20,0 \text{ г/дм}^3$;

3 – по 1 варианту растворения части гидроксида америция, полученного по первому варианту, в 150 мл 3-х молярной азотной кислоте и последующего осаждения оксалата америция одноводным оксалатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (по ГОСТ 5712-78) из расчета 1,0 г на 1,0 г америция с избытком сверх стехиометрии $50,0 \text{ г/дм}^3$ по кристаллогидрату. После отстаивания в течении 0,5 часа и последующей фильтрации осадок дважды промывался на фильтре 100 мл промывного раствора, содержащего $2,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ и $20,0 \text{ г/дм}^3$ ионов оксалата;

4 – по варианту, аналогично третьему, с введением после оксалатного осаждения и 0,5 часовой выдержки двукратной промывки осадка оксалата америция 100 мл раствора, содержащего $2,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ и $20,0 \text{ г/дм}^3$ иона оксалата.

Результаты по показателям достигаемой степени чистоты диоксида америция, в зависимости от условий промывки приведены в таблице 2.37.

Таблица 2.37 – Результаты исследований по очистке америция по различным вариантам проведения процесса

№ п/п	Вариант	Схема промывки осадков	Концентрация америция в растворе, мг/дм^3	Содержание америция в AmO_2 , г/кг	Лигат. масса AmO_2 , г
1	Из гидроксида америция (осаждение при $\text{pH}=6,0$)	3-кратная промывка в дист. H_2O 50 мл	5,6 (гидроксидный маточник)	606,5	0,59
2	Из гидроксида америция (осаждение при $\text{pH}=6,0$)	3-кратная промывка в дист. H_2O и 20 г/дм^3 ионов оксалата	48,3 (гидроксидный маточник)	737,7	1,55
3	Из оксалата америция, от растворения ГО по вар.1 в 150 мл $3,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$	По варианту 1 и 2-кратная промывка на фильтре в 100 мл $2 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ и 20 г/дм^3 ионов оксалата	214,7 (оксалатный маточник)	785,2	2,26
4	Из оксалата америция, от растворения ГО по вар.1 в 150 мл $3,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$	По варианту 1 и 2-кратная промывка оксалата в 100 мл 2 М HNO_3 и 20 г/дм^3 ионов оксалата	162,8 (оксалатный маточник)	830,9	1,39

Из данных таблицы 2.37 следует, что наиболее высокая концентрация америция в его диоксиде получена при проведении процесса очистки америция от магния по режиму, соответствующему варианту 4, включающему:

- трехкратную промывку осажденного гидроксида америция в 100 мл дистиллированной воды;

- растворение гидроксида америция в 3-х молярной азотной кислоте при нагревании, осаждение оксалата америция оксалатом аммония из расчета 1,0 г на 1,0 г америция с избытком сверх стехиометрии 50 г/дм^3 по кристаллогидрату;

- двукратную промывку полученного осадка оксалата америция 100 мл раствора, содержащего $2,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ HNO}_3$ и $20,0 \text{ г/дм}^3$ ионов оксалата.

Определение оптимального значения кислотности раствора на стадии оксалатного выделения америция. При определении оптимального значения кислотности на стадии оксалатного выделения америция из азотнокислых растворов проводились исследования по установлению:

- во-первых, зависимости остаточной концентрации америция в маточных растворах от избыточного сверх стехиометрии содержанию ионов оксалата;

- во-вторых, влияние кислотности на показатели очистки америция от магния в процессе его оксалатного осаждения

Результаты исследований по влиянию условий осаждения $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ (с использованием оксалата аммония) на его равновесную концентрацию в маточных растворах приведены на рисунке 2.31.

Анализ результатов исследований, представленных на рисунке 2.25, показывает, что для получения низких значений остаточной концентрации америция в «маточных» растворах осаждение оксалата америция необходимо проводить при избыточном сверх стехиометрии содержании ионов оксалата более 30 г/дм^3 .

Для определения оптимального значения кислотности осаждения исследовалось ее влияние на степень очистки америция от магния. В таблице 2.38 показана зависимость остаточной концентрации америция и магния в маточном растворе, а также содержания америция в его диоксиде от условий осаждения.

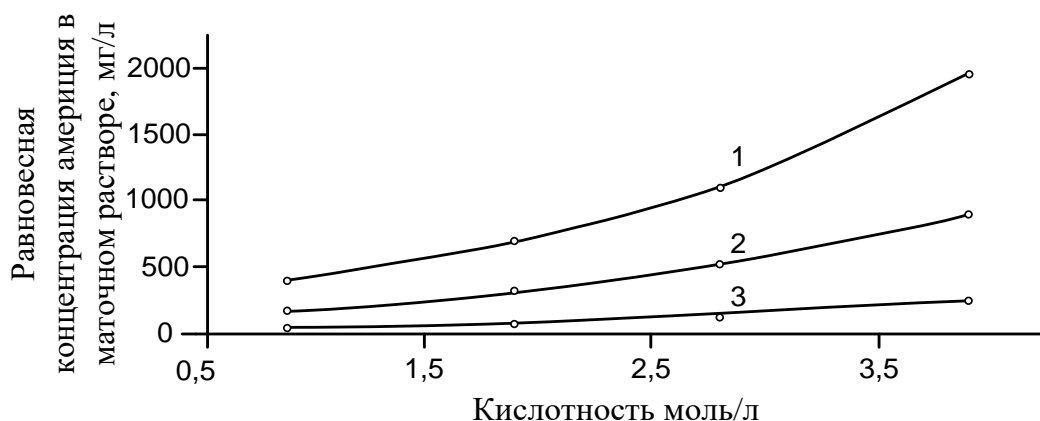


Рисунок 2.25 – Влияние избыточной сверх стехиометрии концентрации ионов оксалата в растворе на содержание америция в маточнике при: 1 – 0,1 моль/дм³, 2 – 0,3 моль/дм³, 3 – 0,5 моль/дм³

Таблица 2.38 – Показатели осадительного процесса получения америция из растворов после его выделения из ГО

Кислотность раствора, моль/дм ³	Концентрация сверх стехиометрии C ₂ O ₄ ²⁻ , моль/дм ³	Концентрация магния, г/дм ³		Концентрация америция, г/дм ³		Содержание америция в AmO ₂ , г/кг
		Исходная	Остаточная	Исходная	Остаточная	
1,9	0,1		10,9		0,69	742,3
	0,3	14,1	11,4	24,1	0,327	761,8
	0,5		12,0		0,064	794,5
2,8	0,1		12,3		1,11	765,4
	0,3	14,9	13,1	23,4	0,54	792,6
	0,5		13,7		0,136	830,9
3,7	0,1		13,8		1,96	795,0
	0,3	15,6	14,3	25,0	0,89	821,2
	0,5		14,6		0,245	836,7

На основании полученных результатов, представленных в таблице 2.38, наиболее приемлемым по технологическим показателям для оксалатного выделения америция из растворов от переработки гидроксидных оадков является диапазон кислотности по HNO₃ от 2,0 до 3,0 моль/дм³. Относительное увеличение остаточного содержания магния в маточных растворах при повышении кислотности свидетельствует о снижении степени захвата магния оксалатом америция при осаждении. Содержание америция в его диоксиде, прошедшем очистку от примесей при кислотности раствора 3,0 моль/дм³, составило от 740,0 до 835,0 г/кг.

2.4.5 Предлагаемая технологическая схема процесса выделения америция из гидроксидных осадков

В результате проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема выделения америция из ГО, представленная на рисунке 2.26. Процесс переработки ГО с целью выделения америция, включал следующие основные технологические стадии [132]:

- растворение;
- фильтрацию раствора;
- выделение америция соосаждением на оксалате кальция;
- фильтрацию и прокалку оксалатного осадка, содержащего америций;
- очистку осадка, содержащего америций, от балластных примесей;
- получение AmO_2 .

Рассмотрим их более подробно. Растворение ГО проводится в концентрированной от 6,0 до 7,0 моль/дм³ азотной кислотой при соотношении Т:Ж–1:(1-1,5) из расчета получения остаточной кислотности, обеспечивающей гомогенность раствора (отсутствие солей и нерастворившейся твердой фазы). Процесс растворения сопровождается перемешиванием при постоянном контроле рН раствора не менее 2 часов.

После отстоя раствора проводят фильтрацию. В зависимости от количества осадка на фильтре и его активности осадок направляют либо на вскрытие концентрированной от 6,0 до 7,0 моль/дм³ азотной кислотой, с добавкой до 0,025 моль/дм³ ионов фтора (в виде NaF), с последующей фильтрацией и присоединением полученного раствора с отфильтрованным раствором после растворения ГО, либо в связи с их небольшими количествами сразу отправляют на комплектацию, упаковку и вывоз на захоронение.

Далее проводят выделение америция из раствора его соосаждением с оксалатом кальция. Для этого в полученный раствор добавляют нитрат кальция (из расчета концентрации иона кальция в растворе не менее 4,0 г/дм³), щавелевую кислоту (с избытком по иону оксалата сверх стехиометрии относительно иона кальция от 40 до 60 г/дм³). Это обеспечивает полноту выделения америция из раствора от переработки гидроксидных осадков до 95 %. Раствор тщательно перемешивают и корректируют кислотность раствора гидроксидом натрия до кислотности 0,1 моль/дм³. Проводят отстой полученной системы с последующей декантацией.

Полученный осадок подвергают 3-х кратной промывке в дистиллированной водой с добавкой 20,0 г/дм³ щавелевой кислоты при соотношении Т:Ж – 1:10. После этого осадок фильтруют, высушивают и прокаливают для разрушения ионов оксалата – до оксидов при температуре 650-750 °С продолжительностью не менее 4 часов.

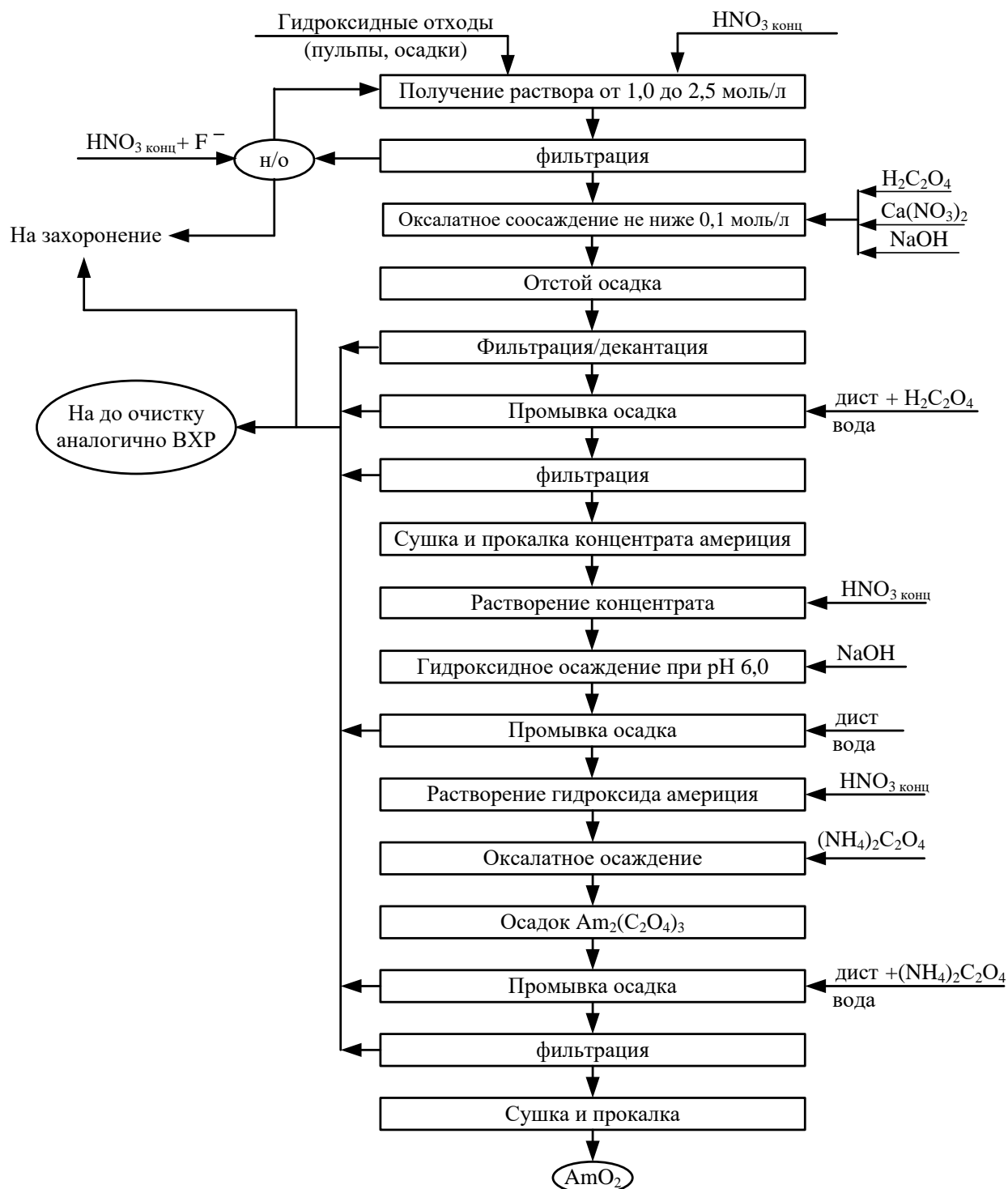


Рисунок 2.26 – Принципиальная схема выделения америция из гидроксидных и осадков

После прокаливания оксиды растворяют в концентрированной от 6,0 до 7,0 моль/дм³ азотной кислотой и фильтруют. Для очистки от примесей (макрокомпонентов кальция и магния) проводят осаждение гидроксида америция гидроксидом натрия до значения pH – 6,0, с перераспределением магния и кальция в маточный раствор. Полученный осадок гидроксида америция промывают дистиллированной водой при соотношении Т:Ж – 1:10.

Осадок гидроксида америция после промывки растворяют 3-х молярной азотной кислотой, при соотношении Т:Ж – 1:5. Из отфильтрованного раствора при кислотности от 2,0 до 2,5 моль/дм³ осаждают оксалат америция, загрязненный балластными примесями, с добавлением при перемешивании (NH₄)₂C₂O₄). Маточный раствор после выдержки в течении 0,5 часа декантируют, а осадок промывают раствором состава: 2,0 моль/дм³ HNO₃ с 20,0 г/дм³ ионов оксалата с декантацией промывного раствора к «маточному».

Осадок оксалата заливают дистиллированной водой, добавляя в раствор оксалат аммония. Смесь нагревают до кипения, затем раствор с осадка оксалата америция декантируют. После этого осадок заливают новой порцией дистиллированной воды, добавляют (NH₄)₂C₂O₄ для создания избыточной концентрации иона оксалата для понижения растворимости оксалата америция – Am₂(C₂O₄)₃. Для получения концентрата диоксида америция прокалку оксалата америция проводят при температуре 800 °С продолжительностью не менее 2 часов.

Все образующиеся растворы в результате переработки ГО (фильтраты, декантаты, промывные растворы и т.д.) анализируют на остаточную активность раствора и в зависимости от их активности и содержания в них америция направляют либо на захоронение, либо на доочистку по технологии, аналогичной очистке растворов от америция.

Разработанная технологическая схема переработки ГО от радиогенных примесей позволяет получить очищенный от примесей AmO₂ с содержанием америция до 780 г/кг и примесей – 0,1% мас [132].

Таким образом на основании проведенных исследований можно констатировать:

- проведены исследования по вскрытию и растворению ГО, выделению из образующихся кислых растворов америция соосаждением на оксалате кальция;

- определен исходный состав ГО, имеющие высоко солевой состав, а сформировавшиеся в них гидроксидный осадок является многофазным. В отличие от фазового и химического состава реальных растворов, содержащих америций, в которой основной макропримесью были ионы натрия до 140 г/дм³, ГО содержат влагу от 35,7 до 75,1% и дополнительно – макропримеси магния, алюминия и железа в виде их гидроксидов – 137,1, 37,9 и 24,8 соответственно;

- в процессе вскрытия ГО образуются:

- во-первых, жидкие с активностью от $1,0 \cdot 10^{11}$ до $4,0 \cdot 10^{11}$ Бк/дм³, переработка которых при соответствующей доработке может осуществляться по способу, разработанному для очистки растворов от америция методом соосаждения на оксалате кальция (п.п. 2.1, 2.2);

- во-вторых, твёрдые с активностью от $3,0 \cdot 10^6$ до $1,0 \cdot 10^7$ Бк/кг, которые в связи с небольшими объемами могут сразу направляться на комплектацию, кондиционирование, утилизацию или захоронение;

- установлены оптимальные условия соосаждения америция на оксалате кальция из растворов, полученных от вскрытия ГО: кислотность не ниже 0,01 моль/дм³, избыточная сверх стехиометрии концентрация ионов оксалата – от 40,0 до 60,0 г/дм³ и содержание ионов кальция – 4,0 г/дм³. Эти условия обеспечивают полноту выделения америция до 95,0%;

- предложена принципиальная технологическая схема переработки ГО, которая включает следующие технологические операции:

- растворение;
- фильтрацию раствора;
- выделение америция соосаждением на оксалате кальция;
- фильтрацию и прокалку оксалатного осадка, содержащего америций;
- очистку осадка, содержащего америций, от балластных примесей;
- получение AmO₂;

- разработанная технологическая схема переработки ГО от радиогенных примесей позволяет получить очищенный от примесей AmO₂ с содержанием америция до 780 г/кг и примесей – 0,1% мас.

2.5 Очистка органических радиоактивных растворов от америция методом биотехнологии

Источником образования органических радиоактивных растворов являются компоненты экстракционных систем и вакуумные масла (типа: VM-1, VM-3, VM-4 и так далее) форвакуумных и диффузионных насосов. В процессе эксплуатации оборудования загрязнение масел радионуклидами происходит в результате их контакта как с радиоактивными аэрозолями, включая капельную влагу, так и парообразными летучими радиоактивными соединениями. Масла относятся к органическим радиоактивным растворам, работа с которыми представляет собой достаточно сложную технологию [133]. На многих предприятиях атомной отрасли единственным методом обращения с радиоактивными маслами является временное хранение в специальных металлических емкостях, без какой-либо переработки. В частности, на территории АО «СХК» имеются органических радиоактивных растворы [134].

При работе с радиоактивными маслами наиболее рациональным методом является технология сжигания или очистки с последующим вторичным использованием масел [135]. Однако сжигание подобных является довольно сложной технологической операцией, недостатком которой является необходимость опять-таки обезвреживания образующихся радиоактивных аэрозолей. В настоящее время работа с органическими радиоактивными растворами осуществляется путем их полной деструкции до углекислого газа под воздействием водяных паров при высоком давлении и температуре. Данная технология требует специального

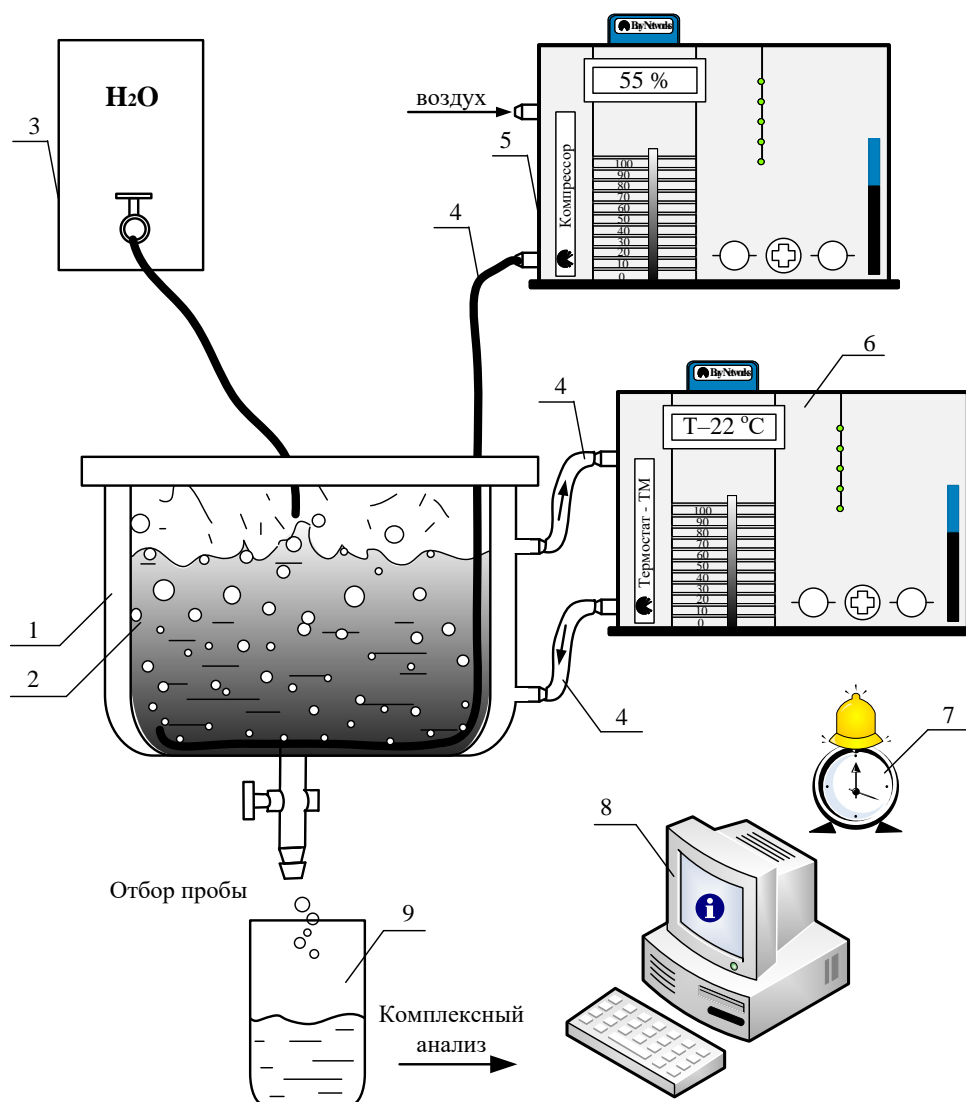
оборудования и связана с возникновением потенциально опасных факторов производства: повышенного давления, высокой температуры, образованием аэрозолей.

Альтернативой приведенным термическим выше физико-химическим методам, могут служить **биологические методы**, которые способны приводить к разложению органического материала масел до экологически безопасных продуктов метаболизма: углекислый газ, воду, биоразлагаемую массу, и обладают невысокой себестоимостью [136-138]. Научной новизной является возможность клеточного взаимодействия с радионуклидами, осуществляемого по разным механизмам и приводящего к выделению радионуклида из жидкой фазы.

Объектом исследования являлась смесь масел марок VM1, VM4, VM5, И20, И50 и других, загрязненных радионуклидами плутония, урана и другими. Смесь исследуемых масел содержала, %: алканов – от 50,0 до 53,0, циклических углеводородов (УВ) – от 34,0 до 37,0, моноароматических УВ – от 9,0 до 10,0, а также би- и трициклических ароматических соединений – от 3,0 до 4,0. Исходная α -активность смеси радиоактивных масел составила $(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$ Бк/дм³. При этом значительная часть удельной α -активности, также, как и растворов главным образом, определяется присутствием америция, содержание которого в исследуемой смеси составило $(0,02 \pm 0,001)$ мг/дм³.

В работе исследовали возможность биоокисления радиоактивных масел в жидкой среде выделенной нами ассоциацией углеводородокисляющих микроорганизмов (УОМ), представленной следующими видами бактерий: *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus cereus* и *Arthrobacter globiformis* на установке, схема которой представлена на рисунке 2.27.

Культивирование бактерий проводили в жидкой среде в металлических стаканах объемом 1,5 л. Систему барботировали сжатым воздухом с последующим удалением из неё продуктов метаболизма. В качестве жидкой среды использовали водопроводную воду. Исходный образец радиоактивных масел вносили в культурную среду в концентрациях: 25,0 и 50,0 % мас., а ассоциацию УОМ в количестве, содержащей от 8,0 до $9,0 \cdot 10^3$ КОЕ/мл. В качестве подкормки добавляли физиологический раствор (NaCl) и нитрат аммония (NH₄NO₃) с концентрацией 1,5 % и 3,0 % мас. соответственно.



1 – реактор с рубашкой; 2 – реагирующая смесь; 3 – емкость с реагентом; 4 – соединительное устройство; 5 – измерительный электрод; 6 – вспомогательный электрод; 7 – термопара; 8 – рН метр; 9 – кран для слива; 10 – термостат; 11 – проба для анализа; 12 – таймер; 13 – компрессор; 14 – компьютер; 18 – перемешивающее устройство

Рисунок 2.27 – Схема лабораторной установки биодеструкции радиоактивных масел

Методика исследований состояла в следующем. Стаканы со средой, смесью радиоактивных масел и микрофлорой термостатировали при 22,0 °С и значениях рН = 7,5 при постоянном барботировании сжатым воздухом в течение 60 суток. Барботирование осуществляли для интенсивной аэрации культуральной среды и для увеличения поверхности контакта микроорганизмов с углеводородами (УВ). Через каждые 7 суток эксперимента удаляли из среды 50,0 мл водной фазы для очистки от промежуточных продуктов метаболизма. Для этого смесь воды и радиоактивного масла предварительно отстаивали в течение 10 минут. После слива в культуральную среду добавляли такой же объем водопроводной воды (50,0 мл) с разведенными в ней солями и продолжали барботирование сжатым воздухом.

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.

Эксперименты проводили в 3-х кратной повторяемости. В ходе эксперимента для определения численности микроорганизмов и ферментативной активности культуральной среды через определенные сутки отбирали пробы и проводили посев в 5 повторяемости на мясо-пептонном агаре (МПА, ЗАО «Научно-исследовательский центр фармакотерапии», Россия, «ч.д.а.») в чашки Петри, применяя метод кратных разведений. Засеянные чашки термостатировали при 25 °С в течении 2-3 суток. После термостатирования вели подсчет колониеобразующих единиц (КОЕ) [139].

Каталазную активность определяли газометрическим методом по скорости распада перекиси водорода, выраженной в мл O₂ на 1,0 мл среды за 1 мин [140]. Для определения активности дегидрогеназ в культуральной среде в качестве акцептора водорода применяли бесцветные соли тетразолия (2, 3, 5-трифенилтетразолий хлористый – ТТХ), которые восстанавливают в красные соединения формазанов (трифенилформазан – ТФФ). Активность дегидрогеназы выражали в мг ТФФ на 1,0 мл среды за сутки [140]. Остаточное содержание радиоактивных масел в культуральной среде определяли гравиметрическим методом. Для этого в качестве экстрагента применяли хлороформ, который вносили в смесь масла и водной фазы. Все переносили в делительную воронку, тщательно перемешивали и отделяли хлороформный экстракт масла. Извлеченное масло освобождали от хлороформа методом подогрева при температуре 80 °С в течении суток [141].

Для измерения содержания радионуклидов в радиоактивном масле и в жидкой фазе после удаления продуктов метаболизма использовали метод, основанный на радиометрическом измерении α-активности нуклидов в растворах с использованием люминофора. Препараты для измерения α-активности радионуклидов готовили путем упаривания с люминофором аликвоты анализируемого раствора в стеклянном стакане. Для измерений использовалась радиометрическая установка, которая включала: блок детектирования с фотоумножителем, обеспечивающий регистрацию α-активности; высоковольтный блок питания, обеспечивающий стабильность напряжения питания; пересчетный прибор с числом декад не менее 5; иономер лабораторный со стеклянным и хлорсеребряным электродами [142].

Компонентным составом радиоактивных масел определяется биологический подход при работе с ними, который заключается в подборе сообщества микроорганизмов (биоконсорциума) с определенным видовым составом, способных осуществить деструкцию индивидуальных компонентов отходов. На основе ранее выделенных физиологически разных УОМ был

составлен консорциум микроорганизмов, работающих в аэробных условиях. По данным полученным ранее, при биодеструкции радиоактивных масел, показано, что используемые УОМ были способны взаимодействовать с УВ входящими в состав смеси радиоактивных масел [143]. Экспериментально установлено, что консорциум микроорганизмов в жидкой среде с углеводородами радиоактивных масел в качестве единственного источника углерода и энергии начали активный рост уже на 1 сутки опыта. Это свидетельствует о том, что компоненты смеси радиоактивных масел не являются токсичными для внесенных УОМ, которые сразу начинают окислять УВ, входящие в состав масел, содержащих радионуклиды. По ходу эксперимента численность ассоциации УОМ увеличивалась на 5-6 порядков.

Наиболее активный рост приходился на 8-25 сутки. Максимальная численность к этому моменту составила $8,9 \cdot 10^9$ КОЕ/мл на 37 сутки культивирования в варианте с 25,0 %-ми ЖОРО.

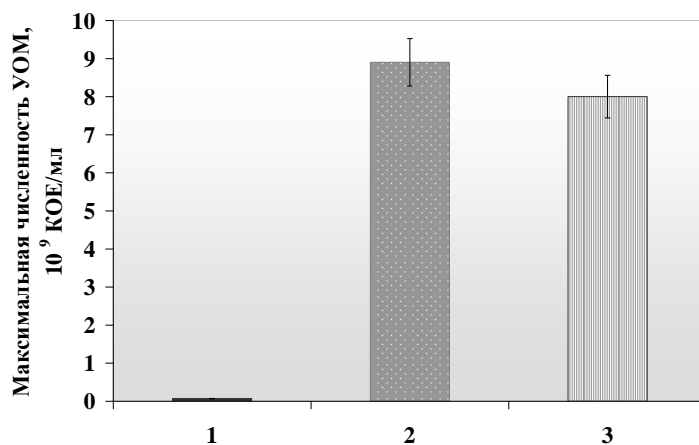


Рисунок 2.28 – Максимальная численность УОМ при биодеструкции радиоактивного масла: исходная (1), в концентрации 25 % (2) и 50 % (3)

Следовательно, УВ, входящие в состав радиоактивных масел, не являются токсичными для микроорганизмов и могут подвергаться биоокислению с помощью ферментов, индуцируемых субстратом. Кроме того, активный рост УОМ на радиоактивном масле свидетельствует о том, что используемая ассоциация микроорганизмов имела достаточно высокую устойчивость к ионизирующему излучению.

Основная роль в процессах биодеструкции принадлежит биологическому окислению, которое происходит в процессе ферментативных реакций, в частности, окислительно-восстановительных, осуществляемых оксидоредуктазами [144, 145]. Микроорганизмы, участвующие в процессах биодеструкции УВ, обеспечиваются доступным высокоактивным кислородом, образующимся при участии каталазы. Он в свою очередь, расходуется не только на процессы дыхания, но и на повышение уровня окисленности субстрата, но и на процессы жизнедеятельности микроорганизмов. Дегидрогеназы осуществляют введение одного атома

кислорода из его молекулярной формы в концевую метильную группу углеводорода и отвечают, в основном, за окисление алифатических цепочек [146].

Показано, что с первых суток эксперимента происходит увеличение активности исследованных ферментов. Это свидетельствует о том, что углеводородные компоненты, входящие в состав смеси радиоактивных масел, практически сразу начинают ассимилироваться УОМ. На протяжении всего опыта активность каталазы возрастает от 0 до 4,5-5,5 мл O_2 /мл в обоих вариантах опыта. Максимальная концентрация O_2 достигала 5,6 мл O_2 /мл в варианте с 25,0 % масла (рисунок 2.29, а). Однако концентрация кислорода несколько снижается в конце эксперимента, что вероятно связано с разрушением большей части радиоактивных масел и накоплением метаболитов.

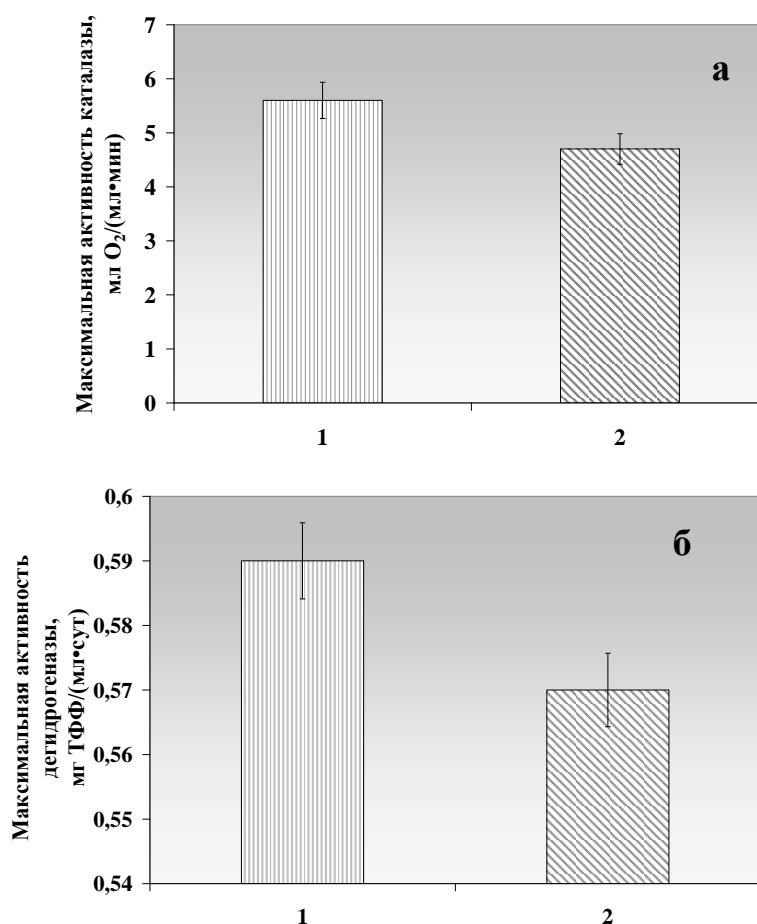


Рисунок 2.29 – Максимальная активность каталазы (а), дегидрогеназы (б) при 25 % (1) и 50 % (2) концентрации радиоактивного масла в культуральной среде

Активность дегидрогеназы растет на протяжении 40 суток эксперимента, что свидетельствует о биодеструкции n-алканов и алифатических цепочек в составе более сложных химических соединений. Количество полученного ТФФ в культуральной среде возрастает от 0 до 0,57-0,59 мг ТФФ/мл в обоих вариантах опыта (рисунок 2.29, б). Это свидетельствует о

повышении оксигеназной активности УОМ и интенсивности процессов биоразложения компонентов смеси радиоактивных масел. После 40 суток эксперимента наблюдается снижение активности дегидрогеназы до 0,31-0,39 мг ТФФ/мл. Это, вероятно, свидетельствует о том, что в биodeградируемом радиоактивном масле остались самые тяжелые фракции [147].

Биосурфактанты или биоПАВы играют важную роль в деградации углеводов. Они образуются микроорганизмами и по эффективности к эмульгированию не уступают синтетическим сурфактантам. По ходу эксперимента во всех вариантах опыта визуально наблюдалось образование пены, что свидетельствует о появлении биосурфактантов. Это могло произойти вследствие взаимодействия радиоактивных масел и биоПАВ, и так же может являться свидетельством микробной деструкции компонентов ЖОРО.

За 60 суток культивирования произошло изменение растворимости органической фазы по сравнению с исходным образцом. Визуальный анализ среды выявил значительное гомогенизирование и распределение масляных капель по объему водной фазы.

На протяжении опыта измеряли суммарную α -активность и общее содержание радионуклидов в водной фазе, 50 мл которой сливали через каждые 7 суток. Исследованиями было установлено, что по мере протекания процессов биодеструкции происходит радионуклидов из масла в водную фазу (рисунок 2.30).

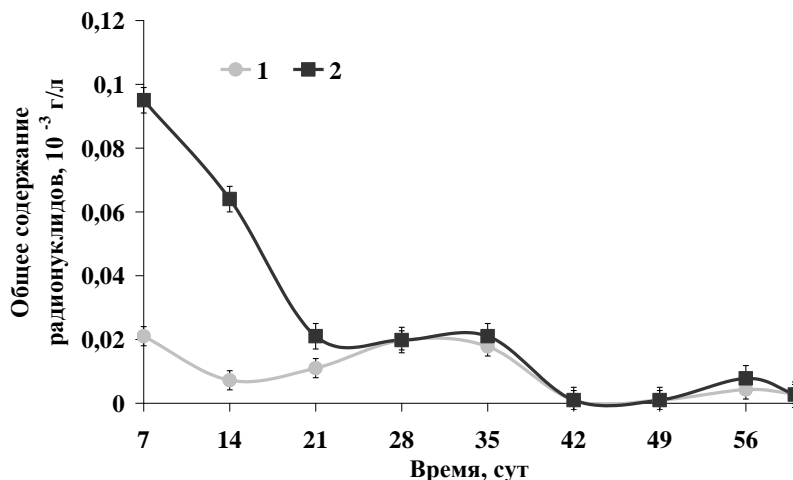


Рисунок 2.30 – Динамика общего содержания радионуклидов в водной фазе при культивировании микроорганизмов с 25,0 (1) и 50,0 (2) % ЖОРО

Это может быть связано, с одной стороны, с разбавлением радиоактивных масел водной средой, а с другой, возможно происходит сорбция радионуклидов бактериальной биомассой и вывод радионуклидов из состава масла.

Гравиметрический анализ показал снижение содержания радиоактивных масел в культуральной среде с 200,0 до $(40,0 \pm 1,0)$ и с 80,0 до $(14,0 \pm 0,5)$ г при 50,0 и 25,0 % начальной концентрации соответственно. Таким образом за 60 суток методом биотехнологии можно

снизить концентрацию радиоактивных масел более, чем в 5 раз. Исходная α -активность смеси радиоактивных масел составила $(2,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$ Бк/дм³ (0,02 мг/дм³ по америцию), α -активность смеси после биодеструкции составила $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^6$ Бк/дм³ (0,009 мг/дм³ америция) при 25,0 % и $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$ Бк/дм³ (0,008 мг/дм³ по америцию) при 50,0 % исходной концентрации соответственно. Следовательно, снижение α -активности и содержания радионуклидов в радиоактивном масле снизилось на 37,0-43,0 % по отношению к исходным показателям.

Таким образом на основании проведенных исследований можно констатировать, что:

- источником образования ЖРО являются: компоненты экстракционных систем и вакуумные масла (типа: VM-1, VM-3, VM-4 и так далее) форвакуумных и диффузионных насосов. В процессе эксплуатации оборудования загрязнение масел радионуклидами происходит в результате их контакта как с радиоактивными аэрозолями, включая капельную влагу, так и парообразными летучими радиоактивными соединениями;

- в работе исследовали возможность биоокисления радиоактивных масел в жидкой среде выделенной нами ассоциацией углеводородокисляющих микроорганизмов, представленной следующими видами бактерий: *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus cereus* и *Arthrobacter globiformis*;

- 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. Он в свою очередь, расходуется не только на процессы дыхания, но и на повышение уровня окисленности субстрата, но и на процессы жизнедеятельности микроорганизмов. Дегидрогеназы осуществляют введение одного атома кислорода из его молекулярной формы в концевую метильную группу углеводорода и отвечают, в основном, за окисление алифатических цепочек;

- процессы жизнедеятельности микроорганизмов могут быть положены в основу простых и недорогих методов при работе с радиоактивными маслами и устранению нежелательных, как правило, органических примесей, которые препятствуют переработке ЖРО традиционными осадительными методами с использованием соосадителей (коллекторов) для выделения и очистки микроколичеств радионуклидов из больших объемов;

- разработан способ биодеструкции радиоактивных масел с использованием микроорганизмов, который путем разрушения масел микробными экзоферментами позволяет эффективно с малыми затратами подготавливать жидкие органические радиоактивные масла к дальнейшей переработке способами, разработанными для очистки растворов от америция методом соосаждения на оксалате кальция (п.п. 2.1, 2.2).

На данный момент исследование прошло первичную стадию, которая свидетельствует о возможности использования биологического подхода для работы с радиоактивными маслами.

Выводы по главе 2

1 В разделе рассмотрены характеристики и составы исходных азотнокислых растворов, (образовавшихся в результате переработки и очистки плутония), гидроксидных осадков, органических радиоактивных растворов, содержащих америций. Рассмотрены особенности определения рН в растворах с высоким солесодержанием, условия образования в них осадка оксалата кальция, особенности определения содержания ионов оксалата в растворе щавелевой и азотной кислот, влияние солесодержания и кислотности раствора на концентрацию в нем ионов кальция и оксалата, растворимость осадителя – оксалата кальция и влияние примесей и кислотности на образование осадка оксалата кальция и его морфологию.

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 Определено, что для улавливания частиц образующегося осадка оксалата кальция необходимо доводить кислотность раствора до значения кислотности не ниже 0,1 моль/дм³. При этом формируется кристаллический хорошо фильтрующийся осадок оксалата кальция с размером частиц от 3,0 до 5,0 мкм.

4 Приведена методика проводимых экспериментов и схема лабораторной установки соосаждения америция на оксалате кальция. На модельных растворах исследована очистка растворов, содержащих америций, методом соосаждения с оксалатом кальция, изучено влияние продолжительности нейтрализации на кинетику седиментации осадка оксалата кальция, условия образования осадка оксалата америция, включающие изучение растворимости оксалата америция.

5 Полученные результаты исследований по очистке раствора от америция на оксалате кальция показали, что возможно реализовать очистку растворов, содержащих америций, используя соосаждение на оксалате кальция.

6 Расчетными и графическими методами установлено, что соосаждение из нитратных растворов америция с оксалатом кальция в большей степени обусловлено адсорбцией микрокомпонента – америция на поверхности имеющегося или вновь образующегося макрокомпонента – оксалата кальция. Это подтверждается тем, что:

- адсорбция америция на оксалате кальция из кислых нитратных наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра, что соответствует образованию мономолекулярного сорбционного слоя в данных условиях;

- 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 $\lg C_1 - \lg C_2$ представляет собой прямую линию с углом наклона 26° , что менее 45° , характеризующего изоморфное соосаждение.

7 Проведены исследования по концентрированию америция методом соосаждения на оксалате кальция, по результатам которых установлено, что метод многостадийного соосаждения америция на оксалате кальция позволяет очистить америций от примесей, находящихся в растворе, и концентрировать америций с $43,0 \text{ мг/дм}^3$ до $390,6 \text{ мг/дм}^3$.

8 В результате проведенных исследований с реальными растворами при концентрации в них америция от $98,8$ до $504,1 \text{ мг/дм}^3$ определены оптимальные параметры, которые позволят максимально эффективно выделять основной компонент без перерасхода реагентов и проводить его очистку от примесей. Для лабораторных режимов извлечения америция из растворов оптимальными условиями проведения процесса соосаждения являются:

- концентрация ионов кальция в растворе должна быть не менее $5,0 \text{ г/дм}^3$;
- избыточная концентрация ионов оксалата сверх стехиометрии должна быть не менее $10,0 \text{ г/дм}^3$;
- кислотность раствора в момент соосаждения должна находиться в пределе от $0,1$ до $0,2 \text{ моль/дм}^3$;
- содержание америция в растворе не должно превышать более $300,0 \text{ мг/дм}^3$;
- продолжительность осаждения – 2 часа.

9 Рекомендуется выделение части америция при кислотности раствора $1,0 \text{ моль/дм}^3$. Это позволит избежать частичного загрязнения получаемого оксалата кальция нежелательными примесями (железом, алюминием, хромом и т.д) при осаждении. Причем операции повторной очистки необходимо проводить только в отдельном оборудовании и не допускать загрязнения исходными растворами.

10 Проведены исследования по вскрытию и растворению гидроксидных осадков, содержащих америций, в результате которых:

- показана возможность выделения америция из ГО с содержанием влаги от $35,7\%$ до $75,1\%$;
- определен режим очистки америция от магния включающий в себя трехкратную промывку осажденного гидроксида америция в дистиллированной воде (после его выделения из раствора от переработки осадка, полученного соосаждением с оксалатом кальция), растворение гидроксида америция в азотной слоте (при нагревании), осаждение оксалата $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ с добавкой аммония щавелевокислого, промывку осадка оксалата америция (после его выделения

из раствора от переработки осадка, полученного соосаждением с оксалатом кальция);

- разработана технологическая схема очистки ГО от радиогенных примесей, которая позволяет получить очищенный от примесей AmO_2 с показателями качества до 780 г/кг по америцию и содержанием примесей менее 0,1% мас.

Оформлена заявка на изобретение по предложенной технологии и получен патент (патент РФ № 2508413 «Способ извлечения америция из отходов»), который внедрен и используется на АО «СХК».

11 Исследована возможность биоокисления органических радиоактивных растворов (смесь масел марок ВМ1, ВМ4, ВМ5, И20, И50 и других, загрязненных радионуклидами плутония, урана и другими) в жидкой среде выделенной ассоциацией углеводородокисляющих микроорганизмов, представленной следующими видами бактерий: *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus cereus* и *Arthrobacter globiformis*. В результате проведенных исследований экспериментально установлено интенсивное развитие используемых углеводородокисляющих микроорганизмов в среде с радиоактивным маслом. Показано, что при культивировании в течение 60 суток численность УОМ возрастает на 5-6 порядков и составляет от 6,0 до $8,0 \cdot 10^9$ КОЕ/мл. Снижение концентрации радиоактивных масел в процессе биохимического окисления составило от 80,0 до 82,0 %. Общая α -активность и содержание радионуклидов в радиоактивном масле снижается на 37-43 % и составила $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^6$ Бк/дм³ (0,009 мг/дм³ америция) при 25,0 % и $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$ Бк/дм³ (0,008 мг/дм³ по америцию) при 50,0% исходной концентрации масла. Разработан способ биодеструкции радиоактивного масла с использованием микроорганизмов путем разрушения масел микробными экзоферментами, который позволяет эффективно с малыми затратами подготавливать жидкие органические радиоактивные масла к дальнейшей переработке осадительными способами, в том числе с помощью разработанного метода (патент РФ № 2477758 «Способ извлечения америция»).

Глава 3 Опытнo-промышленные испытания разработанной технологии выделения америция

3.1 Описание методики и условий проведения испытаний

На основании проведенных научно-исследовательских работ по изучению процесса выделения америция из реальных растворов, имеющих сложный химический состав, в широком интервале концентраций методом соосаждения с оксалатными соединениями [148] на АО «СХК» были проведены опытнo-промышленные испытания по выделению америция из реальных растворов с целью определения оптимальных параметров процесса соосаждения радионуклидов с оксалатными соединениями. Для этого была разработана аппаратурно-технологическая и принципиальная схемы процесса, представленные на рисунках 3.1 и 3.2 [40].

Выделение америция из растворов методом соосаждения с оксалатом кальция предусматривала следующие основные этапы проведения процесса:

- нейтрализация раствором гидроксида натрия;
- введение реагентов (щавелевой кислоты и нитрата кальция);
- корректировка остаточной кислотности раствором гидроксида натрия;
- отстаивание оксалатного осадка, декантация раствора и фильтрация;
- очистка декантатов от оставшейся активности, передача растворов на кондиционирование;
- прокаливание оксалатного осадка до оксидов, растворение и очистка концентрата америция от примесей с получением товарной продукции.

При проведении опытнo-промышленных испытаний методом соосаждения америция с оксалатом кальция рекомендовано использовать два цикла последовательного осаждения.

При этом в первом цикле выделения америция в твердую фазу перераспределялось от 95,0 до 99,0% америция, а доочистка растворов проводилась на втором цикле.

Реакторы-осадители А-1₁, А-1₂, в которые на кондиционирование принимали растворы, были оснащены датчиками значений кислотности (рН), температуры и уровня раствора в аппарате.

Все необходимые реагенты для проведения работ подготавливали в реagentном 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.

После выдачи нитрата кальция и щавелевой кислоты из реagentного отделения для предотвращения образования отложений в коммуникациях их промывли азотной кислотой (7,0 моль/дм³) или водой, со сбором промывных растворов в один из реакторов (А-1₁,А-1₂).

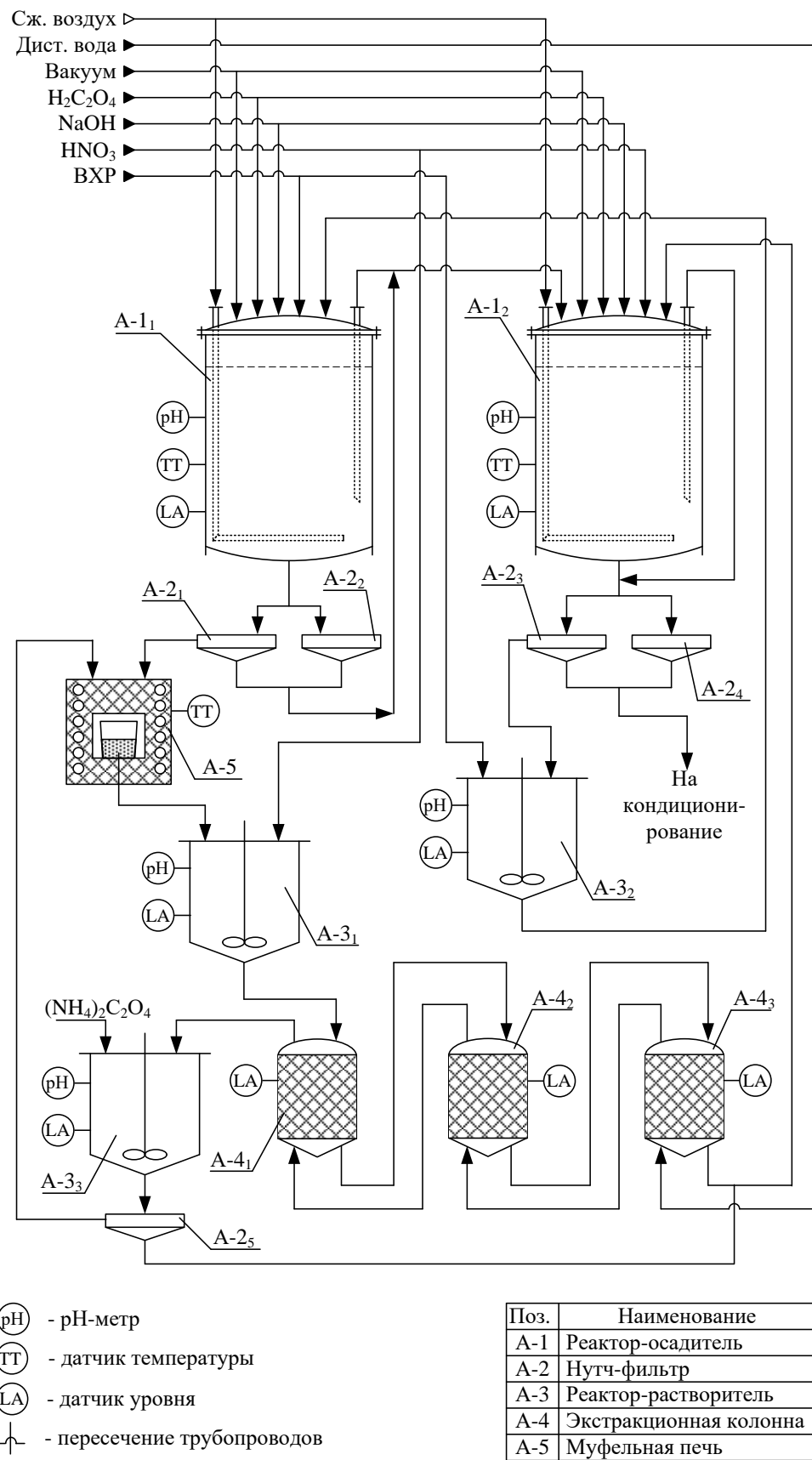


Рисунок 3.1 – Аппаратурно-технологическая схема выделения америция методом соосаждения на оксалате кальция

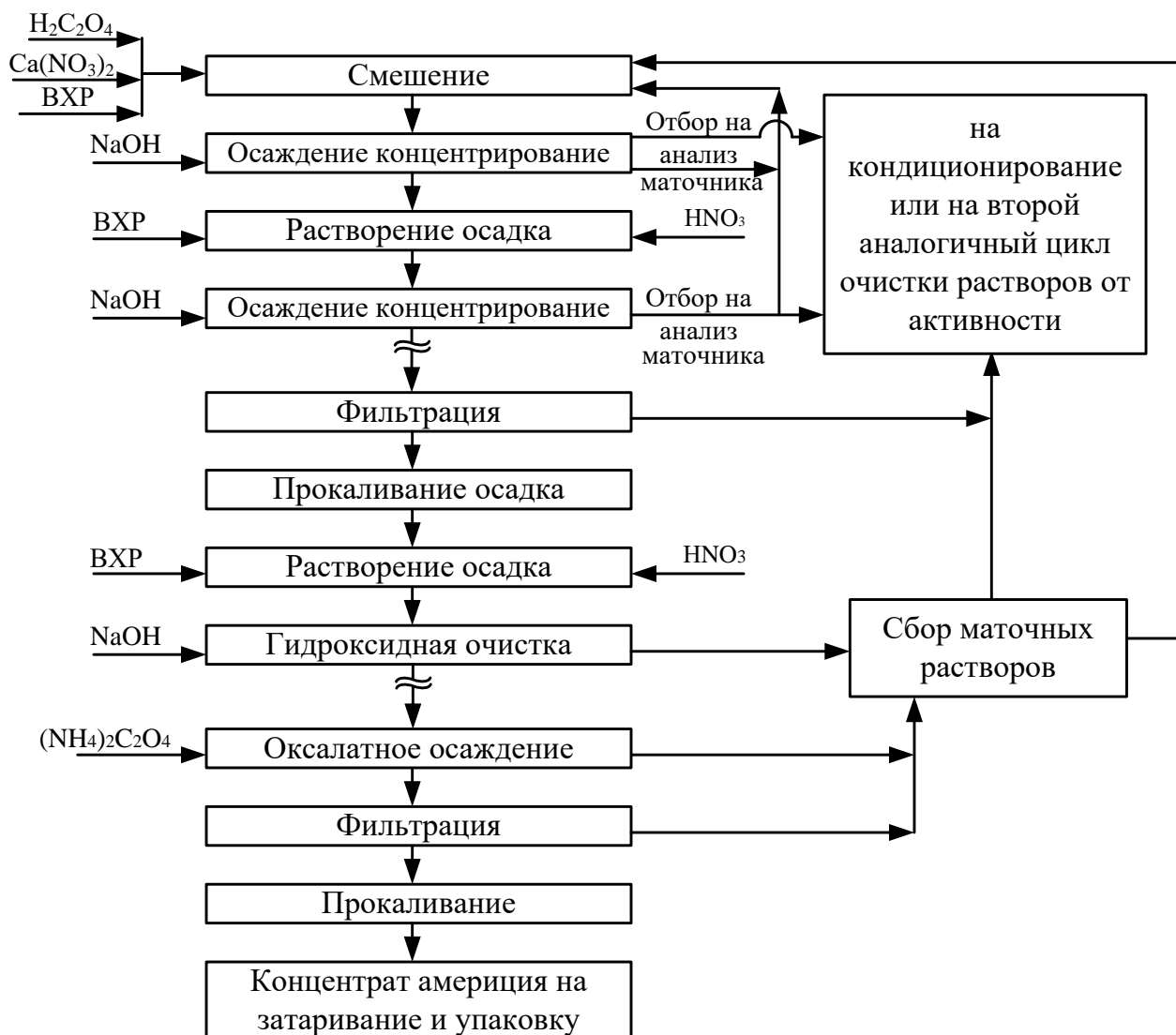


Рисунок 3.2 – Принципиальная схема очистки растворов от америция методом соосаждения с оксалатом кальция

Растворы гидроксида натрия, нитрата кальция, воды, азотной и щавелевой кислот принимали в реактор-осадитель (А-1₁, А-1₂) с заданным расходом и под контролем на щите технологического контроля (ЩТК) установки значения рН, температуры и уровня растворов в аппаратах (мерниках, реакторах и т.д.) при барботажном перемешивании.

Проведение опытно-промышленных испытаний по выделению америция из растворов проводили в два цикла очистки растворов с последующим получением концентрата америция.

Первый цикл выделения и концентрирования америция осуществляли в реакторе-осадителе А-1₁ до концентрации америция в растворе более 100 мг/дм³ (обычно от 100,0 до 500 мг/дм³), поскольку предельно допустимые уровни ионизирующего излучения определяются нормами радиационной безопасности НРБ-99/2009 и основными санитарными правилами обеспечения радиационной безопасности ОСПОРБ-99/2010. Поэтому, с целью не превышения

установленного основного предела дозы для персонала, с учётом применяемой защиты на установке, допускалось концентрирование америция до 500,0 мг/дм³.

После концентрирования получали осадок оксалата кальция, содержащий до 500,0 мг/дм³ америция, который направляли на очистку от примесей с использованием экстракции в последовательно соединенных аппаратах А-4_{1,2,3} (экстракционные колонны). В качестве экстрагента для очистки америция от примесей в экстракционных колоннах А-4_{1,2,3} использовали ТВЭКС-ТБФ (твёрдый экстрагент, продукт суспензионной сополимеризации стирола и дивинилбензола с использованием в качестве активной фазы экстрагента – трибутилфосфата). ТВЭКС-ТБФ не набухает в воде и растворах кислот, отличается высокими кинетическими показателями, характеризуется высокой радиационной устойчивостью и механической прочностью [149]. Из растворов после реэкстракции водой получали концентрат америция осаждением оксалатом аммония в реакторе-осадителе А-1₃ и с последующим прокаливанием осадка до оксидов в муфельной печи А-5.

Образующиеся от первого цикла маточные растворы, не проходящие по активности, направляли на второй цикл в реактор-осадитель А-1₂ для доочистки от америция.

3.2 Первый цикл выделения и концентрирования америция

Проведение опытно-промышленных испытаний по первому циклу выделения и концентрирования Am, показано на принципиальной схеме, представленной на рисунке 3.3.

Методика проведения исследований заключалась в том, что раствор содержащий америций с ранее установленными характеристиками (кислотность, α -активность, концентрация америция) передавали в реактор-осадитель А-1₁, после чего проводили предварительную нейтрализацию раствора гидроксидом натрия (от 14,0 до 16,0 моль/дм³) до значения кислотности от 0,2 до 0,1 моль/дм³ при постоянном перемешивании (барботажным методом), контролируя температуру раствора. Далее добавляли щавелевую кислоту из расчета от 10,0 до 15,0 г/дм³ на полученный объём и кальций до концентрации не менее 5,0 г/дм³ в растворе.

Раствор тщательно перемешивали, довели добавлением гидроксида натрия кислотность раствора до заданного значения. После чего его перемешивали около 2 часов и выдерживали ещё не менее 2 часов в реакторе-осадителе А-1₁. Затем осуществляли декантацию осветленной части раствора из А-1₁ (до остаточного объёма не более 15,0% от объёма реактора) в А-1₂ и отбирали пробу для анализа на кислотность, α -активность, концентрацию америция, кальция и оксалат-иона. По результатам анализа раствор направляли либо в бак сборник, либо в следующий реактор-осадитель А-1₂ на доочистку (второй цикл очистки).

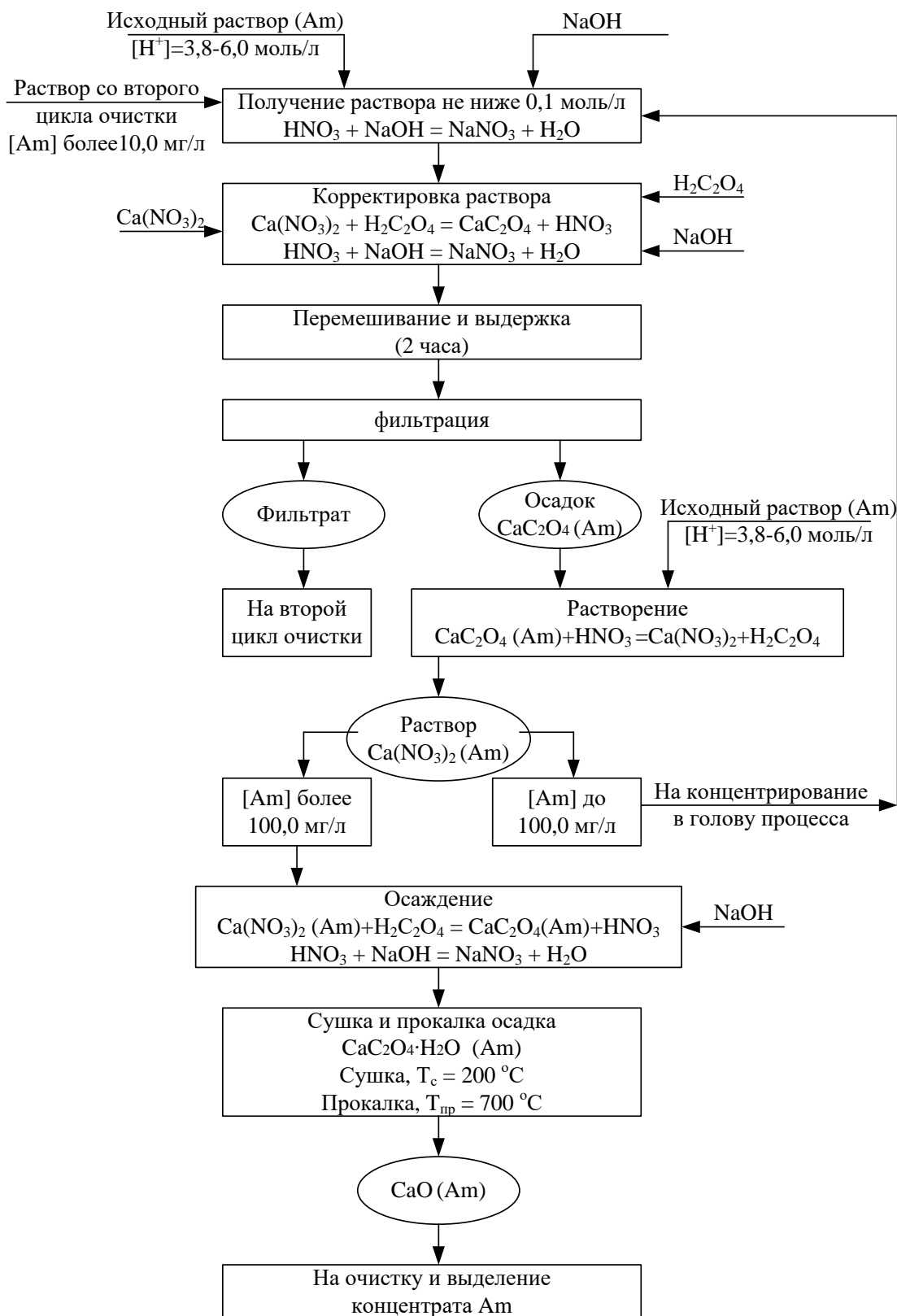


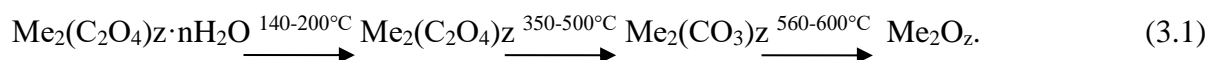
Рисунок 3.3 – Принципиальная схема первого цикла выделения и концентрирования америция

На оставшийся объем раствора в реакторе-осадителе А-1₁ после операции декантации принимали новую порцию раствора, содержащего америций, которую тщательно перемешивали около 2 часов, проводили вновь предварительную нейтрализацию

концентрированным гидроксидом натрия до кислотности от 0,2 до 0,1 моль/дм³, при постоянном перемешивании (барботажным методом), после чего отбирали пробу для анализа на кислотность, α -активность, концентрацию америция, кальция и оксалат-иона.

По результатам анализов корректировали концентрацию щавелевой кислоты и кальция до исходной концентрации (от 10,0 до 15,0 г/дм³ на полученный объём, а после предварительной нейтрализации по щавелевой кислоте и кальцию до концентрации не менее 5,0 г/дм³ в растворе). Раствор тщательно перемешивали, доводя его добавлением гидроксида натрия до заданного значения кислотности, после чего его перемешивали около 2 часов и выдерживали для отстаивания не менее 2 часов. Затем проводили декантацию осветленной части раствора из А-1₁ (до остаточного объёма не более 15,0% от объёма реактора) в А-1₂ и отбирали пробу для анализа на кислотность, α -активность, концентрацию америция, кальция и оксалат-иона. По результатам анализа раствор направляли либо в бак сборник на подготовку к захоронению, либо в следующий реактор-осадитель А-1₂ на доочистку (второй цикл очистки).

Такой процесс многократного концентрирования америция методом соосаждения с оксалатом кальция осуществляли до концентрации америция в объёме реактора-осадителя не менее 100,0 мг/дм³, после последующего осаждения проводили декантацию осветленной части раствора, а оставшиеся 15,0% объёма раствора от декантации в реакторе-осадителе А-1₁ с осадком барботировали и выдавали с донной части реактора осадителя на нутч-фильтры А-2₁ и А-2₂. Получаемый осадок на нутч-фильтрах собирали и затаривали в лодочки для последующей сушки и прокалки полученного осадка в муфельной печи А-5. Эта технологическая операция необходима для разрушения оксалат иона, наличие которого в растворе, во-первых, препятствует проведению экстракции ценных компонентов из-за образования не экстрагируемых комплексов, а во-вторых, разрушаясь под действием облучения, способствуют образованию углекислого газа, создавая газовыделение в системе. Поэтому необходимо разрушить оксалат ион и перевести экстрагируемые компоненты в нитратную форму для их экстракции ТБФ. Разрушение оксалатных соединений, под действием температуры, согласно литературным данным [91, 150], осуществляется по следующей схеме:



Поэтому прокалывание полученного по первому циклу осадка в муфельной печи А-5 проводили в два этапа: сначала при температуре 200 °С в течение 2 часов, удаляя воду, а затем в течении не менее 2 часов продолжали прокалывание при температуре 700 °С для получения устойчивой оксидной формы америция. Полученный осадок затаривали в контейнер, определяя лигатурную массу и отбирая пробу на содержание америция. После этого он передавался на хранение или на последующую очистку и выделение из него америция согласно принципиальной схемы, представленной на рисунке 3.5, раздела 3.4. Результаты проведенных

опытно-промышленных испытаний по первому циклу выделения и концентрированию америция, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Результаты опытно-промышленных испытаний по первому циклу

Количество циклов	Начальные данные					Конечные данные	
	Америций, г/дм ³	Кислотность, г/дм ³	Кальций, г/дм ³	Оксалат ион, г/дм ³	Америций 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							
1	0,180	289,8	10,0	10,1	0,177	0,003	10,5
2	0,083	245,7	9,9	10,2	0,258	0,002	4,3
3	0,076	270,9	10,2	10,1	0,332	0,002	1,7
4	0,084	283,5	10,2	10,2	0,415	0,001	0,4
5	0,089	283,5	10,3	10,1	0,503	0,001	0,6
Выгрузка осадка							
1	0,009	365,4	10,2	9,8	0,009	-	0,5
2	0,011	321,3	10,1	10,1	0,019	0,001	0,6
3	0,010	352,8	10,1	10,1	0,028	0,001	0,5
4	0,003	378,0	10,1	10,1	0,031	-	0,5
5	0,011	359,1	10,2	10,1	0,041	0,001	0,5
6	0,024	346,5	10,1	9,9	0,064	0,001	0,4
7	0,022	340,2	10,0	10,2	0,085	0,001	0,5
8	0,070	352,8	10,1	10,1	0,154	0,001	0,6
9	0,033	359,1	10,2	10,0	0,186	0,001	0,4
10	0,030	302,4	10,1	10,1	0,215	0,001	0,5
11	0,031	327,6	10,1	10,0	0,245	0,001	0,5
12	0,065	340,2	10,2	10,1	0,309	0,001	0,6
13	0,037	315,0	10,2	10,0	0,345	0,001	0,6
14	0,025	340,2	10,1	10,1	0,369	0,001	0,5
15	0,026	333,9	10,2	10,1	0,394	0,001	0,3
16	0,029	365,4	10,1	9,8	0,422	0,001	0,6
17	0,018	333,9	10,2	10,1	0,439	0,001	0,5
Выгрузка осадка							

Таким образом, проверив рекомендуемые параметры, следует отметить, что для максимального выделения и концентрирования америция желательно держать концентрацию кальция не менее $10,0 \text{ г/дм}^3$, при концентрации азотной кислоты от $0,6$ до $0,4 \text{ г/дм}^3$.

3.3 Второй цикл выделения америция перед кондиционированием

Проведение опытно-промышленных испытаний по второму циклу выделения америция перед кондиционированием показано на принципиальной схеме (рисунок 3.4).

Во второй реактор-осадитель А-1₂ принимают из первого реактора-осадителя А-1₁ растворы, не проходящие по активности. К таким растворам добавляли азотную кислоту или азотнокислые растворы, содержащие америций (с активностью менее чем раствор во втором реакторе-осадителе А-1₂), доводя их кислотность до $1,0 \text{ моль/дм}^3$, тщательно их перемешивали (барботажным методом), после чего отбирали пробу для анализа на кислотность, α -активность, концентрацию америция, кальция и оксалат-иона.

По результатам анализа добавляли в реактор-осадитель А-1₂ щавелевую кислоту из расчета от $10,0$ до $15,0 \text{ г/дм}^3$ на полученный объём, корректировали концентрацию кальция до $5,0 \text{ г/дм}^3$. Раствор после этого тщательно перемешивали, доводили его кислотность до кислотности не ниже $0,1 \text{ моль/дм}^3$ добавлением гидроксида натрия, после чего раствор ещё раз тщательно перемешивали в течение $1,5$ - 2 часов, выдерживали и отстаивали не менее 2 часов. Затем проводили декантацию осветленной части раствора до остаточного объёма не более 15% от объёма реактора-осадителя А-1₂, используя нугч-фильтры А-2₃ и А-2₄. Далее отбирали пробу для анализа на кислотность, α -активность, концентрации Am, кальция и оксалат-иона.

По результатам анализа раствор направляли либо в бак-сборник на подготовку к кондиционированию, либо возвращали в реактор осадитель на повторную очистку от америция с увеличением исходных компонентов: осадителя (щавелевой кислоты из расчета $20,0 \text{ г/дм}^3$ на полученный объём и концентрации кальция не менее $10,0 \text{ г/дм}^3$). Вышеописанные операции повторяли многократно.

На оставшийся объём раствора во втором реакторе-осадителе после операции декантации принимали новую порцию растворов, не проходящих по активности, и проводили многократное концентрирование америция методом соосаждения с оксалатом кальция до концентрации америция в объёме реактора-осадителя А-1₂ более $10,0 \text{ мг/дм}^3$.

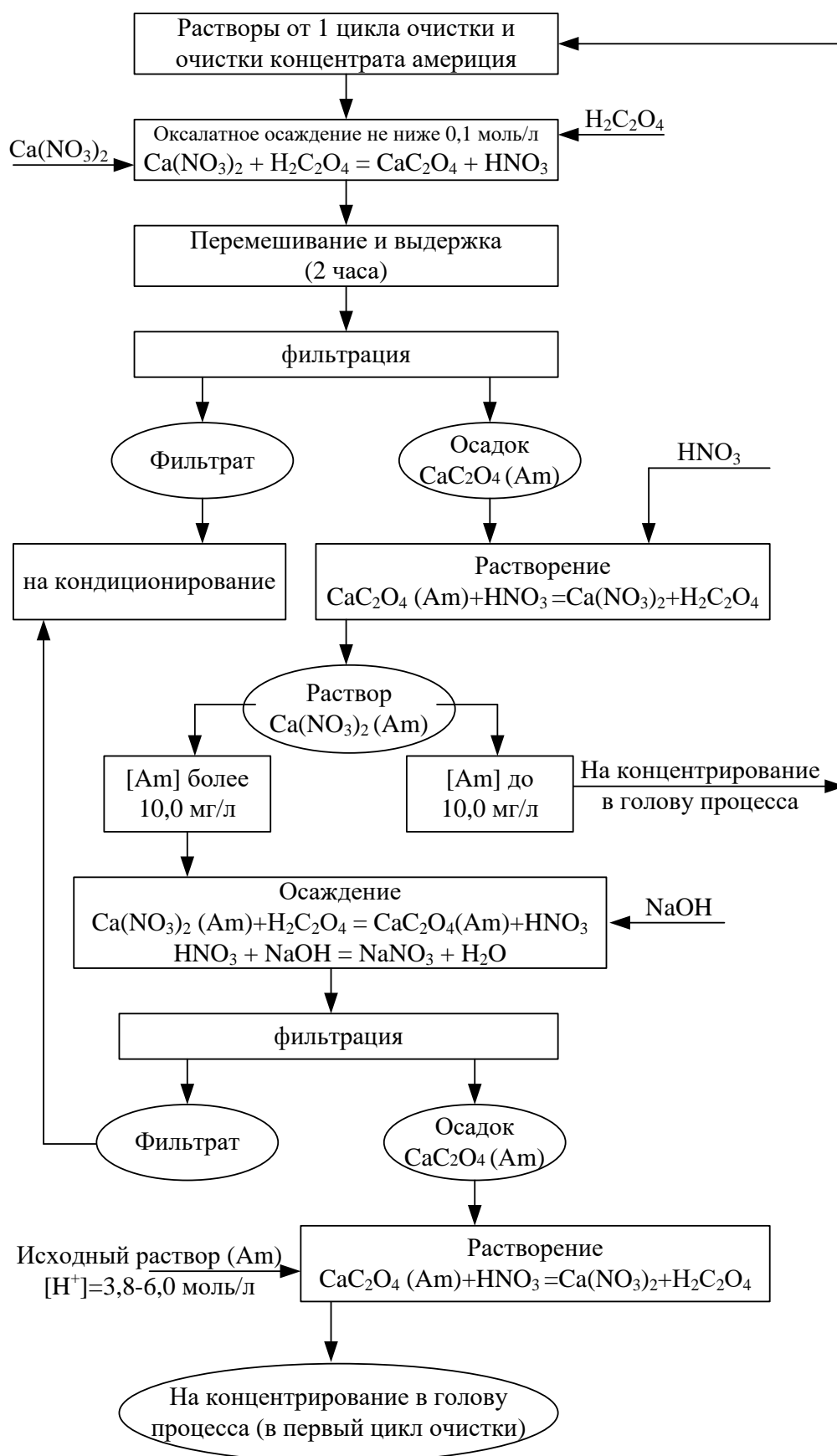


Рисунок 3.4 – Принципиальная схема второго цикла выделения америция перед кондиционированием

После последующего осаждения проводили декантацию осветленной части раствора, а

оставшиеся 15% объёма раствора от декантации в реакторе-осадителе А-1₂ с осадком барботировали и выдавали с донной части реактора осадителя на нутч-фильтры А-2₃ и А-2₄. Получаемый осадок на нутч-фильтрах А-2₃ и А-2₄ собирали и загружали в реактор-растворитель А-3₂, куда подавали исходный раствор содержащий америций (с кислотностью 3,8-6,0 моль/дм³), направляемый на выделение и концентрирование америция в первый цикл схемы. Раствор тщательно перемешивали и после полного растворения осадка в реактор-растворителе А-3₂, раствор передавали в реактор-осадитель А-1₁ для дальнейшего концентрирования и выделения америция по выше описанной схеме, представленной в разделе 3.2. Результаты проведенных опытно-промышленных испытаний по второму циклу представлены в таблице 3.2

Таблица 3.2 – Результаты проведенных опытно-промышленных испытаний по второму циклу

Количество циклов	Начальные данные раствора от 1 цикла					Конечные данные		Примечание
	Америций, г/дм ³	Кислотность, г/дм ³	Кальций, г/дм ³	Оксалат ион, г/дм ³	Накопление Am 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 захоронение
2	0,003	8,4	4,9	9,8	0,007	0,019	5,5	На захоронение
3	0,002	5,3	4,9	9,7	0,009	0,021	2,7	На захоронение
4	0,002	2,8	5,1	10,0	0,011	0,017	0,7	На захоронение
5	0,001	0,5	5,0	10,1	0,012	0,013	0,4	На захоронение
6	0,002	1,7	5,1	10,2	0,014	0,011	0,5	На захоронение
7	0,002	1,2	5,0	10,0	0,016	0,013	0,5	На захоронение
Выгрузка осадка и отправка его в первый цикл								
1	0,003	10,5	10,1	10,1	0,003	0,024	9,8	На захоронение
2	0,002	4,3	10,2	10,2	0,005	0,010	2,6	На захоронение
3	0,002	1,7	10,1	10,1	0,007	0,011	0,8	На захоронение
4	0,001	0,4	10,2	10,3	0,008	0,007	0,3	На захоронение
5	0,001	0,6	10,1	10,1	0,009	0,006	0,5	На захоронение
Выгрузка осадка и отправка его в первый цикл								
1	-	0,5	10,1	10,1	-	0,016	0,4	На захоронение
2	0,001	0,6	10,2	10,1	0,001	0,010	0,4	На захоронение
3	0,001	0,5	10,2	10,2	0,002	<0,004	0,2	На захоронение
4	-	0,5	10,1	10,2	0,002	<0,004	0,2	На захоронение
5	0,001	0,5	10,2	10,1	0,003	<0,004	0,3	На захоронение

Количество циклов	Начальные данные раствора от 1 цикла					Конечные данные		Примечание
	Америций, г/дм ³	Кислотность, г/дм ³	Кальций, г/дм ³	Оксалат ион, г/дм ³	Накопление Am в А-21, г/дм ³	Америций в декантате, мг/дм ³	Кислотность в декантате, г/дм ³	
6	0,001	0,4	10,1	10,2	0,004	<0,004	0,3	На захоронение
7	0,001	0,5	10,1	10,2	0,005	0,004	0,4	На захоронение
8	0,001	0,6	9,9	10,0	0,006	0,004	0,6	На захоронение
9	0,001	0,4	10,2	10,1	0,007	0,004	0,4	На захоронение
10	0,001	0,5	10,2	10,1	0,008	0,011	0,5	На захоронение
11	0,001	0,5	10,1	10,2	0,009	0,005	0,3	На захоронение
12	0,001	0,6	10,2	10,1	0,010	0,024	0,6	На захоронение
13	0,001	0,6	10,0	10,3	0,011	0,006	0,2	На захоронение
14	0,001	0,5	10,2	10,2	0,012	0,011	0,4	На захоронение
15	0,001	0,3	10,2	10,0	0,013	0,012	0,3	На захоронение
16	0,001	0,6	10,0	9,8	0,004	10,8	0,6	Возврат
Возврат	0,010	0,6	10,2	10,5	0,014	0,026	0,2	На захоронение
17	0,001	0,5	10,2	10,1	0,015	0,014	-	На захоронение
Выгрузка осадка в первый цикл								

Таким образом, проверив рекомендуемые параметры, следует отметить, что для максимального выделения америция перед кондиционированием растворов желательно держать концентрацию кальция не менее 10,0 г/дм³, а азотной кислоты от 0,5 до 0,2 г/дм³.

3.4 Очистка концентрата америция от примесей

Проведение опытно-промышленных испытаний по очистке концентрата америция от примесей показано на принципиальной схеме, представленной на рисунке 3.5.

Осадок концентрата америция, полученный согласно технологии, описанной в разделе 3.2, с известными данными по лигатурной массе и содержанию америция передавали на растворение в реактор-растворитель А-31.

Растворение осадка, содержащего америций, проводили в реакторе-растворителе А-31, добавляя азотную кислоту (4,0 моль/дм³), доводя кислотность раствора до 0,1-0,5 моль/дм³ и тщательно перемешивая, после чего отбирали пробу для анализа на кислотность, α -активность, концентрацию америция.

Подготовленный раствор в реакторе-растворителе А-31 с заданным расходом направляли на экстракцию в последовательно соединенные аппараты А-4_{1,2,3} (экстракционные колонны, рисунок 3.1). В качестве экстрагента для очистки америция от примесей в экстракционных

колоннах А-4_{1,2,3} использовали ТВЭКС-ТБФ. Это твердый экстрагент, продукт суспензионной сополимеризации стирола и дивинилбензола с использованием в качестве активной фазы экстрагента – трибутилфосфата [149].

Экстракция америция на ТБФ описывается уравнением:



Представленный механизм экстракции америция был подтвержден разными авторами [8, 64].

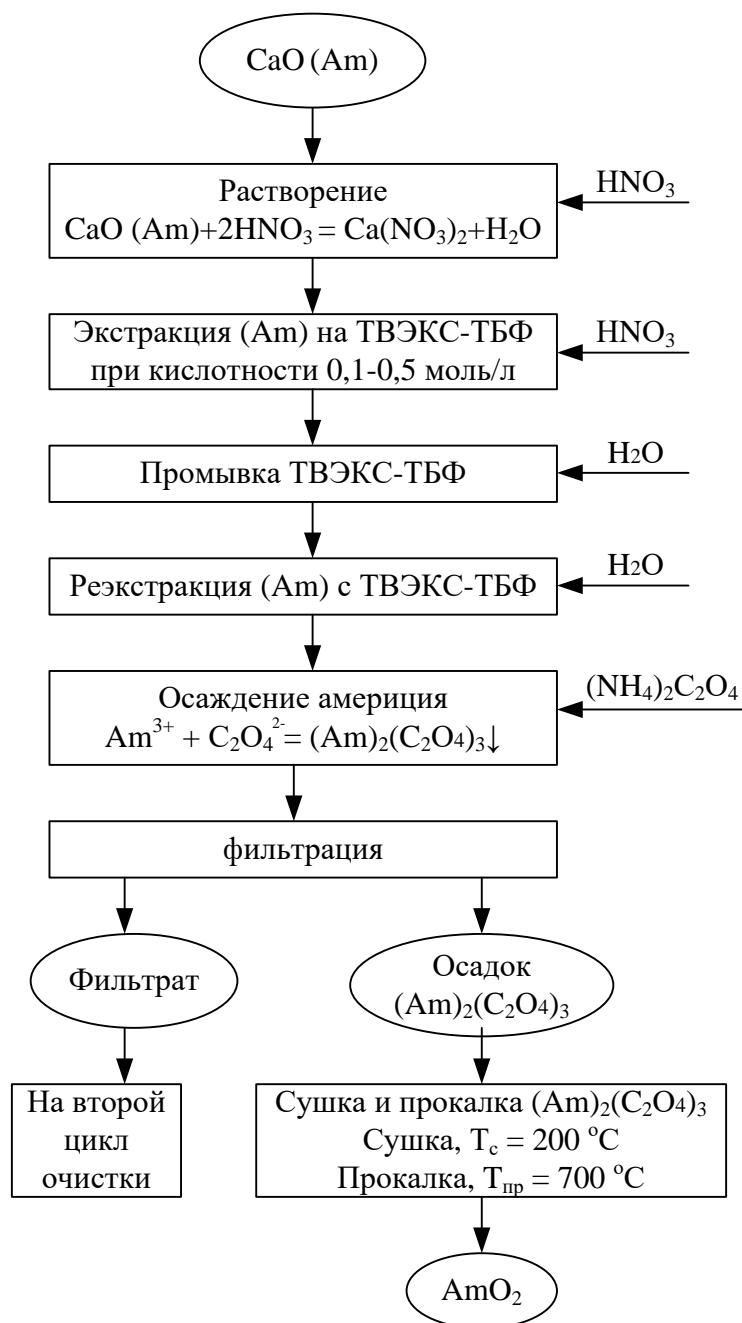


Рисунок 3.5 – Принципиально-технологическая схема очистки концентрата америция от примесей

После экстракции раствор возвращали на второй цикл очистки в реактор-осадитель А-12

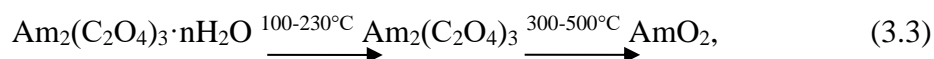
для последующей подготовки раствора к доочистке от америция и последующему захоронению согласно технологии, описанной в разделе 3.3. Промывку и реэкстракцию в экстракционных колоннах А-4_{1,2,3} проводили в обратном направлении (противотоком к исходному раствору) дистиллированной водой. Растворы от промывки и реэкстракции экстракционных колонн А-4_{1,2,3} собирали в реактор-осадитель А-3₃, тщательно перемешивали и отбирали пробу для анализа на кислотность, α -активность и концентрацию америция.

По результатам анализа добавляли в реактор-осадитель А-3₃ заданное количество кристаллического оксалата аммония (согласно условиям образования осадка оксалата америция, представленным в разделе 2.2.2), тщательно перемешивая, и выдерживали раствор в течение 1,5-2 часов для формирования осадка.

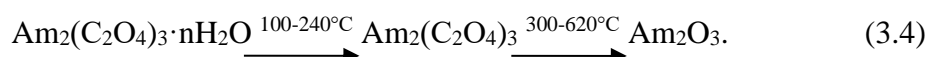
Затем проводили фильтрацию раствора через нутч-фильтр А-2₅, после чего фильтрат направляли на второй цикл очистки в реактор-осадитель А-1₂ для последующей подготовки раствора к очистке от америция и последующему захоронению согласно технологии, описанной в разделе 3.3.

Получаемый осадок на нутч-фильтре А-2₅ собирали и затаривали в кварцевые чашечки для последующей сушки и прокалки полученного осадка в муфельной печи А-5. Разложение оксалата америция согласно литературным данным [91, 150] осуществляется по следующим схемам:

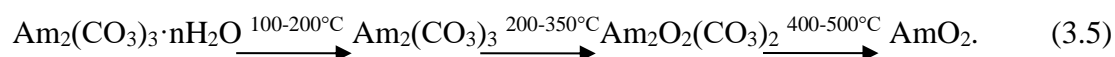
- на воздухе:



- в вакууме:



Под действием собственного α -излучения америция оксалат америция разлагается, превращаясь в карбонат $\text{Am}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Реакция разложения является реакцией первого порядка с константой скорости (для америция-241) $(0,22 \pm 0,04)$ сутки⁻¹. Газ, выделяющийся при реакции разложения, содержит смесь CO_2 и CO с преобладанием CO . Конечным продуктом разложения карбоната америция, согласно литературным данным [8, 151], является AmO_2 , образующийся при 450-500 °С, согласно схеме:



Диоксид америция является наиболее устойчивым соединением четырехвалентного америция с кислородом. Свежеприготовленный диоксид представляет собой кристаллический порошок, не растворимый в воде, в котором с течением времени за счет самооблучения может произойти как изменение типа структуры вещества, так и его полная аморфизация [152, 153].

Установлено, что состав AmO_2 близок к стехиометрическому и выражается формулой $\text{AmO}_{1,98-0,02}$, в диапазоне температур 600-700 °С, при температуре 890 °С соединение отвечает

составу $\text{AmO}_{2,1}$, выше $1000\text{ }^\circ\text{C}$, происходит обратимое выделение кислорода [8]. В связи с этим, прокаливание полученного осадка в муфельной печи А-5 проводили в два этапа: сначала при температуре $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов, а затем в течение не менее 2 часов прокаливание продолжали при $700\text{ }^\circ\text{C}$ для получения устойчивых оксидных форм америция [89, 151, 153].

Полученный осадок затаривали в контейнер, определяли лигатурную массу, отбирали пробу на содержание америция. После этого он передавался на хранение или для проведения дальнейших работ в соответствии с требованиями заказчика.

Таким образом, на АО «СХК» были проведены опытно-промышленные испытания по выделению америция из реальных растворов. За период проведения испытаний по разработанной технологии выделения америция на оксалате кальция переработали свыше 200 м^3 растворов. Проверив рекомендуемые параметры, следует отметить, что для максимального выделения америция перед кондиционированием растворов желательно держать концентрацию кальция не менее $10,0\text{ г/дм}^3$, при концентрации азотной кислоты от $0,5$ до $0,2\text{ г/дм}^3$.

При переработке раствора, содержащего америций, получили его диоксид с содержанием примесей менее $0,1\text{ мас. \%}$ [40]. Основные результаты опытно-промышленных испытаний разработанной технологии представлены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Основные результаты опытно-промышленных испытаний

Показатель	$[\text{H}^+]_{\text{исх}}$, моль/ дм^3	$[\text{H}^+]_{\text{кон}}$, моль/ дм^3	$[\text{Am}]_{\text{исх}}$, мг/ дм^3	$[\text{Am}]_{\text{кон}}$, мг/ дм^3	$\alpha_{\text{исх}}$, 10^9 , Бк/ дм^3	$\alpha_{\text{кон}}$, 10^6 , Бк/ дм^3
Max значение	6,1	0,2	310,7	0,028	39,5	3,6
Min значение	3,7	0,001	3,3	<0,004	0,4	0,05
Среднее значение	5,3	0,08	57,8	0,015	6,8	1,72

В результате проведенных опытно-промышленных испытаний по выделению америция из реальных растворов установлено, что метод соосаждения америция с оксалатом кальция позволяет очищать радиоактивные растворы, осуществляя при этом концентрирование и выделение америция. Оформлена заявка на изобретение по данной технологии и получен патент (патент РФ № 2477758 «Способ извлечения америция»), который внедрен и используется на АО «СХК».

Выводы по главе 3

1 На основании проведенных научно-исследовательских работ по изучению процесса

выделения америция из растворов, имеющих сложный химический состав, в широком интервале концентраций (Na, Mg, Ca, Ba, Al, Cr, Fe, Mn, Ni, V, W, Si, Cu, Ti, F, Cl и другие), методом соосаждения с оксалатными соединениями на АО «СХК» были проведены исследования по очистке реальных растворов содержащих америций.

2 Предложена аппаратурно-технологическая и принципиальная схемы выделения америция из растворов методом соосаждения на оксалате кальция, предусматривающие следующие основные этапы проведения процесса:

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

3 Установлено, что для более полного выделения америция и снижения активности раствора методом соосаждения с оксалатом кальция необходимо использовать два цикла последовательного осаждения. При этом в первом цикле выделения америций в твердую фазу перераспределяется от 95,0 до 99,0%, а доочистка растворов перед кондиционированием проводится на втором цикле очистки растворов.

4 За период проведения исследований по разработанной технологии выделения америция на оксалате кальция переработано свыше 200 м³ растворов высокоактивных растворов, осуществляя при этом концентрирование и выделение америция. При переработке раствора, содержащего америций, получили его диоксид с содержанием примесей менее 0,1 мас. %.

5 Оформлена заявка на изобретение по предложенной технологии и получен патент (патент РФ № 2477758 «Способ извлечения америция»), который внедрен и на АО «СХК».

Заключение

В настоящее время активно изучаются и предлагаются различные способы выделения америция, поскольку безопасное обращение с радиоактивными элементами является необходимым условием развития атомного энергопромышленного комплекса. Большинство из описанных в литературе процессов извлечения америция предназначены скорее для получения концентратов с целью последующего захоронения или трансмутации. Экстракционные и ионообменные методы – одни из наиболее привлекательных, но эти процессы требуют сложного и дорогостоящего оборудования. Главные трудности при концентрировании и выделении радионуклидов связаны с их низкой концентрацией по отношению к присутствующим в растворах примесям. Поэтому селективное выделение америция из растворов, имеющих сложный химический и радиохимический состав, этими методами достаточно проблематично и технология обращения с которыми до сих пор окончательно еще не разработана. В связи с этим использование методов соосаждения с носителями наиболее приемлемы для адаптации в действующих производствах.

В работе в качестве соосадителя был выбран оксалат кальция, поскольку он наименее растворимый из оксалатов щелочноземельных металлов и способен при прочих равных условиях образовывать больший объём осадка. При высокой концентрации нитратов металлов оксалат кальция позволяет количественно очищать раствор от радионуклидов, захватывая их в осадок и оставляя сопутствующие примеси в растворе, а хорошая растворимость осадка оксалата кальция в кислоте позволяет проводить процесс соосаждения, многократно концентрируя на нём ценный компонент из раствора. Доступность, простота получения и обращения с реагентом является преимуществом перед рассмотренными соосадителями, что позволило остановить выбор на данном реагенте.

В работе рассмотрены характеристики и составы исходных: азотнокислых растворов, содержащих америций (образовавшихся в результате переработки и очистки плутония), гидроксидных осадков (образовавшихся в процессе нейтрализации азотнокислых растворов, содержащих америций), жидкие органических радиоактивных растворов (компоненты экстракционных систем и вакуумные масла, загрязненные америцием). Рассмотрены особенности определения рН в растворе с высоким солесодержанием, условия образования в них осадка оксалата кальция, особенности определения содержания ионов оксалата в растворе щавелевой и азотной кислот, влияние солесодержания и кислотности раствора на концентрацию в нем ионов кальция и оксалата, растворимость осадителя – оксалата кальция и влияние примесей и кислотности на образование осадка оксалата кальция и его морфология.

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. Определено, что для улавливания частиц образующегося осадка оксалата кальция необходимо доводить кислотность раствора не ниже $0,1$ моль/дм³. При этом формируется кристаллический хорошо фильтрующийся осадок оксалата кальция с размером частиц от $2,0$ до $5,0$ мкм.

Приведена методика проводимых экспериментов и схема лабораторной установки соосаждения америция на оксалате кальция. На модельных растворах исследована очистка растворов, содержащих америций, методом соосаждения с оксалатом кальция, изучено влияние продолжительности нейтрализации на кинетику седиментации осадка оксалата кальция, условия образования осадка оксалата америция, включающие изучение растворимости оксалата америция.

Расчетными и графическими методами установлено, что соосаждение из нитратных растворов америция с оксалатом кальция в большей степени обусловлено адсорбцией микрокомпонента – америция на поверхности имеющегося или вновь образующегося макрокомпонента – оксалата кальция. Это подтверждается тем, что:

- адсорбция америция на оксалате кальция из кислых нитратных растворов наилучшим образом описывается моделью Ленгмюра, что соответствует образованию мономолекулярного сорбционного слоя в данных условиях;

- 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 $\lg C_1 - \lg C_2$ представляет собой прямую линию с углом наклона 26° , что менее 45° , характеризующего изоморфное соосаждение.

Впервые установлено, что вследствие меньших затрат времени. выделение америция из растворов можно проводить многократным соосаждением на носителе – оксалате кальция. Установлено, что при использовании метода многостадийного соосаждения америция на оксалате кальция происходит первоначальная очистка америция от примесей, находящихся в растворе, и концентрирование самого америция с $43,0$ мг/дм³ до $390,6$ мг/дм³.

В результате проведенных исследований с реальными растворами при концентрации в них америция от $98,8$ до $504,1$ мг/дм³ определены оптимальные параметры, которые позволяют максимально эффективно извлекать основной компонент без перерасхода реагентов и проводить его очистку от примесей:

- концентрация ионов кальция в растворе должна быть не менее $5,0$ г/дм³;
- избыточная концентрация ионов оксалата сверх стехиометрии должна быть не менее $10,0$ г/дм³;
- кислотность в момент соосаждения должна находиться не ниже $0,1$ моль/дм³;

- продолжительность осаждения – 2 часа.

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

- показана возможность выделения америция из ГО с содержанием влаги от 35,7% до 75,1%;

- определен режим очистки америция от магния включающий в себя трехкратную промывку осажденного гидроксида америция в дистиллированной воде (после его выделения из раствора от переработки осадка, полученного соосаждением с оксалатом кальция), растворение гидроксида америция в азотной кислоте (при нагревании), осаждение оксалата $\text{Am}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ добавкой аммония щавелевокислого, промывку осадка оксалата америция (после его выделения из раствора от переработки осадка, полученного соосаждением с оксалатом кальция);

- разработана технологическая схема очистки ГО от радиогенных примесей, которая позволяет получить очищенный от примесей AmO_2 с показателями качества до 780 г/кг по америцию и содержанием примесей 0,1% мас.

Оформлена заявка на изобретение по предложенной технологии и получен патент (патент РФ № 2508413 «Способ извлечения америция из отходов»), который внедрен на АО «СХК».

Исследована возможность биоокисления органических радиоактивных растворов (смесь масел марок ВМ1, ВМ4, ВМ5, И20, И50 и других, загрязненных радионуклидами плутония, урана и другими) в жидкой среде выделенной ассоциацией углеводородокисляющих микроорганизмов, представленной следующими видами бактерий: *Pseudomonas stutzeri*, *Pseudomonas putida*, *Bacillus cereus* и *Arthrobacter globiformis*. В результате проведенных исследований экспериментально установлено интенсивное развитие используемых углеводородокисляющих микроорганизмов в среде с радиоактивным маслом. Показано, что при культивировании в течение 60 суток численность УОМ возрастает на 5-6 порядков и составляет от 6,0 до $8,0 \cdot 10^9$ КОЕ/мл. Снижение концентрации радиоактивных масел в процессе биохимического окисления составило от 80,0 до 82,0 %. Общая α -активность и содержание радионуклидов в радиоактивном масле снижается на 37-43 % и составила $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^6$ Бк/дм³ (0,009 мг/дм³ америция) при 25,0 % и $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^6$ Бк/дм³ (0,008 мг/дм³ по америцию) при 50,0% исходной концентрации масла. Разработан способ биодеструкции радиоактивного масла с использованием микроорганизмов путем разрушения масел микробными экзоферментами, который позволяет эффективно с малыми затратами подготавливать жидкие органические радиоактивные масла к дальнейшей переработке осадительными способами, в том числе с помощью разработанного метода (патент РФ № 2477758 «Способ извлечения америция»).

Предложена аппаратурно-технологическая и принципиальная схемы выделения

америция из растворов методом соосаждения на оксалате кальция, предусматривающая следующие основные этапы проведения процесса:

- 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, передача растворов на дальнейшее кондиционирование;
- прокаливание оксалатного осадка до оксидов, растворение и очистка концентрата америция от примесей экстракционным методом с получением товарной продукции.

Установлено, что для более полного выделения америция и снижения активности раствора с ВАО до САО, методом соосаждения с оксалатом кальция необходимо использовать два цикла последовательного осаждения. При этом в первом цикле выделения америция в твердую фазу перераспределяется от 95,0 до 99,0%, а доочистка растворов перед кондиционированием проводится на втором цикле очистки растворов.

За период проведения исследований по разработанной технологии выделения и концентрирования америция на оксалате кальция переработано свыше 200 м³ растворов высокоактивных растворов, осуществляя при этом концентрирование и выделение америция. При переработке раствора, содержащего америций, получили его диоксид с содержанием примесей менее 0,1 мас. %.

Оформлена заявка на изобретение по предложенной технологии и получен патент (патент РФ № 2477758 «Способ извлечения америция»), который внедрен на АО «СХК».

Список литературы

1. Селявский В.Ю. Исследование процесса очистки водно-хвостовых растворов, содержащих радионуклиды, методом соосаждения с оксалатными соединениями / В.Ю. Селявский, В.В. Скрипников, С.А. Житков и др. // Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность. Матер. Отраслевой НПК молодых спец-ов и аспирантов. – 2010: Изд-во «СТИ» НИЯУ МИФИ, Северск. – С. 106-110.
2. Смирнов И.В. Экстракция актинидов и продуктов деления полифункциональными и макроциклическими соединениями: общие закономерности и применение при переработке ВАО: автореф. дис. ... д-ра хим. наук : 02.00.14 / Смирнов Игорь Валентинович. – СПб., 2009. – 47 с.
3. Тананаев И.Г. Современные технологии экстракционного фракционирования радиоактивных отходов высокого уровня активности [Электронный ресурс] / И.Г. Тананаев // Сообщество экспертов. – Режим доступа: <http://nuclearwaste.report.ru/material.asp?MID=393>.
4. Мясоедов Б.Ф. Методы разделения и концентрирования в решении актуальных проблем радиохимии // Российский химический журнал. – 2005. – Т. XLIX, №2. – С. 64-67.
5. Аляпышев М.Ю. Экстракция радионуклидов диамидами дипиколиновой кислоты: автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.14 / Аляпышев Михаил Юрьевич. – СПб., 2008. – 20 с.
6. Харитонов О.В. Выделение америция-241 методом вытеснительной комплексообразовательной хроматографии: автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.14 / Харитонов Олег Викторович. – М., 2008. – 24 с.
7. Шумилова Ю.В. Сорбционное извлечение америция-241 из высокофонового плутония с применением фосфорсодержащих сорбентов / Ю.В. Шумилова, В.М. Гелис, В.В. Милютин // Материалы III Международного симпозиума «Сорбция и экстракция: проблемы и перспективы». Владивосток, 20-24 сентября 2010. – С. 174-176.
8. Мясоедов Б.Ф. Аналитическая химия трансплутониевых элементов / Б.Ф. Мясоедов, Л.И. Гусева, И.А. Лебедев и др. – М.: Наука, 1972. – 376 с.
9. Андрюшин И.А. Обзор проблем обращения с радиоактивными отходами и отработавшим ядерным топливом / И.А. Андрюшин, Ю.А. Юдин. – Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2010. – 119 с.
10. Агапов А.М. Проблемы РАО и ОЯТ: перспективы их решения / А.М. Агапов, Р.В. Арутюнян, С.Н. Брыкин и др. // Атомная стратегия. – 2004. – № 13. – С. 8-9.

11. Сибирский химический комбинат. Химико-металлургический завод [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://atomsib.ru/ru/struktura-kombinata/химико-металлургический-завод>.
12. Селявский В.Ю. Исследование процесса очистки технологических водно-хвостовых растворов от америция / В.Ю. Селявский, В.В. Лазарчук, В.В. Скрипников и др. // Отчет о НИР. – Северск: АО «Сибирский химический комбинат», 2008. – 35 с.
13. Основы радиохимии, методы выделения и разделения радиоактивных элементов: учебное пособие / И.И. Жерин, Г.Н. Амелина. – Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2009. – 196 с.
14. Красноперова А.П. Основы радиохимии и радиоэкологии: учебное пособие для вузов / А.П. Красноперова. – Харьков: Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, 2010. – 351 с.
15. Лызлова Е.В. Выделение и концентрирование актинидов из азотнокислых растворов с применением новых ионообменных материалов: дис. ... канд. техн. наук : 05.17.02 / Лызлова Евгения Викторовна. – М., 2014. – 147 с.
16. Аналитическая химия урана и тория / под ред. П.Н. Палея. – М.: Издательство иностранной литературы, 1956. – 365 с.
17. Копырин А.А. Технология производства и радиохимической переработки ядерного топлива / А.А. Копырин, А.И. Карелин, В.А. Карелин. – М.: ЗАО «Издательство Атомэнергоиздат», 2006. – 576 с.
18. Матюха В.А. Оксалаты редкоземельных элементов и актиноидов / В.А. Матюха, С.В. Матюха. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: ИздАТ, 2008. – 607 с.
19. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М.: Химия, 1989. – 448 с.
20. Попова Н.Н., Сорбция америция (III) из многокомпонентных растворов сорбентами на основе макроциклических полиэфиров / Н. Н. Попова // Журнал неорганической химии. – 2011. – Т. 56, № 7. – С. 1196-1201.
21. Пеннемен, Р. Радиохимия америция и кюрия: пер. с англ. / Р. Пеннемен, Т. Кинен. – М.: Издательство иностранной литературы, 1961. – 96 с.
22. Селявский В.Ю. Исследование процесса очистки водно-хвостовых растворов от америция с использованием оксалата кальция / В.Ю. Селявский, В.Г. Кочетков, С.А. Житков, А.С. Буйновский, В.Л. Софронов // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56, № 4/2. – С. 257-264.
23. Кузнецов В.И. Концентрирование актиноидов соосаждением с органическими

соосадителями / В.И. Кузнецов. – М.: Атомиздат, 1968. – 232 с.

24. Хлопин В.Г. Избранные труды. Т. 1 / В.Г. Хлопин. – М.-Л.: АН СССР, 1957. – 375 с.

25. Хан О. Прикладная радиохимия / О. Хан. – М.-Л.: Госхимиздат, 1947. – 276 с.

26. Быховский Д.Н. О некоторых закономерностях соосаждения при образовании аномальных смешанных кристаллов / Д.Н. Быховский // Доклады Академии наук СССР. – 1962. – Т. 145, №4. – С. 845-848.

27. Быховский Д.Н. О растворимости оксалата америция / Д.Н. Быховский // Радиохимия. – 1968. – Т.10, № 6. – С. 705-708.

28. Мелихов И.В. Сокристаллизация / И.В. Мелихов, М.С. Меркулова. – М.: Химия, 1975. – 280 с.

29. Быховский Д.Н. О растворимости оксалата америция / Д.Н. Быховский // Радиохимия. – 1984. – Т.26, № 5. – С. 679-686.

30. Быховский Д.Н. О растворимости оксалата америция / Д.Н. Быховский, И.К. Петрова // Радиохимия. – 1974. – Т.16, № 1. – С. 31-34.

31. Павлов-Веревкин Б.С. Поведение микроколичеств америция в процессе коагуляционной дезактивации сбросных вод / Б.С. Павлов-Веревкин // Радиохимия. – 1969. – Т. 11, № 6. – С. 732-734.

32. Миллер А.Д. Концентрирование осажждением с карбонатом кальция и определения ряда микроэлементов, природных вод, водных вытяжек и сточных вод / А.Д. Миллер, Р.И. Либина // Журнал прикладной химии. – 1959. – № 12. – С. 2624-2631.

33. Химия радионуклидов / В.М. Гелис, Э.П. Магомедбеков, А.В. Очкин, С.И. Ровный. – Озёрск, 2008. – 150 с.

34. Madic C. Application of Extraction Chromatography to the Recovery of Neptunium, Plutonium and Americium from an Industrial Waste / C. Madic, C. Kertesz, R. Sontag et. Al. // Separ. Sci. Tehno. – 1980. – V.15, N 4. – P 745-762.

35. Пазухин Э.М. Механизм осаждения плутония (IV) и европия (III) с оксалатом кальция / Э.М. Пазухин, Р.В. Брызгалова // Журнал общей химии. – 1977. – Т. XLIX. – №. 1. – С. 15-20.

36. Третья Российская конференция по радиохимии. Радиохимия-2000. Санкт-Петербург, 28 ноября – 1 декабря 2000г.: тезисы докладов / Спб: ГУП НПО Радиевый институт имени В.Н. Хлопина, 2000. – 278 с.

37. Глаговский Э.М. О растворимости оксалата америция / Э.М. Глаговский, С.В. Юдинцев, А.В. Куприн // Радиохимия. – 2001. – Т.43, № 6. – С. 557-562.

38. Куляко Ю.М. О растворимости оксалата америция / Ю.М. Куляко, С.А. Перевалов, С.Е. Винокуров // Радиохимия. – 2001. – Т.43, № 6. – С. 552-556.
39. Болдырева Е.В. Влияние давления на кристаллическую структуру: анизотропия деформации при гидростатическом сжатии и фазовый переход при 3,8 Гпа / Е.В. Болдырева, Т.П. Шахтштейнер, Г. Ахсбахс и др. // Журнал структурной химии. – 2002. – Т. 43, №1. – С. 107–113.
40. Пат. 2477758 Российская Федерация, МПК С22В60/02, С22В3/20. Способ извлечения америция / В.Ю. Селявский, М.Н. Герасименко, А.А. Евстафьев, С.А. Житков, В.В. Скрипников, С.А. Шиманский. – Оpubл. 20.03.2013; Бюл. изобр. – №8. – 6 с.
41. Westrum E.F. The Preparation and Some Properties of Americium Metal / E.F. Westrum, Jr., L. Eyring // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73. – P. 3396-3398.
42. Wallman J.C. The specific activities and half lives of americium-241 and americium-243 / J.C. Wallman, P. Graf, L. Goda // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1958. – V. 7. – P. 199-200.
43. Lohr H.R. The heat of reaction of Am with 1,5m HCl and a Note on the heat of formation of La+3 and Pr+3 / H.R. Lohr, B.B. Cunningham // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73. – P. 2025-2028.
44. Актиниды / Под ред. Г. Сиборга, Дж. Каца. – М.: Издательство, 1955. – С. 417.
45. Зайцева В.П. О неправильной идентификации Am (VII) / В.П. Зайцева // Радиохимия. – 1971. – Т. 13, № 4. – С. 658-659.
46. Сиборг Г. Т. Химия актинидных элементов / Г.Т. Сиборг, Дж.Дж. Кац; пер. с англ. – М.: Атомиздат, 1960. – 542 с.
47. Хайд Э., Трансурановые элементы / Э. Хайд, И. Перлман, Г. Сиборг. – М.: Атомиздат, 1967 - 264 с.
48. Палей П.Н. / П.Н. Палей // Журн. аналит. химии. – 1957. – Т. 12. – С. 647-664.
49. Келлер К. Химия трансурановых элементов / К. Келлер. – М.: Атомиздат, 1976. – 432 с.
50. Современные методы разделения и определения радиоактивных элементов. – М.: Наука, 1989. – 312 с.
51. Moore F.L. New extraction chromatographic method for rapid separation of americium from other transuranium elements// Analyt. Chem. – 1968. – V. 40, №14. – P. 2130-2133.
52. Werner L.B. The Pentavalent State of Americium / L.B. Werner, I. Perlman // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73. – P. 495-496.
53. Зайцев А.А. Радиолитическое восстановление Am (VI) и Am (V) / А.А. Зайцев,

Косяков В.Н., Рыков А.Г. и др. // Атомная энергия. – 1959. – Т. 7, № 1. – С. 37-46.

54. Яковлев Г.Н. Исследования по химии америция / Г.Н. Яковлев, В.Н. Косяков // Труды Второй международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1958). – М.: Атомздат, 1959. – 21 с.

55. Владимирова М.В. Поведение ионов америция под действием излучения в водных растворах / М.В. Владимирова, А.А. Рябова, И.А. Куликов и др. // Радиохимия. – 1977. – Т. 19, № 5. – С. 725-731.

56. Asprey L.B. Hexavalent Americium / L.B. Asprey, S.E. Stephanou, R.A. Penneman // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – V. 73. – P. 5715-5717.

57. Зайцев А.А. Диспропорционирование америция (V) / А.А. Зайцев, Косяков В.Н., Рыков А.Г. и др. // Радиохимия. – 1960. – Т. 2, № 3. – С. 339-347.

58. Coleman J.S. The kinetics of the disproportionation of americium (V) / J.S. Coleman // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1963. – V. 2. – P. 53-57.

59. Яковлев Г.Н. Спектрофотометрические исследования поведения ионов америция в растворах / Г.Н. Яковлев, В.Н. Косяков // Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1955). – М.: Госхимиздат, 1958.

60. Stephanou S.E. The disproportionation of americium (V) / S.E. Stephanou, L.B. Asprey, R.A. Penneman // AECU-925, 1950. – 4 p.

61. Hall G.R. The separation and purification of americium-241 and the absorption spectra of trivalent and quinquivalent americium solutions / G.R. Hall, P.D. Herniman // J. Chem. Soc. – 1954. – P. 2214-2221.

62. Hall G.R. The alpha half-life of americium-241 / G.R. Hall, T.L. Markin // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1957. – V. 4. – P. 137-142.

63. Gunn S.R. The self-reduction of AmO_2^+ and AmO_2^{2+} Ions in 1 mol/l HClO_4 solution / S.R. Gunn, B.B. Cunningham // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – V. 79. – P. 1563-1565.

64. Зайцев А.А. Изотопы и излучения в химии / А.А. Зайцев, В.Н. Косяков, А.Г. Рыков и др. – М.: АН СССР, 1958. – 326 с.

65. Asprey L.B. First observation of aqueous tet-ravalent americium / L.B. Asprey, R.A. Penneman // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – V. 83. – P. 2200.

66. Asprey L.B. Absorption spectrum of Am (IV) in 13 M NH_4F / L.B. Asprey, R.A. Penneman // Inorg. Chem. – 1962. – V. 1. – P. 134-136.

67. Hall G.R. The self-reduction of americium(V) and (VI) and the disproportionation of americium(V) in aqueous solution / G.R. Hall, T.L. Markin // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1957. – V. 4. – P. 296-303.

68. Keenan T.K. First observation of aqueous tetravalent curium / T.K. Keenan // J. Am. Chem. Soc. – 1961. – V. 83, № 17. – P. 3719-3720.
69. Заколупин С.А. О растворимости оксалата америция / С.А. Заколупин, Кораблин Э.В. // Радиохимия. – 1977. – Т.19, № 5. – С. 698-701.
70. Лебедев И.А. Изучение комплексообразования америция 3+ с оксалат ионами / И.А. Лебедев, С.В. Пирожков, Г.Н. Яковлев // Радиохимия. – 1960. – Т.2, № 3. – С. 351-356.
71. Смирнова Е.А. Размер и форма кристаллов оксалата америция в зависимости от условий получения / Е.А. Смирнова, А.С. Кривохатский, и др. // Радиохимия. – 1988. – Т. 30, № 1. – С. 32-36.
72. Смирнова Е.А. Влияние примесей на размер и форму кристаллов оксалатов и оксидов тория и америция / Е.А. Смирнова, А.С. Кривохатский, и др. // Радиохимия. – 1990. – Т. 32, № 3. – С. 33-36
73. Ryan V.A. Preparation of Pure Americium / V.A. Ryan, J.W. Pringle // US-AEC Report Rep-130. – 1960. – 24 p.
74. Street K. Jr. The Separation of Americium and Curium from the Rare Earth Elements / K. Jr. Street, G.T. Seaborg // J. Am. Chem. Soc. – 1950. – V. 72. – P. 2790-2792.
75. Madic C. Application of Extraction Chromatography to the Recovery of Neptunium, Plutonium and Americium from an Industrial Waste / C. Madic, C. Kertesz, R. Sontag et. Al. // Separ. Sci. Tehno. – 1980. – V.15, N 4. – P 745-762.
76. Америций. Материал из Википедии [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%C0%EC%E5%F0%E8%F6%E8%E9>.
77. Селявский В.Ю. Исследование процесса очистки водно-хвостовых растворов методом соосаждения с оксалатными соединениями / В.Ю. Селявский, В.Н. Крутых, В.В. Лазарчук и др. // Отчет о НИР. – Северск: АО «Сибирский химический комбинат», 2010. – 49 с.
78. Селявский В.Ю. Исследование процесса переработки гидроксидных пульп ХМЗ / В.Ю. Селявский, В.Н. Крутых, В.В. Глушенков и др. // Отчет о НИР. – Северск: АО «Сибирский химический комбинат», 2014. – 58 с.
79. ОАО «СХК» РХЗ, Справка, исх. № 70/694 от 01.10.2009 г.
80. Селявский В.Ю. Исследование процесса соосаждения америция из водно-хвостовых растворов с оксалатом кальция / В.Ю. Селявский, В.В. Скрипников, С.А. Житков // Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность. Матер. Отраслевой НПК молодых спец-ов и аспирантов. – 2010: Изд-во «СТИ» НИЯУ МИФИ,

Северск. – С. 110-113.

81. ОАО «СХК» ХМЗ, Письмо исх. № 70/694 от 24.02.2011 г.

82. Справочник химика. Т. 2. – М.-Л.: Госхимиздат, 1963. – 1168 с.

83. Савушкина М.К. Разработка и обоснование параметров процесса подготовки маточных растворов, образующихся при очистке гидроксидных пульп ХМЗ от радиогенных примесей, к захоронению совместно с ЖРО ХМЗ / М.К. Савушкина, И.С. Шалунова, Н.М. Лазарева и др. // Отчет о НИР. – М.: Учреждение Российской академии наук институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 2011. – 44 с.

84. Рашкович Л.Н. Рост и растворение кристаллов оксалата кальция / Л.Г. Рашкович, Е.В. Петрова // Химия и жизнь. – 2006. – №1. – С. 24-27.

85. Быховский Д.Н. Соосаждение церия (III) и тория (IV) с оксалатом бария / Д.Н. Быховский, И.К. Петрова // Радиохимия. – 1968. – Т. 10, № 5. – С. 520-527.

86. Анализ. Методы анализа технологических продуктов (ИА 80-009-90) Сборник инструкций. – Северск: АО «Сибирский химический комбинат», 1990. – 83 с.

87. Химический энциклопедический словарь – М.: Советская энциклопедия, 1983. – 792 с.

88. Коренман И.М. Производство растворимости оксалатов некоторых редкоземельных элементов и константы нестойкости их комплексных сульфатов / И.М. Коренман // Журнал общей химии. 1954. – Т. 24, №11. – С. 1910-1915.

89. Семенченко, В.К. Современные проблемы теории растворов / В.К. Семенченко. – М.: ВХО им. Д.И. Менделеева, 1939. – 324 с.

90. Жаровский Ф.Г. Изучение растворимости фосфатов // Труды Комиссии по аналитической химии АН СССР / Ф.Г. Жаровский. – М.: Академия наук СССР. – 1951. – Т. 6. – С. 101-115.

91. Фрумкина Н.С. Аналитическая химия кальция / Н.С. Фрумкина, Е.С. Кручкова, С.П. Муштакова. – М.: Наука, 1974. – 252 с.

92. Тредвелл Ф. Курс аналитической химии / Ф. Тредвелл, В. Голл. – М.-Л.: Госхимиздат, 1946. – Т. 1. – 664 с.

93. Кольтгоф И.М. Объемный анализ / И.М. Кольтгоф, В.А. Стенгер. – М.-Л.: Госхимиздат, 1950. – Т. 1. – 376 с.

94. Лурье Ю.Ю. Расчетные и справочные таблицы для химиков / Ю.Ю. Лурье. – М.-Л.: Госхимиздат, 1947. – 334 с.

95. Справочник химика. Т. 3. – М.-Л.: Госхимиздат, 1952. – 515 с.

96. Кертман Л. Качественный химический полумикроанализ / Л. Кертман. – М.-Л.:

Госхимиздат, 1949. – 414 с.

97. Бабкин М.П. О растворимости оксалатов кальция, стронция, бария кадмия, меди и свинца в водных растворах нитрата калия / М.П. Бабкин // Журнал общей химии. – 1955. – Т. 25, № 5. – С. 1025-1027.

98. Тананаев Н.А. О растворимости щавелевокислого кальция / Н.А. Тананаев, Х.Н. Починик // Заводская лаборатория. – 1932. – Т. 1, № 4. – С. 12-28.

99. Тананаев Н.А. Оксалатный метод определения бария в хлористом барии с точки зрения правил остатков и замещения / Н.А. Тананаев, Х.Н. Починик // Заводская лаборатория. – 1932. – Т. 1, № 2. – С. 17-27.

100. Починок Х.Н. Оксалатный метод определения стронция с точки зрения правила остатков и замещения / Х.Н. Починок // Журнал прикладной химии. – 1932. – Т. 5, № 8. – С. 1078-1087.

101. Кольтгоф И.М., Сендел Е.Б. Количественный анализ / И.М. Кольтгоф, Е.Б. Сендел. – М-Л.: Госхимиздат, 1941. – 712 с.

102. Горбенко Ф.П. К вопросу о микрохимическом определении кальция в природной воде / Ф.П. Горбенко // Гидрохимические материалы. – 1955. – Т. 23. – С. 168-182.

103. Горбенко Ф.П. К вопросу о микрохимическом определении кальция в природной воде / Ф.П. Горбенко // Гидрохимические материалы. – 1956. – Т. 24. – С. 36-38.

104. Никитина Л.Д. Оксалатный метод определения фосфорного ангидрида в апатитовом концентрате и апатито-нефелиновой руде / Л.Д. Никитина // Заводская лаборатория. – 1956. – Т. 22. – С. 154-157.

105. Селявский В.Ю. Исследование размеров частиц оксалата кальция, полученных осаждением из азотнокислых растворов / В.Ю. Селявский, А.С. Буйновский, В.Л., Е.В. Селявская // Известия ТПУ. – 2015. – Т. 326, № 8. – С. 86-91.

106. Лабораторные обеззоленные фильтры [Электронный ресурс] – Режим доступа: filtrlab.ru.

107. Селявский В.Ю. Исследование процесса соосаждения америция-241 с оксалатом кальция / В.Ю. Селявский, В.В. Скрипников, С.А. Житков // Молодежь ЯТЦ: наука, производство, экологическая безопасность. Матер. Отраслевой НПК молодых спец-ов и аспирантов. – 2008: Изд-во СГТА, Северск. – С. 52-55.

108. Справочник химика. Т. 4. – Л.: Химия, 1967. – 920 с.

109. Америций-241. Методика выполнения измерения концентрации в пробах технологических растворов с применением гамма-спектрометрического комплекса СКС-07. № МП-05-18-2008. – 12 с.

110. Ратнер А.П. К вопросу о методах установления механизма соосаждения радиоэлементов с осадками плохо растворимых солей / А.П. Ратнер // ОНХ. – С. 949-951.

111. Селявский В.Ю. Соосаждение трехвалентного америция с оксалатом кальция [Электронный ресурс] / В.Ю. Селявский, А.В. Ануфриева // Материалы Международного научного форума «Ломоносов 2014» / Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов. – М.: МАКС Пресс, 2014. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM); 12 см. – Систем. требования: ПК с процессором 486+; Windows 95; дисковод DVD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

112. Быховский Д.Н. Соосаждение трехвалентного америция с карбонатом кальция / Д.Н. Быховский, И.К. Петрова // Радиохимия. – 1971. – Т. 13, № 6. – С. 880-882.

113. Гребенщикова В.И. Соосаждение лантана, церия и америция с серноокислым калием / В.И. Гребенщикова, В.Н. Боброва // Журнал неорганической химии. – 1958. – Т. 3, № 1. – С. 40-46.

114. Мелихов И.В. Соосаждение Се с кристаллами K₂SO₄ / И.В. Мелихов, Е.К. Киркорова // Радиохимия. – 1964. – Т. 6, № 1. – С. 5-11.

115. Kummer J.T. The surface composition of a dilute solid solution of calcium chloride in sodium chloride / J.T. Kummer, J.D. Youngs // J. Phys. Chem. . – 1963. – V. 67. – P. 107-109.

116. Быховский Д.Н. Соосаждение трехвалентного церия с оксалатом урана / Д.Н. Быховский, А.А. Гринберг // Радиохимия. – 1960. – Т. 2, № 2. – С. 164-174.

117. Быховский Д.Н. Соосаждение трехвалентного церия с оксалатом тория / Д.Н. Быховский // Радиохимия. – 1961. – Т. 3, № 5. – С. 535-544.

118. Захаров А.Г. Применимость теории объемного заполнения микропор к сорбции из растворов на природных и синтетических полимерах / А.Г. Захаров, А.Н. Прусов, М.И. Воронова // Сб. тр. Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов. Иваново, 2001. С. 202-209.

119. Колпакова Н.А. Термодинамика и кинетика сорбционного концентрирования / Н.А. Колпакова, Т.С. Минакова. – Томск.: Изд-во ТПУ, 2011. – 201 с.

120. Никифорова Т.Е. Физико-химические основы хмосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами: дис. ... докт. хим. наук : 02.00.06 / Никифорова Татьяна Евгеньевна. – Иваново., 2014. – 365 с.

121. Hubbe M.A. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems: a review. 1. Metals / M.A. Hubbe, S.H. Hasan, J.J. Ducoste // BioResources. – 2011. – V. 6(2). – P. 2181-2287.

122. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные

системы. Учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. / Ю.Г. Фролов // М.: Химия. – 1988. – 464с.

123. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг // Пер. с англ., 2-е изд. - М.: Мир. - 1984. - 306 с.

124. Михеева Е.В., Изучение адсорбции уксусной кислоты на активированном угле. Методические указания к выполнению лабораторных работ. / Е.В. Михеева, В.Е. Катюхин // Томск.: Изд-во ТПУ. – 2009. – 20 с.

125. Хохлачева Н.М., Поверхностные явления. Адсорбция на поверхности твердых тел. Методические указания к выполнению лабораторных работ. / Н.М. Хохлачева, Е.Б. Ильина // М.: МАТИ. – 2010. – 24 с.

126. Хлопин В.Г. Радиоактивные методы определения абсолютной поверхности кристаллических суспензий / В.Г. Хлопин, М.С. Меркулова // Журнал физической химии. – 1939. – Т. 13, № 9. – С. 1282-1296.

127. Коренман И.П. Отличительные признаки изоморфного и адсорбционного соосаждения / И.П. Коренман // Журнал общей химии. – 1955. – Т. 25, № 13. – С. 2399-2401.

128. Doerner H.A. Coprecipitation of radium and barium sulfates / H.A. Doerner, W.M. Hoskins // J. Am. Chem. Soc. – 1925. – V. 47. – P. 662-675.

129. Henderson L.M. The fractional precipitation of barium and radium chromates / L.M. Henderson, F.C. Kracek // J. Am. Chem. Soc. – 1927. – V. 49. – P. 739-749.

130. Гребенщикова В.И. Изучение соосаждения Am и Eu с оксалатом лантана / В.И. Гребенщикова, Р.В. Брызгалова // Радиохимия. – 1960. – Т. 2, № 2. – С. 152-158.

131. Селявский В.Ю. Результаты испытаний технологии переработки пульпы (осадков), хранящихся на площадке № 16 РХЗ / В.Ю. Селявский, В.Н. Сахаров, В.В. Глушенков и др. // Отчет о НИР. – Северск: АО «Сибирский химический комбинат», 2015. – 31 с.

132. Пат. 2508413 Российская Федерация, МПК С22В60/02, С22В3/20. Способ извлечения америция из отходов / В.Ю. Селявский, М.Н. Герасименко, А.А. Евстафьев, С.А. Житков, В.В. Скрипников, С.А. Шиманский. – Опубл. 27.02.2014; Бюл. изобр. – №6. – 6 с.

133. Горбунова О.А. Влияние микробиологической деструкции цементной матрицы на безопасность длительного хранения кондиционированных радиоактивных отходов // Физика и химия обработки материалов. – 2011. – № 4. – С. 98–106.

134. Чечеткин Ю.И., Грачев А.Ф. Обращение с радиоактивными отходами. / Самара: Самарский дом печати, 2000. – 248 с.

135. Сазонов А.Б., Магомедбеков Э.П., Веретенников Г.В. Способ извлечения трития из отходов тритий содержащих вакуумных масел // Атомная энергия. – 2005. – Т. 98, № 2. – С. 134–143.
136. Van Hamme D.J., Singh A., Ward O.P. Recent Advances in Petroleum Microbiology // Microbiology and Molecular. Biology Reviews. – 2003. – V. 67, № 4. – P. 503–549.
137. Жуков Д.В. Мурыгина В. П., Калюжный С. В. Механизмы деградации углеводов нефти микроорганизмами // Успехи современной биологии. – 2006. – Т. 126, № 3. – С. 285–296.
138. Селявский В.Ю. Утилизация радиоактивных отработанных масел биотехнологическим методов / Д.А. Филатов, Л.И. Сваровская, Л.К. Алтунина, В.Ю. Селявский, С.А. Шиманский // Биотехнология. – 2014. – №2. – С. 62-68.
139. Звягинцев Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 231 с.
140. Хазиев Ф.Х. Методы почвенной энзимологии. – М.: Изд-во Наука, 2005. – 252 с.
141. Другов Ю.С., Родин А.А. Анализ загрязненной почвы и опасных отходов. Практическое руководство. – М.: Изд-во Бином, 2007. – 263 с.
142. Караваев Ф.М. Измерения активности нуклидов. М., Изд-во стандартов, 1972. – 228 с.
143. Филатов Д.А. Сваровская Л.И., Кочетов В.Г., Селявский В.Ю. Микробиологическое окисление смеси отработанных масел в жидкой среде // Биотехнология. – 2013. № 6. – С. 57-64,
144. Киреева Н.А., Мифтахова А.М., Водопьянов В.В. Биологическая активность нефтезагрязненных почв. – Уфа.: Гилем, 2001. – 376 с.
145. Оборин А.А., Хмурчик В.Т., Иларионов С.А. Нефтезагрязненные биоценозы. – Пермь.: Изд-во ПГУ, 2008. – 511 с.
146. Филатов Д.А. Гулая Е.В., Сваровская Л.И., Алтунина Л.К. Биодegradация высоковязкой нефти в модельной почвенной системе // Биотехнология. – 2012. – № 4. – С. 63–70.
147. Селявский В.Ю. Лабораторные испытания кондиционирования ЖОРО методом биотехнологии / Д.А. Филатов, Л.К. Алтунина, В.Ю. Селявский, О.Ю. Абрамов, С.А. Шиманский // Вопросы радиационной безопасности. – 2014. – №4. – С. 20-26.
148. Селявский В.Ю. Разработка рекомендаций и способов снижения активности образующихся НАО и САО химико-металлургического производства / В.Ю. Селявский, В.Н. Крутых, В.В. Лазарчук и др. // Отчет о НИР. – Северск: АО «Сибирский химический

комбинат», 2010. – 30 с.

149. Сорбент ТВЭКС-ТБФ [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://smoly.com.ua/sorbent-tveks-tbf>.

150. Markin T.L. The thermal decomposition of americium (III) oxalate / T.L. Markin // // J. Inorg. Nucl. Chem. – 1958. – V. 7. – P. 290-291.

151. Лебедев И.А. / И.А. Лебедев, С.В. Пирожков, В.М. Разбитной и др. // Радиохимия. – 1962. – Т. 4. – С. 308.

152. Keller C. Ueber karbonatkomplexe des dreiwertigen americiums sowie desdes vier- und sechswertigen urans und plutonium / C. Keller, D. Fang // Radiochim. acta. – 1969. – V. 11. – P. 123-127.

153. Александров Б.М. Поведение двуокиси америция при контакте с растворами различного состава / Б.М. Александров, Л.А. Ананьева, Ю.И. Баранов и др. // Радиохимия. – 1981. – Т.7, №4. – С.532-536.