



РАДИОХИМИЯ



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Том 66, номер 6, 2024

Комплексная технологическая схема получения обогащенного изотопа ^{63}Ni и покрытий на его основе <i>В. А. Мазгунова, А. И. Костылев, В. А. Бабаин, М. Ю. Аляпышев</i>	519
Изготовление и характеристика таблеток керамического топлива $(\text{U}, \text{Pu})\text{O}_2$ из порошков после термохимической денитрации азотнокислых растворов <i>А. С. Алой, К. Ю. Вергазов, М. В. Горбачев, А. В. Давыдов, Р. В. Исмаилов, В. А. Орлова, Р. А. Серебрянских</i>	528
Высокоэнтропийный расплав фторидов и хлоридов лития, натрия и калия как возможный теплоноситель для жидкосолевых реакторов <i>Д. О. Закирьянов, Н. К. Ткачев</i>	538
Экстракция РЗЭ(III) и Am(III) из раствора азотной кислоты соединениями Fe(III) и Mn(II) с дибутилфосфорной кислотой <i>Д. Н. Шишкин, Н. Д. Голецкий</i>	543
Влияние ди-2-этилгексилсульфосукцината дидециламмония на экстракцию актинидов и лантанидов(III) тетраоктилдигликольамидом из азотнокислых растворов <i>А. Н. Туранов, В. К. Карандашев, Г. В. Костикова</i>	550
Сорбент для экстракционно-хроматографического разделения лантанидов на основе смолы P-refilter, импрегнированной моно-2-этилгексиловым эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты <i>К. С. Бобровская, Р. А. Кузнецов, М. Н. Лисова, А. Н. Фомин</i>	556
Экстракция иттербия растворами моно(2-этилгексилового) эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты в гексане из растворов азотной кислоты <i>К. С. Бобровская, Р. А. Кузнецов</i>	566
Отверждение реэкстракта цезия-137 с использованием пористого неорганического материала "ГУБКА" <i>А. С. Алой, А. Н. Визный, Т. И. Кольцова, Д. Н. Шишкин</i>	577
Приготовление суспензии наноалмазов с иммобилизованными изотопами скандия для <i>in vivo</i> исследований <i>А. Г. Казаков, Д. В. Павлова, И. А. Ушаков, Е. А. Нестеров, В. С. Скуридин, Е. А. Одинцова, С. Е. Винокуров, Б. Ф. Мясоедов</i>	582
Введение дейтерия в дофахин <i>В. П. Шевченко, И. Ю. Нагаев, К. В. Шевченко, Н. Ф. Мясоедов</i>	589
Сорбция урана, нептуния и плутония на пирите, сидерите и гематите после их микробного преобразования в условиях верхних водоносных горизонтов <i>Г. Д. Артемьев, Ю. В. Коневник, А. П. Новиков, А. В. Сафонов</i>	596

CONTENTS

V. 66, № 6, 2024

An Integrated Closed-Loop Flowsheet for Production of Highly Enriched ^{63}Ni Isotope and Coatings on Its Base <i>V. A. Mazgunova, A. I. Kostylev, V. A. Babain, and M. Yu. Alyapyshev</i>	519
Production and Characterization of (U,Pu)O ₂ Ceramic Fuel Pellets from Powders after Thermochemical Denitration of Nitric Acid Solution <i>A. S. Aloy, K. Yu. Vergazov, M. V. Gorbachev, A. V. Davydov, R. V. Ismailov, V. A. Orlova, and R. A. Serebryanskikh</i>	528
High-Entropy Melt of Lithium, Sodium, and Potassium Fluorides and Chlorides as a Possible Coolant for Molten-Salt Reactors <i>D. O. Zakiryanov, and N. K. Tkachev</i>	538
Extraction of REE(III) and Am(III) from a Nitric Acid Solution with Fe(III) and Mn(II) Compounds with Dibutyl Phosphoric Acid <i>D. N. Shishkin, and N. D. Goletskiy</i>	543
Effect of Didecylammonium Di-2-ethylhexyl Sulfosuccinate on the Extraction of Actinides and Lanthanides (III) with Tetraoctyldiglycolamide from Nitric Acid Solutions <i>A. N. Turanov, V. K. Karandashev, and G. V. Kostikova</i>	550
Sorbent for Extraction-Chromatographic Separation of Lanthanides, Based on Prefilter Resin Impregnated with 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester <i>K. S. Bobrovskaya, R. A. Kuznetsov, M. N. Lisova, and A. N. Fomin</i>	556
Extraction of Ytterbium from Nitric Acid with Hexane Solutions of 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester <i>K. S. Bobrovskaya, and R. A. Kuznetsov</i>	566
Solidification of the Strip Solution Containing Cesium-137 Using Gubka Porous Inorganic Material <i>A. S. Aloy, A. N. Vizniy, T. I. Koltsova, and D. N. Shishkin</i>	577
Preparation of Suspension of Nanodiamonds with Immobilized Scandium Isotopes for <i>in vivo</i> Research <i>A. G. Kazakov, D. V. Pavlova, I. A. Ushakov, E. A. Nesterov, V. S. Skuridin, E. A. Odintsova, S. E. Vinokurov, and B. F. Myasoedov</i>	582
Deuterium Labeling of Dopamine <i>V. P. Shevchenko, I. Yu. Nagaev, K. V. Shevchenko, and N. F. Myasoedov</i>	589
Sorption of Uranium, Neptunium, and Plutonium onto Pyrite, Siderite, and Hematite after Their Microbial Transformation under the Conditions of Upper Aquifers <i>G. D. Artem'ev, Yu. V. Konevnik, A. P. Novikov, and A. V. Safonov</i>	596

КОМПЛЕКСНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПОЛУЧЕНИЯ ОБОГАЩЕННОГО ИЗОТОПА ^{63}Ni И ПОКРЫТИЙ НА ЕГО ОСНОВЕ

© 2024 В. А. Мазгунова^a, А. И. Костылев^a, В. А. Бабаин^{a, b, *}, М. Ю. Аляпышев^c

^aПроектно-конструкторское и производственно-внедренческое предприятие “Деймос ЛТД”,
пр. Просвещения, д. 15, литер А, 194358, Санкт-Петербург, Российская Федерация

^bРадиевый институт им. В.Г. Хлопина, 2-й Мурунский пр., д. 28, 194021, Санкт-Петербург, Российская Федерация

^cАО “Полиметалл Инжиниринг”, пр. Народного Ополчения, д. 2, 198216, Санкт-Петербург, Российская Федерация

*e-mail: vbabain@khlopin.ru

Получена 04.07.2024, после доработки 11.09.2024, принята к публикации 12.09.2024

Рассмотрены существующие технологии наработки, выделения и очистки ^{63}Ni , а также методы получения никелевых покрытий при производстве атомных батарей. Предложена новая комплексная замкнутая технологическая схема получения обогащенного ^{63}Ni и покрытий из него с использованием на всех стадиях технологического процесса одного реагента – трифторида фосфора (PF_3). Показано, что использование тетраakis(трифторфосфин)никеля ($\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$) позволяет проводить изотопное обогащение ^{62}Ni и ^{63}Ni , очистку облученного Ni от радиоактивных примесей и нанесение обогащенного ^{63}Ni на полупроводниковую подложку. Предложенная схема позволяет снизить количество жидких радиоактивных отходов по сравнению с традиционными методами очистки и нанесения покрытий методами “мокрой” химии.

Ключевые слова: никель, тетраakis(трифторфосфин)никель, изотопное обогащение, очистка, осаждение покрытий.

DOI: 10.31857/S0033831124060014

ВВЕДЕНИЕ

Бета-вольтаические атомные батареи преобразуют энергию распада бета-излучающих радионуклидов в электрическую энергию с помощью полупроводниковых преобразователей – структур с разделением заряда, таких как как акцепторно-донорные (PN) переходы и барьерные переходы Шоттки. В сравнении с химическими источниками тока у них есть преимущества высокой плотности энергии, длительного срока службы, сильной помехоустойчивости, широкого рабочего диапазон температур и давлений. В сравнении с тепловыми преобразователями энергии радиоактивного распада, например с радионуклидными термоэлектрическими преобразователями, их преимуществом является миниатюрность, безопасность, возможность интеграции в микроэлектронные устройства. Обычный диапазон их электрической мощности – от десятков микроватт до единиц милливатт, что делает их идеальными источниками питания для интегральных схем, беспроводных датчиков, микроэлектромеханических систем и других миниатюрных электронных устройств [1–4]. Особенно ценно это для длительных космических миссий, систем удаленного доступа без возможности обслуживания и других сфер применения, где требуется сверхминиатюрный, надежный источник питания с длительным сроком службы.

В ряде обзоров [5–7] представлено современное развитие теории и практики бета-вольтаических батарей и определены проблемы в части

полупроводникового материала, структуры преобразователя и конструкции батареи. Показано, что из целого ряда радионуклидов для создания атомных батарей наиболее полно требованиям долговечности, эффективности и безопасности отвечает ^{63}Ni [8].

Перспективы практического использования ^{63}Ni для этих целей ставят вопросы технологии производства и применения этого изотопа. Во-первых, на сегодня ^{63}Ni – достаточно дефицитный и дорогой искусственный изотоп: стоимость около \$4000/Ки или около \$4 000 000/мВт при КПД около 10% [9] (а фактически достигнутый к настоящему времени КПД не превышает 1%). Это ограничивает его широкое практическое применение из-за стоимости. Столь высокая стоимость ^{63}Ni связана в значительной степени с технологией его наработки, основанной на облучении ^{62}Ni в уникальных высокопоточных реакторах с потоком нейтронов около $5 \times 10^{15} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Стоимость облучения (стоимость нейтронов) в таких реакторах чрезвычайно высокая.

Во-вторых, в ^{63}Ni возможно наличие радиоактивных примесей с жестким гамма-излучением, например ^{60}Co , что может создать проблемы радиационной безопасности. Поэтому технология производства ^{63}Ni для атомных батарей обязательно включает радиохимическую очистку от примесей. На сегодня радиохимическая очистка ^{63}Ni от примесей – это сложный комплекс радиохимических операций с высокоактивными растворами в тяжелых боксах с большим числом радиационно-опасных операций и большим объемом жидких радиоактивных отходов.

Это также вносит значительный вклад в стоимость производства ^{63}Ni .

В-третьих, КПД существующих атомных батарей на сегодня составляет не более 0.5–1% при теоретическом пределе на уровне 30%. Это в определенной степени связано с существующими в настоящее время электрохимическими технологиями нанесения ^{63}Ni на полу структуры. Эти технологии мало технологичны и неэффективны для подложек сложной геометрии, например 3D полупроводниковых структур. Логичным является применение неких планарных технологий нанесения ^{63}Ni , подобных используемым при производстве микросхем: химическое или физическое осаждение из газовой фазы.

Таким образом, перспективы широкого применения бета-вольтаических батарей на ^{63}Ni в значительной степени связаны с решением трех научно-технологических задач:

- 1) снижением затрат на наработку ^{63}Ni ;
- 2) разработкой малоотходных и радиационно более безопасных методов очистки сырьевого ^{63}Ni от радиоактивных примесей;
- 3) применением эффективных технологий нанесения ^{63}Ni на полупроводниковые преобразователи.

Целью данной статьи является анализ существующих схем производства ^{63}Ni для получения ядерных батарей и возможностей их совершенствования.

ПРОИЗВОДСТВО ^{63}Ni

Производство ^{63}Ni может потенциально проводиться четырьмя основными методами:

- облучением ^{62}Ni тепловыми нейтронами по реакции $^{62}\text{Ni}(n,\gamma)^{63}\text{Ni}$;
- облучением ^{63}Cu быстрыми нейтронами по реакции $^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$;
- облучением ^{64}Ni быстрыми нейтронами по реакции $^{64}\text{Ni}(n,2n)^{63}\text{Ni}$;
- облучением ^{66}Zn быстрыми нейтронами по реакции $^{66}\text{Zn}(n,\alpha)^{63}\text{Ni}$.

Оценки выхода ^{63}Ni для практически доступных типов реакторов по альтернативным схемам наработки представлены в табл. 1. Эти оценки показывают, что практическое значение может иметь только облучение ^{62}Ni тепловыми нейтронами в высоко- или среднепоточном реакторе. Получение ^{63}Ni облучением в реакторе на быстрых нейтронах ^{63}Cu , ^{66}Zn и ^{64}Ni возможно, но вряд ли целесообразно из-за малого сечения реакции [10, 11].

В настоящее время производство ^{63}Ni ведут облучением никеля, обогащенного по изотопу ^{62}Ni , в высокопоточном (поток нейтронов порядка $1 \times 10^{15} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$) ядерном реакторе. Этот способ получения ^{63}Ni реализован на реакторе HFIR в США [13, 14], на реакторе CM [15] в РФ и на HFETR [16] в Китае. На практике при наработке ^{63}Ni в высокопоточном реакторе (поток нейтронов около $10^{15} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$) облучение проводят в течение примерно 1 года (около 350 эффективных суток). Большое сечение выгорания ^{63}Ni — 24 барна при сечении накопления 14.5 барн — не позволяет получить в облученной мишени концентрацию ^{63}Ni более 27% от исходной концентрации ^{62}Ni , а практически эту величину редко поднимают выше 18%. Это связано с тем, что после достижения содержания ^{63}Ni 18% дальнейший прирост его концентрации требует все большего времени облучения. Небольшой облучательный объем в высокопоточных реакторах и высокая стоимость времени облучения вносят основной вклад в стоимость производства ^{63}Ni в этих типах реакторов.

В более доступных реакторах со средним потоком нейтронов порядка $10^{14} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ образование ^{63}Ni будет происходить с существенно более низкой скоростью [12]. При плотности потока нейтронов около $1 \times 10^{14} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ накопление ^{63}Ni за 2 года облучения составит около 2.5 Ки/г. Однако в подобных реакторах одновременно можно облучать значительные количества ^{62}Ni , и стоимость облучения в них значительно меньше.

С ориентацией на облучение ^{62}Ni в доступных реакторах со средним потоком нейтронов был предложен и опробован способ получения ^{63}Ni ,

Таблица 1. Оценка выхода ^{63}Ni в типичных реакторах, используемых для наработки изотопов [12]

Номер реакции	Реакция	Выход ^{63}Ni , г/г стартового изотопа за 1 год облучения		
		высокопоточный реактор типа HFIR, поток тепловых нейтронов $1 \times 10^{15} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$	среднепоточный реактор, поток тепловых нейтронов $2 \times 10^{14} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$	среднепоточный реактор, поток тепловых нейтронов $1 \times 10^{14} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$
1	$^{62}\text{Ni}(n,\gamma)^{63}\text{Ni}$	0.27	0.038	0.016
2	$^{63}\text{Cu}(n,p)^{63}\text{Ni}$	0.00021	0.000012	0.000007
3	$^{64}\text{Ni}(n,2n)^{63}\text{Ni}$	0.00005	0.00003	0.00002
4	$^{66}\text{Zn}(n,\alpha)^{63}\text{Ni}$	0.00001	0.000007	0.000005

ориентированный на получение значительных количеств этого изотопа [17–19]. Метод основан на облучении ^{62}Ni тепловыми нейтронами в реакторе с невысоким потоком с последующим выделением и обогащением ^{63}Ni . Данный метод позволяет перейти от облучения малых количеств ^{62}Ni (с содержанием ^{62}Ni 90–97%) в реакторе с супервысоким нейтронным потоком ($1 \times 10^{15} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) к облучению гораздо большего количества ^{62}Ni (с содержанием ^{62}Ni 80–90%) в ядерных реакторах с “заурядным” потоком тепловых нейтронов в диапазоне $5 \times 10^{13} - 10^{14} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$. Таким образом, облучение мишени можно проводить в ядерных реакторах, где облучение является доступным и не таким “дорогим”, как в уникальных высокопоточных реакторах.

Однако при облучении в этих условиях в течение 1–2 лет содержание ^{63}Ni в облучаемой мишени из ^{62}Ni будет существенно меньше, чем при облучении в высокопоточном реакторе. Обычно это около 2 Ки/г, что соответствует обогащению 2–4%. Повышение обогащения в этом случае возможно с использованием технологий разделения изотопов (газовые центрифуги, лазерные методы, масс-сепарация и др.).

В мировой практике до настоящего времени методы разделения изотопов используются преимущественно для выделения стабильных изотопов. Процессы выделения высоко радиоактивных изотопов из их смеси с другими стабильными и радиоактивными изотопами, повышения их удельной активности стали развиваться только в последние десятилетия. Успешными примерами таких процессов является производство высокообогащенных ^{14}C , ^{55}Fe , ^{85}Kr , ^{99}Mo из низкообогащенного сырья, в котором целевой радиоактивный изотоп находится в смеси с другими изотопами данного элемента [20–22]. В качестве метода разделения изотопов использовались газовые центрифуги или лазерные методы.

В настоящее время наиболее популярным методом разделения стабильных изотопов Ni является разделение в газовых центрифугах с использованием комплекса $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ в качестве рабочего газа [23, 24]. Аналогичный подход может быть успешно использован для получения высокообогащенного ^{63}Ni с помощью газовых центрифуг [25, 26]. В качестве рабочего газа для изотопного обогащения используется тетракис(трифторфосфин)никель, который синтезируют при обработке облученной мишени трифторидом фосфора. В результате обогащения рабочего газа получают две фракции газа: целевую фракцию, обогащенную по ^{63}Ni , и отвальную фракцию газа, обедненную по изотопу ^{63}Ni и содержащую преимущественно ^{62}Ni .

Эта технология не только позволяет удешевить производство ^{63}Ni , но и делает возможным производить ^{63}Ni высокого обогащения: 60–80% (35–45 Ки/г) вместо стандартного ^{63}Ni с обогащением

20–25% (10–15 Ки/г), что делает батареи более эффективными.

Технология получения ^{63}Ni , основанная на облучении ^{62}Ni в реакторе со средним потоком нейтронов с последующим изотопным разделением ^{63}Ni на газовых центрифугах [18], а также методом ионизации атомов в атомарном пучке (АВЛИС метод) [27] или иными лазерными методами, позволяет потенциально производить сотни грамм ^{63}Ni с высоким обогащением (вплоть до 100%). Нарботка граммowych количеств ^{63}Ni путем облучения ^{62}Ni в энергетическом реакторе (плотность потока нейтронов $1 \times 10^{14} \text{ н} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$) с последующим обогащением ^{63}Ni с 6 до 80% была продемонстрирована в работе [25].

ОЧИСТКА ^{63}Ni ОТ РАДИОАКТИВНЫХ ПРИМЕСЕЙ

Производство ^{63}Ni связано с длительным облучением стартового ^{62}Ni в потоке нейтронов. Следовые количества примесей в никеле неизбежно также активируются и определяют практически всю гамма-активность полученного препарата. Для обеспечения радиационной безопасности атомных батарей гамма-активность примесей в ^{63}Ni не должна в среднем превышать 1 мКи/г. Очистка облученного Ni от продуктов активации примесей представляет собой основную радиохимическую задачу при производстве ^{63}Ni для атомных батарей.

Состав и количество примесных радионуклидов зависят от материала облучательного устройства и чистоты стартового материала. Как правило, дозопределяющими примесными радионуклидами являются ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{59}Fe , ^{51}Cr , ^{46}Sc , ^{124}Sb и $^{117\text{m}}\text{Sn}$. Стандартные методы очистки ^{63}Ni основаны на комплексе осадительных [28, 29], ионообменных [30] или комбинации осадительных и ионообменных методов [31].

Например, с использованием осадительных методов очистку ^{63}Ni от примесей после облучения ^{62}Ni в высокопоточном реакторе осуществляют при последовательном выполнении следующих осадительных операций [29, 30]:

- растворение облученной мишени;
- очистка Ni от ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{124}Sb , ^{46}Sc , $^{117\text{m}}\text{Sn}$ их соосаждением с гидроксидом кобальта(III);
- очистка Ni от ^{65}Zn осаждением фторида цинка с изотопным и неизотопным носителями;
- концентрирование очищенного Ni путем осаждения в виде малорастворимого соединения никеля.

В ходе этих операций достигается очистка от большинства примесей в $10^2 - 10^3$ раз, но очистка сопровождается значительными потерями ^{63}Ni . Эти методы “мокрой” химии требуют, как правило, значительного числа ручных операций (что создает большие проблемы в плане радиационной опасности) и

характеризуются значительными объемами жидких радиоактивных отходов.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ АТОМНЫХ БАТАРЕЙ

Рабочий элемент атомных батарей — это полупроводниковый материал с нанесенным на него слоем ^{63}Ni . Мощность атомных батарей при прочих равных условиях определяется рабочей площадью полупроводникового элемента и потоком бета-частиц через единицу площади. Поток бета-частиц через единицу площади ограничен эффектом самопоглощения. Это определяется тем, что спектр и максимальная энергия бета-частиц, испускаемых изотопом ^{63}Ni , на границе с полупроводниковым преобразователем зависят от состава (концентрации ^{63}Ni) и толщины эмитирующего образца, что описывается известными аналитическими зависимостями [32].

Теоретические оценки показывают [33], что для ^{63}Ni с 100%-ным обогащением удельная поверхностная плотность энергии достигает максимума при толщине слоя никеля около 3 мкм.

Эффект самопоглощения бета-частиц в слое ^{63}Ni определяет прямую зависимость удельной объемной мощности батареи от степени обогащения ^{63}Ni . Поток бета-частиц на поверхности полупроводникового преобразователя и, соответственно, мощность батареи невозможно увеличить за счет толщины слоя изотопа ^{63}Ni , поскольку эффект самопоглощения бета-излучения ограничивает эффективную толщину слоя ^{63}Ni значением около 3 мкм [34, 35].

По этой причине для увеличения удельной мощности батареи и одновременно повышения КПД ^{63}Ni следует, во-первых, применять ^{63}Ni высокого обогащения (желательно 70–80% и выше) при минимальной толщине слоя ^{63}Ni на поверхности подложки (0,5–1 мкм) для минимизации потерь энергии излучения за счет эффекта самопоглощения. Во-вторых, для минимизации габаритов батареи можно использовать полупроводниковые преобразователи с большой удельной поверхностью, что делает возможным увеличить рабочую поверхность ^{63}Ni –полупроводник в единице объема преобразователя. Например, это может достигаться при использовании трехмерной текстурированной структуры полупроводникового устройства с увеличенной площадью поверхности. В этом направлении для увеличения выходной мощности используются различные трехмерные структуры с высокой площадью поверхности [36].

Стандартными методами нанесения ^{63}Ni на подобные структуры являются химическое или электрохимическое осаждение никеля из соответствующего водного электролита [32, 37]. Однако достигнутые реальные результаты существенно ниже

теоретических. Эффективность преобразователей достаточно низкая: менее 1%.

По-видимому, это связано с тем, что при нанесении пленок ^{63}Ni такие узкие поры не удается заполнить электролитом полностью, поэтому сбор электронов высоких энергий полупроводниковым преобразователем резко ухудшается. Недостаточная эффективность процесса заполнения микроканалов никелем доказана с помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа с использованием электронного сканирующего микроскопа для сбора электронов [32]. Подтверждением этого является также тот факт, что аналогичные источники на основе газообразного трития показывают высокие характеристики, поскольку тритий легко проникает в поры. Кроме того, сама процедура электрохимического осаждения кроме вопросов радиационной безопасности и жидких радиоактивных отходов достаточно сложно применима при создании микробатарей в составе электронных микромодулей.

Для нанесения тонких слоев ^{63}Ni на сложные поверхности в качестве альтернативы электрохимическому методу может быть использован метод нанесения ^{63}Ni по CVD-технологии. CVD (Chemical Vapor Deposition) — осаждение металлических пленок и покрытий из газовой фазы летучих металло-содержащих соединений. CVD-технология осаждения пленок и покрытий из никеля с использованием различных соединений [38–40] достаточно подробно изучена [41].

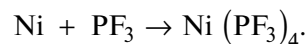
КОМПЛЕКСНАЯ ЗАМКНУТАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА

Предложена новая комплексная замкнутая технологическая схема, включающая в себя:

- наработку изотопа ^{63}Ni облучением в реакторе природного Ni, обогащенного по изотопу ^{62}Ni ;
- очистку облученного Ni от радиоактивных примесей;
- обогащение очищенного облученного Ni по изотопу ^{63}Ni ;
- нанесение покрытий металлического ^{63}Ni на полупроводниковую подложку.

Технологическая схема нового процесса представлена на рис. 1.

Ключевым соединением в этой технологической схеме является тетраакс(трифторфосфин)никель. $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ — это комплексное соединение 0-валентного никеля, образующееся с высоким выходом из металлического никеля-63 и трифторида фосфора в относительно мягких условиях [42] по реакции:



$\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ при нормальных условиях представляет собой прозрачную жидкость с температурой

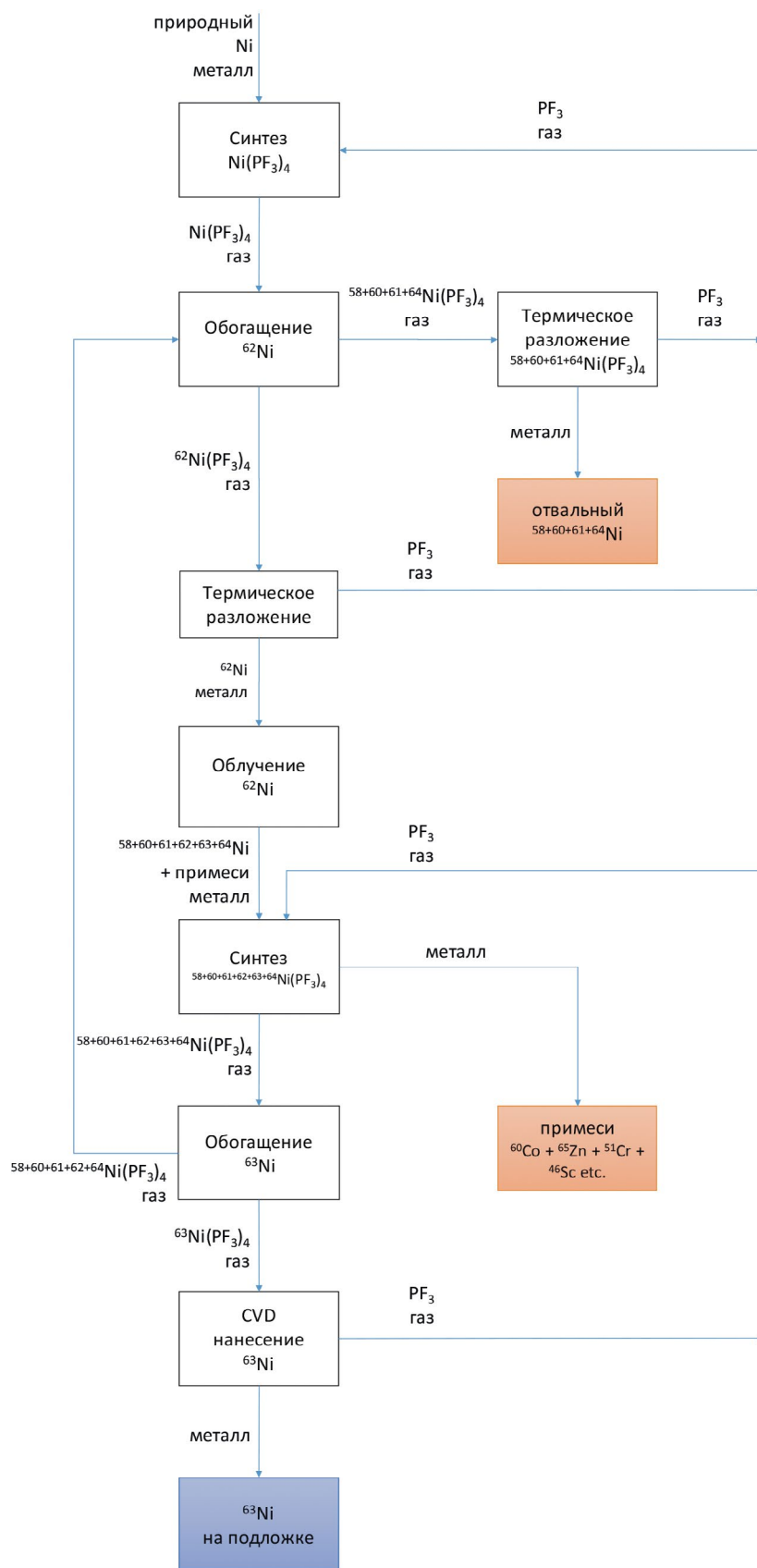


Рис. 1. Технологическая схема процесса.

замерзания -55°C и температурой кипения 70.5°C . В составе молекулы $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ и фтор, и фосфор моноизотопны, а само соединение имеет высокое давление паров (около 300 мм рт. ст.). $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ относительно стабилен на воздухе, не воспламеняется и взрывобезопасен. Благодаря этим свойствам $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ является идеальным соединением для обогащения изотопов Ni с помощью газовых центрифуг, лазерных методов и сверхзвукового сопла.

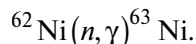
Большинство других металлов в условиях автоклавного синтеза $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ не образуют с трифторидом фосфора летучих соединений [43]. Это позволяет отделить никель в виде его летучего комплекса от примесей простой перегонкой (переконденсацией), что благоприятно для технологии.

Новая технология основана на следующих решениях:

1. Для снижения стоимости и увеличения потенциала производства ^{63}Ni его получение осуществляют облучением ^{62}Ni в достаточно доступных реакторах со средним потоком нейтронов: $\sim 5 \times 10^{13} - \sim 5 \times 10^{14} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$.
2. Для радиохимической очистки облученного Ni от примесей применяют безводный метод — перевод металлического никеля в $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ по реакции с трифторидом.
3. Полученный из облученного никеля $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ дополнительно обогащают по изотопу ^{63}Ni (до уровня 80% и более) методами изотопного разделения.
4. Для осаждения ^{63}Ni на полупроводниковую подложку применяют метод химического осаждения из газовой фазы (CVD) с использованием ^{63}Ni в виде $^{63}\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$.

ОПИСАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ СХЕМЫ

Наработку ^{63}Ni ведут облучением природного никеля, обогащенного по изотопу ^{62}Ni , нейтронами по реакции:



Получение никеля, обогащенного по изотопу ^{62}Ni проводят традиционным способом. Никель природного изотопного состава (с содержанием ^{62}Ni 3.635%) переводят в тетраakis(трифторфосфин)никель $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ и направляют на обогащение в газовых центрифугах. После обогащения никель ^{62}Ni переводят обратно в металл, изготавливают из металла мишень и направляют на облучение в ядерный реактор для наработки изотопа ^{63}Ni . Освободившийся трифторид фосфора возвращают в процесс.

Мишень из ^{62}Ni облучают в доступных ядерных реакторах со средним потоком нейтронов: $\sim 5 \times 10^{13} - \sim 5 \times 10^{14} \text{ н}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$ [17–19]. После 2 лет облучения мишень содержит 6% ^{63}Ni [23].

Облученный металлический никель (мишень) переводят в тетраakis(трифторфосфин)никель. Процесс ведут в условия автоклавного синтеза [44].

Примеси, образовавшиеся в процессе облучения (^{60}Co , ^{65}Zn , ^{59}Fe , ^{51}Cr , ^{46}Sc , ^{124}Sb и $^{117\text{m}}\text{Sn}$), не образуют в этих условиях летучих соединений с трифторфосфином. Таким образом, перевод никеля в тетраakis(трифторфосфин)никель автоматически обеспечивает очистку никеля от других радионуклидов, в том числе короткоживущих. Остаточное содержание ^{60}Co и других гамма-излучающих нуклидов в очищенном материале не превышает 1 мкКи/г никеля (коэффициент очистки более 1000), что позволяет без ограничений использовать полученный таким образом ^{63}Ni для изготовления атомных батарей. По сравнению с традиционным методом не требуется растворять мишень и проводить длительные разделения в растворах, а затем конвертировать соли никеля обратно в металл. Резко сокращается количество жидких отходов и ускоряется процесс очистки. В отличие от технологии очистки никеля “мокрым” методом, данный процесс может быть автоматизирован.

Облученный очищенный от примесей никель в виде тетраakis(трифторфосфин)никеля $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ направляют на обогащение по изотопу ^{63}Ni в газовых центрифугах. Обогащение ведут до уровня 80% и более. Обогащенную по ^{63}Ni фракцию тетраakis(трифторфосфин)никеля, содержащую в основном ^{62}Ni , возвращают на стадию получения никеля, обогащенного по изотопу ^{62}Ni . Обогащенную по ^{63}Ni фракцию $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ направляют на получение покрытий.

Обогащенную по ^{63}Ni фракцию тетраakis(трифторфосфин)никеля направляют на получение никелевых покрытий CVD-методом на поверхности кремниевых полупроводниковых структур [45, 46]. При этом методе нанесения никеля $^{63}\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ подается в виде паров к нагретой поверхности полупроводникового элемента, пары $^{63}\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ свободно проникают в узкие каналы и при температурах выше 155°C разлагаются на полупроводниковую подложку на металлический ^{63}Ni и трифторид фосфора. Металлический ^{63}Ni в виде тонкой пленки осаждается на подложку, а трифторид фосфора удаляется из зоны реакции с помощью вакуумной системы. Таким образом, при нанесении никелевых покрытий из $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$ методом CVD на поверхности кремниевых полупроводниковых структур достигается формирование кристаллического слоя никеля с высокой электропроводностью толщиной ~ 1 мкм. При проведении процесса в указанных условиях и при скорости роста покрытия 0.1–0.2 мкм/мин формируется плотный равномерный кристаллический слой никеля с высокой электропроводностью [46]. Освободившийся PF_3 возвращают на стадии синтеза $\text{Ni}(\text{PF}_3)_4$.

Полученные данные говорят о хороших перспективах использования процесса CVD с тетраakis(трифторфосфин)никелем-63 в качестве прекурсора для изготовления атомных β -вольтаических батарей на основе ^{63}Ni . Применение CVD-технологии

с использованием тетракис(трифторфосфин)никеля для нанесения ^{63}Ni позволяет сделать важный шаг в микро-наноинтеграции и модульной сборке батарей, поскольку в едином технологическом процессе методом CVD может выращиваться и полупроводниковая структура с $p-n$ -переходом. В частности, могут изготавливаться многослойные батареи с оптимальной толщиной $p-n$ -перехода и минимальной толщиной ^{63}Ni . Этим путем может быть достигнута интеграция ядерных батарей с наноматериалами, что необходимо для разработки наноустройств или интеллектуальных миниатюрных медицинских устройств [47].

Достоинствами данной схемы по сравнению с другими являются:

- радиационно безопасный способ за счет исключения из процесса “мокрой” химии (исключение стадий выпаривания, фильтрования и сорбции радиоактивных растворов);
- сокращение количества жидких и твердых радиоактивных отходов, в том числе отработанных радиоактивных ионнообменных смол;
- ускорение процесса очистки за счет одностадийности и исключения стадии выдержки мишени для распада короткоживущих радионуклидов (при условии автоматизации процесса);
- на всех стадиях используется только один реагент (PF_3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены существующие технологии наращотки, выделения и очистки ^{63}Ni , а также методы получения никелевых покрытий при производстве атомных батарей. Предложена новая комплексная замкнутая технологическая схема получения обогащенного ^{63}Ni и покрытий из него с использованием на всех стадиях технологического процесса одного реагента — трифторида фосфора (PF_3). Тетракис(трифторфосфин)никель — комплексное соединение, позволяющее относительно легко переводить никель из металла в комплекс и осуществлять обратную реакцию — перевод никеля из комплекса в металл. Схема обогащения природного никеля с получением образцов, обогащенных никелем-62, является отработанным процессом. Преимуществом этого комплекса является то, что как фосфор, так и фтор — моноизотопные элементы, следовательно, обеспечивается высокая эффективность разделения изотопов никеля. Использование тетракис(трифторфосфин)никеля обеспечивает получение после облучения никеля-63 с высоким содержанием, очистку его от радиоактивных примесей и в дальнейшем нанесение на подложку с прецизионным контролем толщины слоя никеля. Предложенная комплексная технологическая схема, включающая использование тетракис(трифторфосфин)никеля на каждой стадии, позволяет отказаться от трудоемкой стадии отделения радиоактивных примесей методами растворной

химии, что приводит к ускорению процесса и сокращению жидких радиоактивных отходов. Нанесение никелевого покрытия методом CVD позволяет отказаться от растворных методов нанесения никелевого покрытия, что также приводит к сокращению потерь никеля-63, исключению жидких радиоактивных отходов и снижению трудоемкости. На каждой стадии перевода комплекса в металл в качестве побочного продукта получается трифторфосфин, который используется повторно.

Таким образом, предложенная “зеленая” комплексная технологическая схема позволяет сократить трудоемкость и количество жидких радиоактивных отходов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Prelas M.A., Weaver C.L., Watermann M.L.* // Prog. Nucl. Energy 2014. Vol. 75. P. 117–148. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.04.007>
2. *Kumar S.* arXiv: 1511.07427. 2015. <https://doi.org/10.48550/arXiv.1511.07427>
3. *Naseem M.B., Kim H.S., Lee J., Kim C.H., In S.I.* // J. Phys. Chem. C. 2023. Vol. 127. N 16. P. 7565–7579. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c00684>
4. *Цветков Л.А., Цветков С.Л., Пустовалов А.А., Вербецкий В.Н., Баранов Н.Н., Мандругин А.А.* // Радиохимия. 2022. Т. 64. № 3. С. 281–288. <https://doi.org/10.31857/S003383112203011X>
5. *Zhou C., Zhang J., Wang X., Yang Y., Xu P., Li P., Wu W.* // ECS J. Solid State Sci. Technol. 2021. Vol. 10. N 2. ID 027005. <https://doi.org/10.1007/s41365-023-01189-0>
6. *Spencer M.G., Alam T.* // Appl. Phys. Rev. 2019. Vol. 6. N 3. ID 031305. <https://doi.org/10.1063/1.5123163>
7. *Alam T.R., Tchouaso M.T., Prelas M.A.* Photovoltaics for Space. Elsevier, 2023. P. 293–345. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823300-9.00012-1>
8. *Alam T.R., Pierson M.A.* // J. Energy Power Sources. 2016. Vol. 3. N 1. P. 11–41.
9. *Adams T.* Betavoltaics: PhD Thesis. Aug. 25, 2015. <https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/ndia/2015/power/17927adams.pdf>
10. *Зотов Э.А., Тарасов В.А., Вахетов Ф.З., Ревякин Ю.Л., Андреев О.И., Корнилов А.С., Филимонов В.Т., Топров Ю.Г.* Патент RU 2282259. Оpubл. 20.08.2006. // Б.И. 2006. № 23.
11. *Мокров Ю.Г., Логунов М.В.* Патент RU 2629014. Оpubл. 24.08.2017 // Б.И. 2017. № 24.

12. *Mazgunova V.A., Babain V.A., Kostylev A.I., Trifonov Y.I., Dushin V.N., Firsin N.G., Jakovlev V.A.* // Proc. LXX Int. Conf. "NUCLEUS-2020." 2020. P. 160.
13. <https://www.ornl.gov/news/making-radioactive-63ni-target-explosives>
14. <https://www.ornl.gov/content/doe-ip-production-site>
15. *Karelin Y.A.* <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/Public/29/057/29057199.pdf>
16. *Chunlin Z., Haitao L., Jiangyun Z., Liang C., Ketian L., Lisi L.* // Nucl. Power Eng. (in Chinese). 2020. Vol. 41. N 2. P. 168–172.
17. *Пустовалов А.А., Тихомиров А.В., Цветков Л.А.* Патент RU 2313149. Оpubл. 20.12.2007 // Б.И. 2007. № 35.
18. *Bryskin B., Pustovalov A., Tsvetkov L., Fedorov V., Kostylev A.* // Energy Technol. 2014. Vol. 2. N 2. P. 210–214. <https://doi.org/10.1002/ente.201300147>
19. *Гаврилов П.М., Меркулов И.А., Дудукин В.А., Друзь Д.В., Обедин А.В., Бараков Б.Н., Козловский А.П.* Патент RU 2654535. Оpubл. 21.05.2018 // Б.И. 2018. № 15.
20. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. В.Ю. Баранова. М.: Физматлит, 2005. Т. 1.
21. *Душин В.Н., Трифонов Ю.И., Яковлев В.А., Мирославов А.Е.* Патент RU 2703994. Оpubл. 23.10.2019 // Б.И. 2019. № 30.
22. *Костылев А.И., Годисов О.Н., Мазгунова В.А.* Патент RU 2765864. Оpubл. 03.02.2022 // Б.И. 2022. № 4.
23. *Cheltsov A.N., Sosnin L.Yu., Khamylov V.K.* // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2014. Vol. 299. P. 981–987. <https://doi.org/10.1007/s10967-013-2755-9>
24. *Orlov A.A., Ushakov A.A., Sovach V.P.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. № 2. P. 193–198. <https://doi.org/10.1134/S0040579519020131>
25. *Kostylev A., Ryzhov I., Filimonov S., Gavrilov P., Mazgunova V., Merkulov I., et al.* // Proc. 17th Radiochem. Conf. RadChem 2014. Mariánské Lázně, May 11–16, 2014. P. 246; https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/45/081/45081012.pdf
26. *Асадулин Р.С., Галкин Д.Е., Маслов А.Ю., Палиенко А.А., Совач В.П., Тухватуллин В.К., Ушаков А.А.* Патент RU 2748573. Оpubл. 27.05.2021 // Б.И. 2021. № 15.
27. *Цветков Г.О., Дьячков А.Б., Горкунов А.А., Лабозин А.В., Миронов С.М., Фирсов В.А., Панченко В.Я.* // Квант. электроника. 2017. Т. 47. № 1. С. 48–53. <https://doi.org/10.1070/QEL16241>
28. *Корнилов А.С., Чернооккая Е.В., Дитяткин В.А., Казакова Е.В., Буткалюк П.С., Копанева К.О.* // Сб. тр. АО ГНЦ НИИАР. 2020. Вып. 1. С. 13–21.
29. *Буткалюк П.С., Буткалюк И.Л., Корнилов А.С., Чернооккая Е.В., Дитяткин В.А.* Патент RU 2720703. Оpubл. 12.05.2020 // Б.И. 2020. № 14.
30. *Williams D.F., O'Kelley G.D., Knauer J.B.* // Radiochim. Acta. 1994. Vol. 64. N 1. P. 49–55. <https://doi.org/10.1524/ract.1994.64.1.49>
31. *Андреев О.И., Корнилов А.С., Филимонов В.Т.* Патент RU 2219133. Оpubл. 20.12.2003 // Б.И. 2003. № 35.
32. *Kanaya K., Okayama S.* // J. Phys. D: Appl. Phys. 1972. Vol. 5. P. 43–58. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/5/1/308>
33. *Liu Y.M., Lu J.B., Li X.Y., Xu X., He R., Zheng R.Z., Wei G.D.* // Chin. Phys. Lett. 2018. Vol. 35. N 7. ID 072301. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/35/7/072301>
34. *Ershova N.A., Krasnov A.A., Legotin S.A., Rogozev B.I., Murashev V.N.* // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. Vol. 950. N 1. ID 012007. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/950/1/012007>
35. *Wu K., Dai C., Guo H.* // Proc. 6th IEEE Int. Conf. on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems. 2011. P. 724–727. <https://doi.org/10.1109/NEMS.2011.6017456>
36. *Alam T.R.* Doctoral Dissertation. Virginia Tech, 2017. <https://vtechworks.lib.vt.edu/server/api/core/bitstreams/a58228d6-a78a-45f1-afe9-40bc48753c6c/content>
37. *Xu C., Zhang X., Tu K.N., Xie Y.* // J. Electrochem. Soc. 2007. Vol. 154. N 3. P. D170. <https://doi.org/10.1149/1.2793718>
38. *Maruyama T., Tago T.* // J. Mater. Sci. 1993. Vol. 28. P. 5345–5348. <https://doi.org/10.1007/BF00570088>
39. *Van Hemert R.L., Spendlove L.B., Sievers R.E.* // J. Electrochem. Soc. 1965. Vol. 112. N 11. P. 1123. <https://doi.org/10.1557/PROC-337-697>
40. *Kang J.K., Rhee S.W.* // J. Mater. Res. 2000. Vol. 15. N 8. P. 1828–1833. <https://doi.org/10.1557/JMR.2000.0264>
41. *Hampden-Smith M.J., Kodas T.T.* // Chem. Vapor Depos. 1995. Vol. 1. N 1. P. 8–23. <https://doi.org/10.1002/CVDE.19950010103>
42. *Kruck T., Baur K.* // Chem. Ber. 1965. Bd 98. Hf. 9. S. 3070–3080.
43. *Kruck T.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1967. Vol. 6. N 1. P. 53–67.
44. *Гаврилов П.М., Меркулов И.А., Дудукин В.А., Друзь Д.В., Сеелев И.Н., Бараков Б.Н., Рыжов И.В., Костылев А.И., Мазгунова В.А., Филимонов С.В., Бочаров К.Г.* Патент RU 2650955. Оpubл. 18.04.2018 // Б.И. 2018. № 11.
45. *Kostylev A., Mazgunova V., Alyapyshev M.* // Proc. Ninth Int. Conf. on Nuclear and Radiochemistry: NRC9. Helsinki, Finland, Aug. 29–Sept. 2, 2016. P. 481.
46. *Харитонов И.Д., Мазгунова В.А., Бабаин В.А., Костылев А.И., Меркушкин А.О., Шемухин А.А., Балакишин Ю.В., Кожемяко А.В., Калмыков С.Н., Магомедбеков Э.П.* // Радиохимия. 2018. Т. 60. № 2. С. 143–147.
47. *Katiyar N.K., Goel S.* // Nucl. Sci. Tech. 2023. Vol. 34. N 3. P. 33. <https://doi.org/10.1007/s41365-023-01189-0>

An Integrated Closed-Loop Flowsheet for Production of Highly Enriched ^{63}Ni Isotope and Coatings on Its Base

V. A. Mazgunova^a, A. I. Kostylev^a, V. A. Babain^{a, b, *}, and M.Yu. Alyapyshev^c

^a*Deimos Designing, Production, and Implementation Enterprise, pr. Prosveshcheniya 15, 194358 Petersburg, Russian Federation*

^b*Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28, 194021 St. Petersburg, Russia*

^c*Polymetal Engineering, pr. Narodnogo Opolcheniya 2, 198216 St. Petersburg, Russia*

*e-mail: vbabain@khlopin.ru

Received July 4, 2024; revised September 11, 2024; accepted September 11, 2024

The existing technologies for the production, separation, and purification of ^{63}Ni , as well as methods for preparation of nickel coatings for the fabrication of betavoltaic nuclear battery have been considered. A new integrated closed-loop flowsheet for the production of highly enriched ^{63}Ni and coatings on its base using a single reagent, phosphorus trifluoride (PF_3), at all stages of the technological process is proposed. It has been shown that the use of the tetrakis(trifluorophosphine)nickel ($\text{Ni}[\text{PF}_3]_4$) allows isotopic enrichment of ^{62}Ni and ^{63}Ni , purification of irradiated Ni to remove radioactive impurities, and deposition of highly enriched ^{63}Ni onto a semiconductor substrate. The proposed flowsheet allows reduction of the amount of liquid radioactive waste generated during isotope purification and coating deposition, compared to traditional “wet” chemistry methods.

Keywords: nickel, tetrakis(trifluorophosphine)nickel, isotope enrichment, purification, coating deposition

УДК 621.039.738

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ ТАБЛЕТОК КЕРАМИЧЕСКОГО ТОПЛИВА (U,Pu)O₂ ИЗ ПОРОШКОВ ПОСЛЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ ДЕНИТРАЦИИ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 А. С. Алой^а, К. Ю. Вергазов^а, М. В. Горбачев^б, А. В. Давыдов^б, Р. В. Исмаилов^а,
В. А. Орлова^а, Р. А. Серебрянских^{а, *}

^а Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, 12-й Мушинский пр., д. 28, 194021, Санкт-Петербург, Российская Федерация

^б Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара,
ул. Рогова, д. 5а, 123098, г. Москва, Российская Федерация

*e-mail: radion.serebro@khlopin.ru

Поступила в редакцию 17.05.2024 г., после доработки 01.10.2024 г., принята к публикации 17.10.2024 г.

Приведены результаты опытов по термохимической денитрации азотнокислых растворов U и Pu с получением смешанных формиатов урана–плутония и последующим восстановлением смеси в Ag–H₂ (5 об%) с получением порошка смешанного диоксида U–Pu. Полученные продукты исследованы и охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, флуоресценции и спектроскопии КР. По результатам проведенных анализов в порошке было идентифицировано образование как твердого раствора (U,Pu)O₂ с содержанием Pu 5 мас.%, так и UO₂. После обработки порошка методом вихревого смешения были изготовлены таблетки высокой плотности и с однородной структурой.

Ключевые слова: денитрация, формиаты, оксиды, тонкая пленка, ядерное топливо, актиниды

DOI: 10.31857/S0033831124060029

ВВЕДЕНИЕ

Ядерный топливный цикл (ЯТЦ), реализованный в настоящее время в Российской Федерации, основан на принципе переработки ОЯТ для обеспечения экологически приемлемого обращения с продуктами деления и возврата в ЯТЦ регенерированных ядерных материалов [1, 2]. Рецикл последних предусматривает необходимость конверсии азотнокислых рафинатов экстракционной переработки ОЯТ в порошкообразные оксиды урана–плутония, которые являются материалом для формования и спекания топливных таблеток в виде твердого раствора (U,Pu)O₂.

Преимущества и недостатки традиционных методов конверсии и альтернативных решений рассмотрены в обзоре [3]. Отмечено, что метод прямой термической денитрации с использованием микроволнового (СВЧ) нагрева и модифицированная прямая денитрация (MDD – Modified Direct Denitration) во вращающейся трубе обладают целым рядом достоинств, одним из которых является их одностадийность.

Химические основы обоих процессов, используемое оборудование и характеристики оксидных порошков приведены в работе [4]. Технология

СВЧ-денитрации доведена до опытно-промышленной реализации в Японии [5] и планируется к использованию на новом заводе для производства МОКС-топлива до 800 т/год [3].

Процесс прямой СВЧ-денитрации азотнокислых растворов интенсивно отрабатывается также в России для получения таблеток из порошков как чистых оксидов урана [6–8], так и твердых растворов урана с торием (имитатор плутония) [8, 9] и урана с церием (имитатор америция) [8].

MDD-процесс в США отрабатывается на лабораторном уровне с использованием растворов, содержащих не только уран, но и трансурановые элементы, взятые в разных соотношениях. Для масштабирования процесса планируется проведение длительных НИОКР [10].

В отличие от MDD-процесса, разрабатываемый нами способ прямой термохимической денитрации с использованием муравьиной кислоты [11, 12] имеет другие химические основы и аппаратное оформление, на которые получены патенты РФ [13], Евразийский [14], Китая [15] и Японии [16].

В настоящей работе получены новые данные о характеристиках порошков формиатов урана–плутония, оксидов этих элементов и таблеток, изготовленных в виде твердого раствора (U,Pu)O₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методы анализа и реактивы

Фазовый анализ и уточнение структурных характеристик выполняли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Bruker D2 PHASER, CuK_α -излучение, при напряжении рентгеновской трубки 30 кВ и токе 10 мА. Сканирование рентгенограмм осуществляли в диапазоне углов отражения 2θ от 7 до 70° с шагом 0.02° и скоростью $0.5^\circ/\text{мин}$. Обработку результатов проводили с использованием программы DIFFRAC.EVA.V5.0 и картотеки PDF-2 ICDD.

Функциональный состав образцов определяли методом спектроскопии КР на спектрометре Bruker Senterra II в спектральных диапазонах от 50 до 4500 см^{-1} (спектральное разрешение 4 см^{-1+}) и от 50 до 1500 см^{-1} (спектральное разрешение 1.5 см^{-1+}) с длиной волны лазера 532 нм, мощность возбуждаемого излучения 25 мВт. Обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения OPUS.

Элементный анализ проводили методом рентгеновской флуоресценции на волно-дисперсионном спектрометре последовательного типа Bruker S8 Tiger с возбуждением Rh трубки при напряжении 40 кВ и токе 40 мА. Рабочую камеру прибора заполняли гелием. Обработку данных выполняли с использованием программного обеспечения SPECTRA plus.

Для приготовления исходного раствора использовали азотнокислый раствор $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, азотнокислый раствор $^{239}\text{Pu}(\text{IV})$ и азотную кислоту 12 моль/л. Раствор готовили смешением всех компонентов в расчетных количествах для получения суммарной концентрации актинидов 100 г/л при массовом содержании Pu в растворе ~5%. Концентрация азотной кислоты составляла 2 моль/л.

Раствор нитрата плутония предварительно очищали от U, Np и Pd на ионообменной смоле ВП-1АП, плутоний стабилизировали в форме Pu(IV) по следующей методике:

- окисление Pu(III) в Pu(IV) с помощью NaNO_2 при 60°C в HNO_3 с концентрацией 7 моль/л;
- сорбция Pu анионитом, проводимая в температурном диапазоне $60\text{--}70^\circ\text{C}$ со скоростью пропускания исходного раствора через колонку 3.5 колоночных объема (к.о.) в час. Момент окончания сорбции контролировали содержанием Pu в пробе фильтрата, отбор которого производили с интервалом 30 мин;
- элюирование анионита раствором HNO_3 (6–7 моль/л);
- десорбция Pu с анионита азотной кислотой с концентрацией 0.5 моль/л со скоростью пропускания 1 к.о./ч с последующим сбором десорбата.

Концентрацию плутония в системе $\text{UO}_2\text{--PuO}_2$ (5 мас%) выбирали с учетом его возможного содержания в оксидном топливе и того, что при

содержании 5 мас% фаза PuO_2 надежно регистрируется методом РФА. Обоснование достаточности такой концентрации плутония приведено в работах [11, 12] и учитывает изменение параметров элементарной ячейки диоксидов в форме твердых растворов.

Оборудование установки

Для проведения денитрации и получения порошков формиатов U–Pu использовали модернизированную установку с тонкопленочным роторным аппаратом (ТРА) [12].

Система дозирования установки термохимической денитрации состояла из двух перистальтических насосов. Расходы компонентов регулировали питающим напряжением дозаторов с учетом градуировочных графиков. Дозирование растворов осуществляли через фторопластовые капиллярные трубки. Скорости дозирования исходного раствора и муравьиной кислоты рассчитывали таким образом, чтобы соблюдалось соотношение нитрат/формиат ион 1 : 4. Растворы смешивали непосредственно перед вводом в аппарат в специальном тройнике. Система газоочистки установки состояла из холодильника, барботера и сборника конденсата, расположенных последовательно и подключенных к системе вакуумирования со сдувкой в спецвентиляцию. Нагрев стенки ТРА осуществляли с помощью трех наружных кольцевых нагревателей с автономным энергопитанием.

Контроль температуры осуществляли с помощью хромель-копелевых термопар, расположенных на стенке верхней, средней и нижней секций ТРА, на внешней стенке приемного стакана и в проточном нагревателе. Питание каждого нагревателя осуществляли независимо через понижающие лабораторные автотрансформаторы.

С целью обеспечения взрыво-пожаробезопасности было реализовано раздельное дозирование растворов азотнокислого урана с плутонием и муравьиной кислоты. Исходный раствор с ураном и плутонием перед дозированием в аппарат ТРА подогревали для сокращения времени индукционного периода взаимодействия реагентов. Кроме того, согласно работе [17], предварительное нагревание раствора, содержавшего Pu(IV), может сопровождаться его окислением до Pu(VI). Это в свою очередь приводит к сходному химическому поведению U и Pu и обеспечивает получение однородного продукта. Окисление Pu(IV) до шестивалентного состояния также возможно за счет образования H_2O_2 вследствие радиолиза воды [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведения операций термохимической денитрации в непрерывном режиме было получено 4 порции порошков формиата U, Pu общей массой 603 г, которые исследовали методами рентгеновской дифракции и спектроскопии КР.

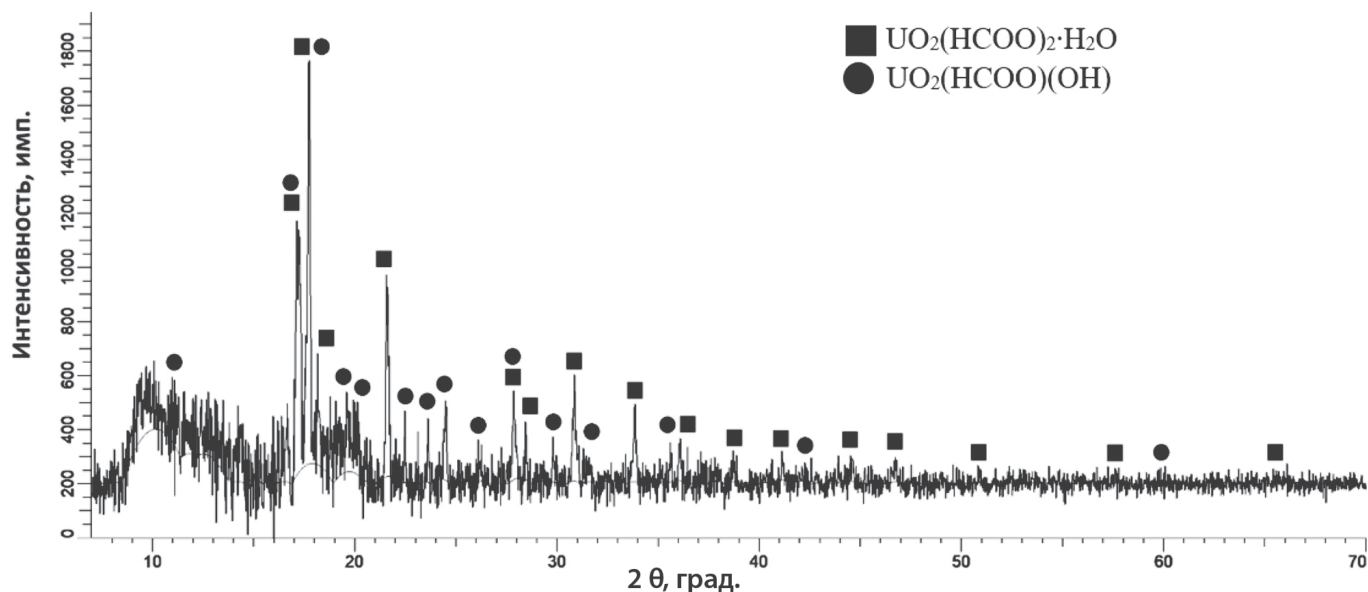


Рис. 1. Дифрактограмма порошка, полученного при температуре стенки ТРА 160°C.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), после прокаливании при $T = 160^\circ\text{C}$ порошок представлял собой смесь двух кристаллических фаз: водного формиата уранила $\text{UO}_2(\text{HCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (63.9%; PDF 01-074-6915, орторомбическая сингония) и формиата уранила, содержащего гидроксигруппу — $\text{UO}_2(\text{HCOO})(\text{OH})$ (36.1%; PDF 00-027-0935, орторомбическая сингония).

Увеличение температуры прокаливании до 170°C способствует уменьшению содержания фазы $\text{UO}_2(\text{HCOO})(\text{OH})$ до 33.9% (рис. 2). Для данного формиата были рассчитаны параметры элементарной ячейки, приведенные в табл. 1.

Формиаты уранила и плутония изоструктурны согласно работе [19], в связи с чем одна из возможных форм соединения представляет собой твердый раствор состава $(\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{O}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $0 \leq x \leq 1$. Уменьшение объема элементарной ячейки при замещении урана с ионным радиусом $r = 0.73 \text{ \AA}$ на плутоний с ионным радиусом $r = 0.71 \text{ \AA}$ свидетельствует об изоморфном включении плутония в состав исследуемого соединения. Таким образом, предполагаемая формула формиата может иметь вид $(\text{U}_{0.95}\text{Pu}_{0.05})\text{O}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Функциональный состав образцов формиатов подтверждали методом спектроскопии КР. С целью обеспечения радиационной безопасности при измерении спектра формиата урана—плутония пробу помещали в кювету из полиметилметакрилата (ПММА). Кювету герметично изолировали стеклянной крышкой, позволяющей сфокусироваться на образце. Крышка также была прозрачна в области длин волн, где производилось возбуждение и снятие спектра, и не давала паразитных полос колебаний. Спектр формиата, содержащего 5% плутония, представлен на рис. 3.

На спектре (рис. 3) две полосы в области $2800\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям связей С—Н и О—Н (в составе соединений, содержащих гидроксигруппу) соответственно; полоса 1560 см^{-1} относится к валентным колебаниям С=О; в области $1350\text{--}1400 \text{ см}^{-1}$ проявляются деформационные колебания связей С—Н и валентные колебания С—О; интенсивная полоса 860 см^{-1} относится к валентным колебаниям U—O уранильной группы; полосы в области $200\text{--}400 \text{ см}^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям карбоксильной и уранильной групп.

Полученный формиат уран—плутония подвергали разложению при температуре $250\text{--}500^\circ\text{C}$ в восстановительной атмосфере $\text{Ar} + \text{H}_2$ 5 об. %, расход

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек [19]

Соединение	a , нм	b , нм	c , нм	V , нм ³	Ссылка
$\text{UO}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.596(2)	1.157(3)	1.936(4)	1.335	[19]
$(\text{U}_{0.95}\text{Pu}_{0.05})\text{O}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.5941(1)	1.1543(3)	1.9330(5)	1.3274(6)	Наши данные
$\text{PuO}_2(\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	0.586(3)	1.148(2)	1.949(5)	1.311	[19]

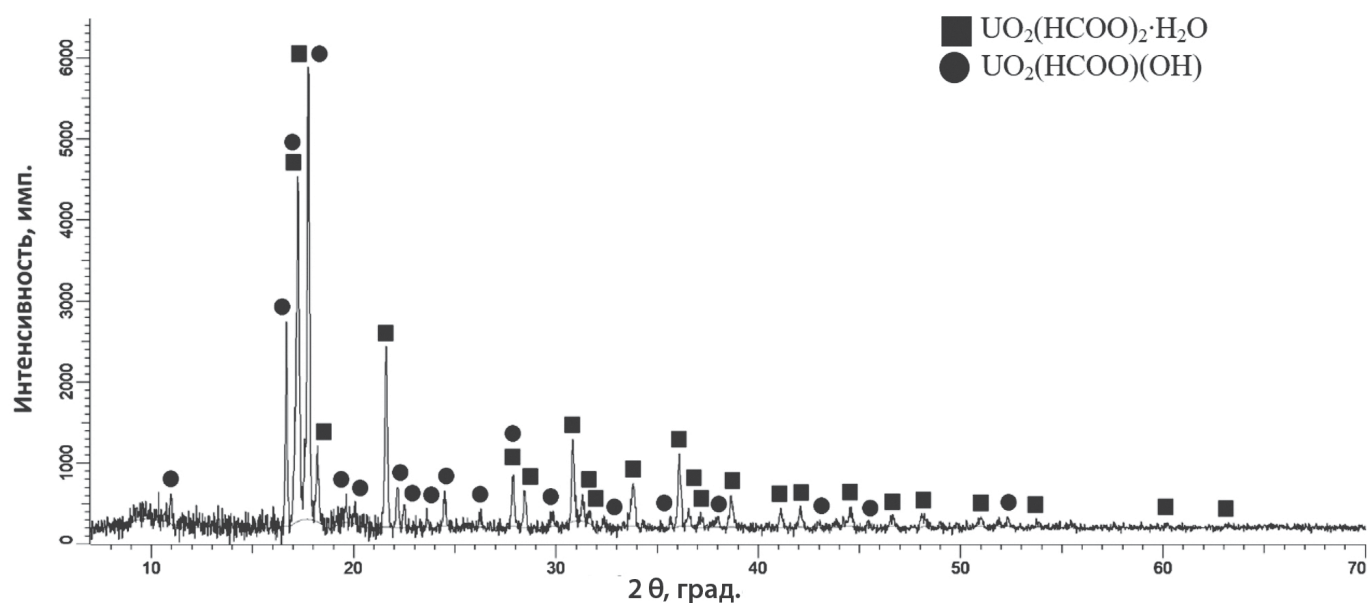


Рис. 2. Дифрактограмма порошка, полученного при температуре стенки ТРА 170°C.

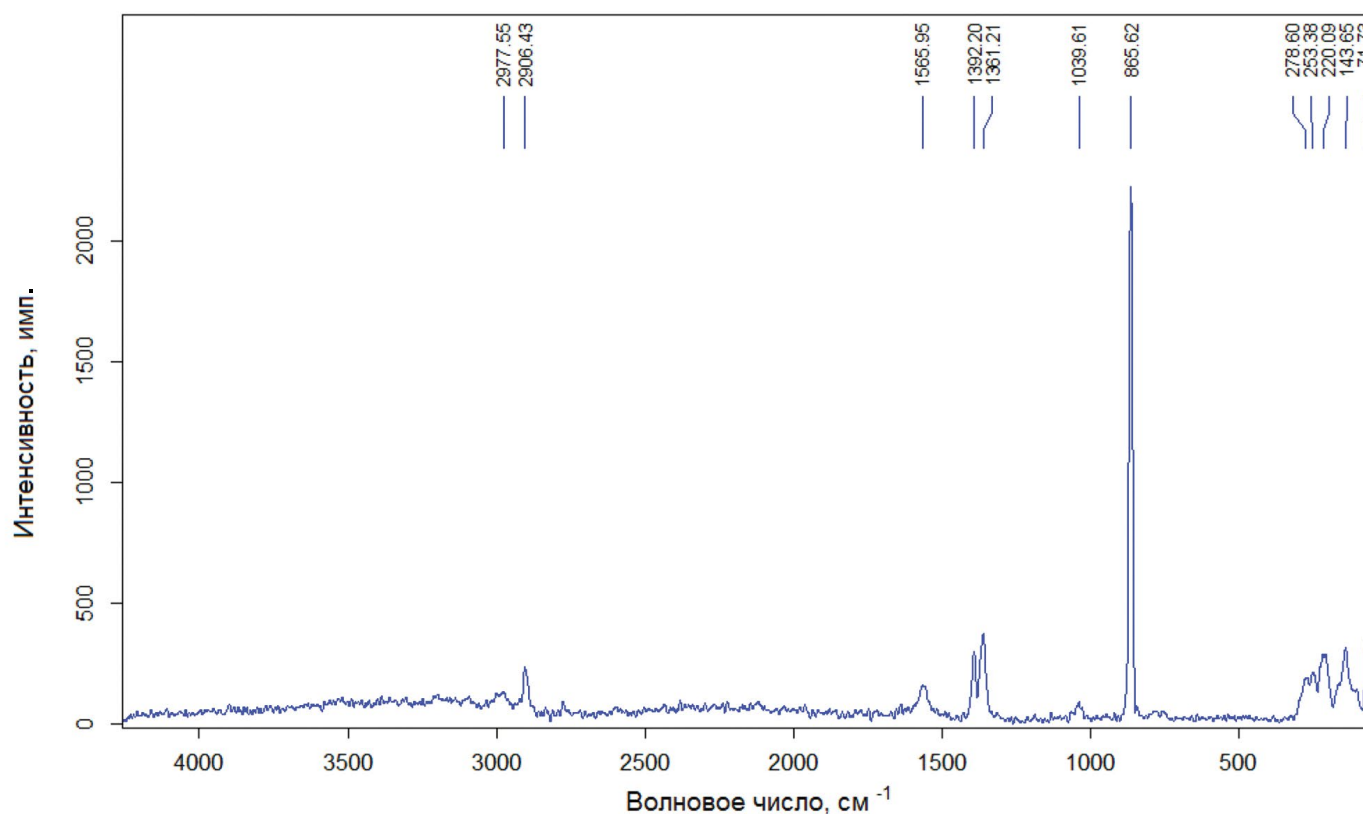


Рис. 3. Спектр КР плутонийсодержащего формиата уранила.

газа составлял 35–40 л/ч. Время выдержки на этапе разложения составило 3 ч со скоростью нагрева реактора 2.5°C/мин. После полного разложения формиатов U–Pu температуру повышали до 750°C с выдержкой 5 ч для восстановления оксидов урана до UO_2 .

Полученный порошок черного цвета анализировали методами РФА, рентгеновской флюоресценции и спектроскопии КР.

На рис. 4 приведены спектры КР трех проб: UO_2 , PuO_2 и смешанного уран-плутониевого оксида.

Полоса, характерная для колебания связи $\text{Me}-\text{O}$ в оксидах актиноидов кубического строения, лежит в области $440\text{--}470\text{ см}^{-1}$: $\text{U}-\text{O}$ 445 см^{-1} и $\text{Pu}-\text{O}$ 470 см^{-1} .

Из рис. 4 видно, что для смешанного уран-плутониевого оксида эта полоса находится при 461 см^{-1} , что свидетельствует о вхождении плутония в структуру диоксида урана и образовании твердого раствора $(\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{O}_2$. Однако наряду с этой полосой в спектре также присутствуют полосы в районе частот $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$, которые относятся к колебаниям связей $\text{Me}-\text{O}$ в оксидах переменного состава и $200\text{--}350\text{ см}^{-1}$, характерные для колебаний $\text{U}-\text{O}$ в U_3O_8 . Данные полосы, а также широкие и малоинтенсивные полосы всего спектра $(\text{U}_{1-x}\text{Pu}_x)\text{O}_2$ могут объясняться как высокой химической активностью за счет мелкодисперсности порошка, так и частичным окислением под воздействием лазера. Полосы в области $50\text{--}150\text{ см}^{-1}$ отвечают бескислородным колебаниям и относятся к движению тяжелых ионов катионной подрешетки относительно друг друга.

Массовую концентрацию урана и плутония определяли по результатам измерения скорости счета импульсов, зарегистрированных в выявленных пиках спектра с нормировкой по градуировочному графику (метод эталонов). По данным рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 5), содержание урана и плутония

в образце в пересчете на диоксиды составило 95.3 и 4.7%, что соответствует расчетной концентрации.

На дифрактограмме смешанного оксида (рис. 6), полученного восстановлением формиата урана-плутония, присутствуют рефлексы отражения следующих кристаллических фаз: диоксида урана кубического строения UO_2 , пространственная группа симметрии $Fm-3m$, закиси-окиси урана U_3O_8 , орторомбическая сингония, и твердого раствора урана-плутония $(\text{U,Pu})\text{O}_2$ с кубической ячейкой, что хорошо согласуется с данными спектроскопии КР.

Присутствие U_3O_8 , согласно работе [6], не препятствует передаче порошка на изготовление таблеток. Согласно работе [20], допустима подшихтовка U_3O_8 до 30 мас. %, что обеспечивает как требуемую плотность топливных таблеток, составляющую не менее 92% от теоретической, так и оптимальный размер пор. По результатам РФА фазовый состав порошка, представленный на рис. 6, был признан пригодным для последующего таблетирования.

Полученный порошок с соблюдением установленного порядка был доставлен во ВНИИНМ для дальнейшей характеристики и изготовления таблеток керамического топлива. Результаты входного контроля массы порошка и его плотности приведены в табл. 2. Входной контроль порошков проводили путем их взвешивания и определения насыпной

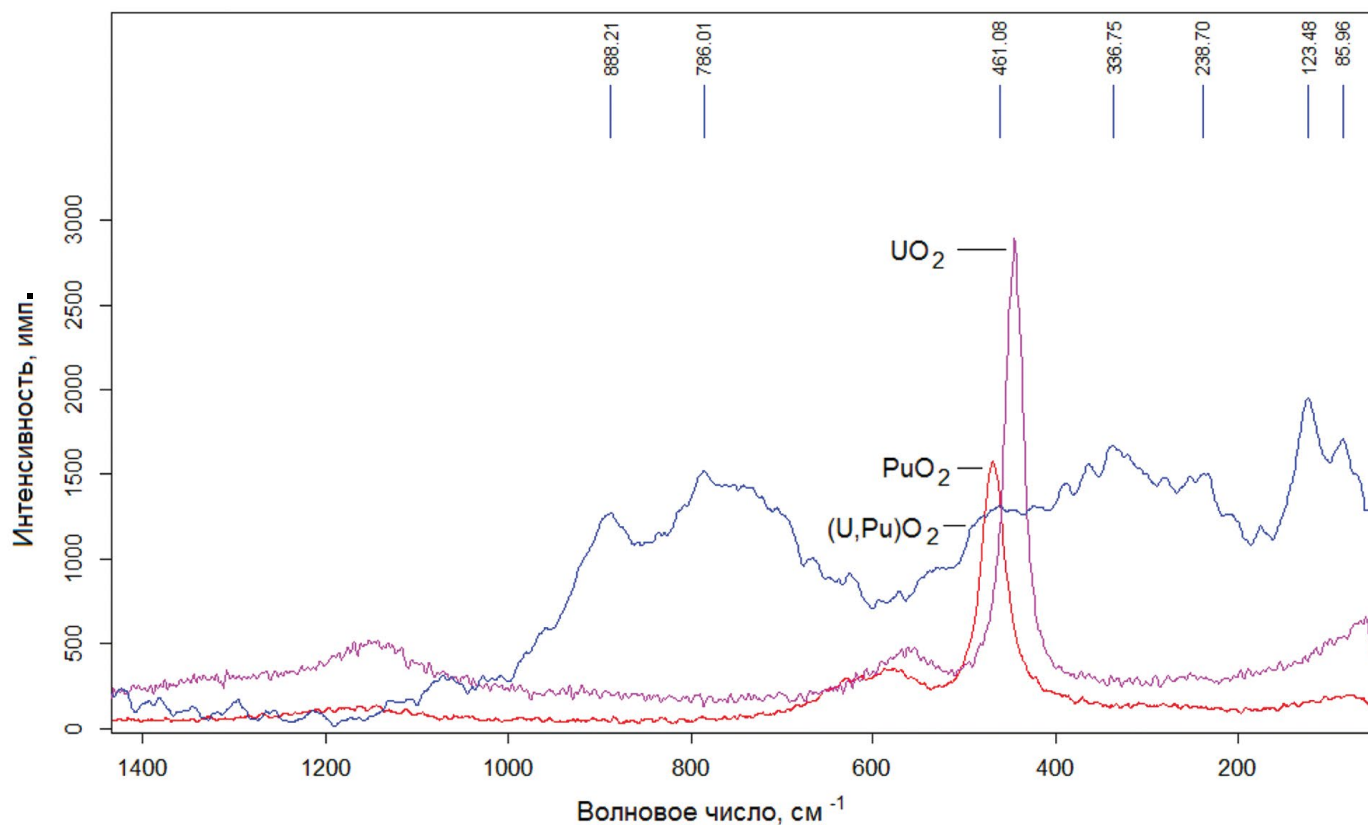


Рис. 4. Спектры КР диоксида урана UO_2 , диоксида плутония PuO_2 и смешанного уран-плутониевого оксида.

Таблица 2. Результаты входного контроля оксидного порошка U–Pu

Параметры входного контроля исходных порошков	Значения
Фактическая масса порошка, г	93.95
Насыпная плотность без утряски, г/см ³	2.8
Насыпная плотность с утряской, г/см ³	3.2
Текучесть, г/с	3.5–3.6

плотности без утряски и с утряской, также оценивали их текучесть.

Параметры порошка, приведенные в табл. 2, укладывались в необходимые значения применительно к используемому пресс-инструменту.

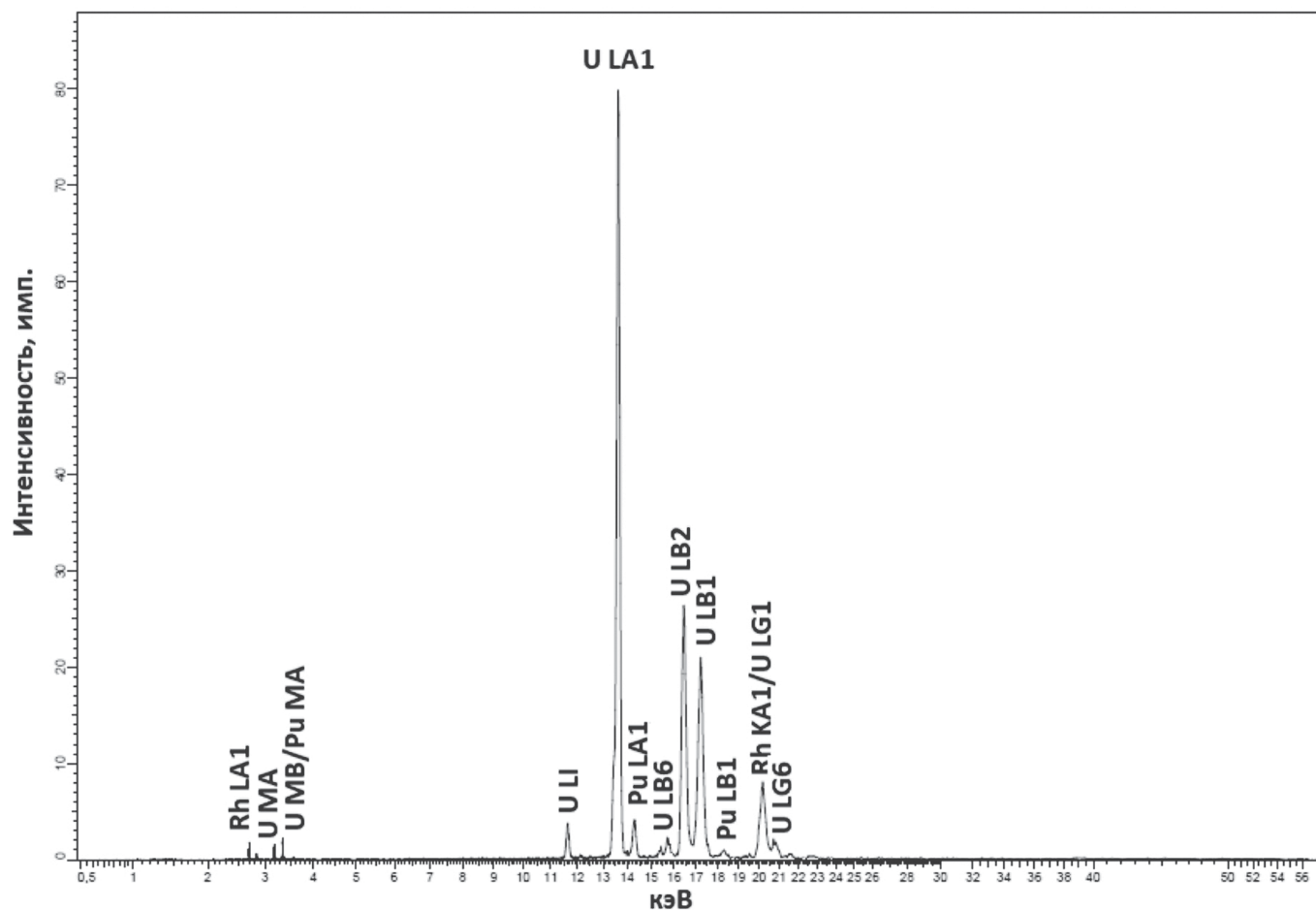
Часть полученного порошка направляли на прессование таблеток в исходном состоянии без добавления технологической смазки (стеарат цинка). При прессовании стеарат цинка использовали только для смазывания пресс-инструмента, удельное давление прессования составляло 3–4 т/см².

Таблица 3. Насыпная плотность оксидных порошков после ABC

Насыпная плотность	Значения, г/см ³
Без утряски	2.5
С утряской	3.6

Необходимо отметить, что прессовки из исходных порошков получались очень непрочными, несмотря на варьирование давления прессования. “Сырая” плотность прессовок порошка после разложения формиатов и восстановления до оксидов составила 5.9–6.0 г/см³.

Другую часть порошка обрабатывали методом вихревого смешения с использованием аппарата вихревого слоя ABC-150 в течение 10 мин. Результаты определения насыпных плотностей порошков после обработки в ABC-150 без утряски и с утряской представлены в табл. 3. Полученные значения насыпных плотностей порошков являются типичными для подобных материалов, обработанных в аппарате ABC-150.


Рис. 5. Рентгенофлуоресцентный спектр оксида урана-плутония.

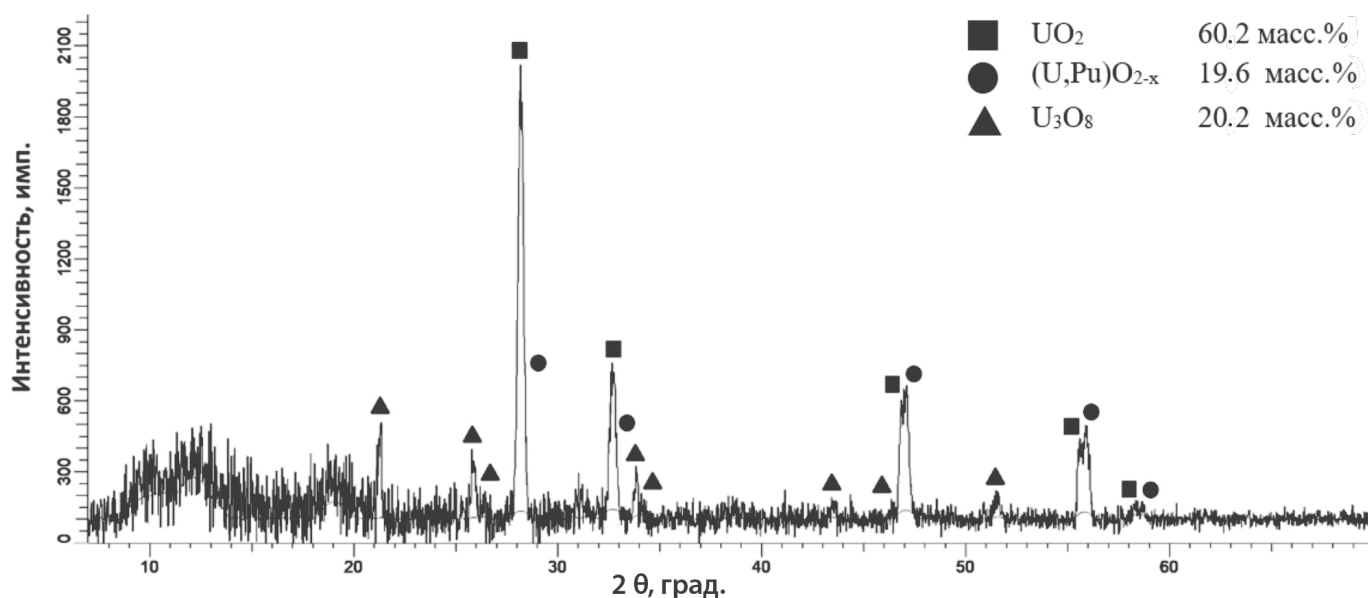


Рис. 6. Дифрактограмма оксидного порошка урана—плутония после операции восстановления.

(a)

(б)



Рис. 7. Внешний вид спеченных таблеток. а — типичный вид таблеток из исходных порошков; б — таблетка из порошка, обработанного в ABC-150.

Прессование таблеток из обработанных в ABC-150 порошков также выполняли без добавления стеарата цинка, удельное давление прессования составляло 3–4 т/см². В этом случае прессовки получались довольно прочными, и их “сырая” плотность составила 7.0–7.1 г/см³.

Спекание прессовок осуществляли в печи типа СШВЭ в среде газовой смеси аргона и 7 об. % водорода по следующему режиму:

- нагрев до температуры изотермической выдержки в течение 3 ч;
- изотермическая выдержка при температуре 1750–1760°C в течение 3 ч;
- охлаждение до комнатной температуры в течение 3 ч.

Фотографии внешнего вида спеченных таблеток как без обработки, так и с обработкой в ABC-150 представлены на рис. 7а, б.

По результатам визуального осмотра спеченных таблеток можно сделать вывод, что исходный порошок был непригодным для изготовления топливных таблеток напрямую. Однако кратковременная обработка оксидного порошка в ABC-150 показала, что прессовки после спекания сохранили свои геометрические параметры, близкие к цилиндрическим.

Результаты контроля усадки и геометрической плотности спеченных прессовок представлены в табл. 4.

Из табл. 4 можно сделать вывод, что плотность, характерная для оксидного таблеточного ядерного

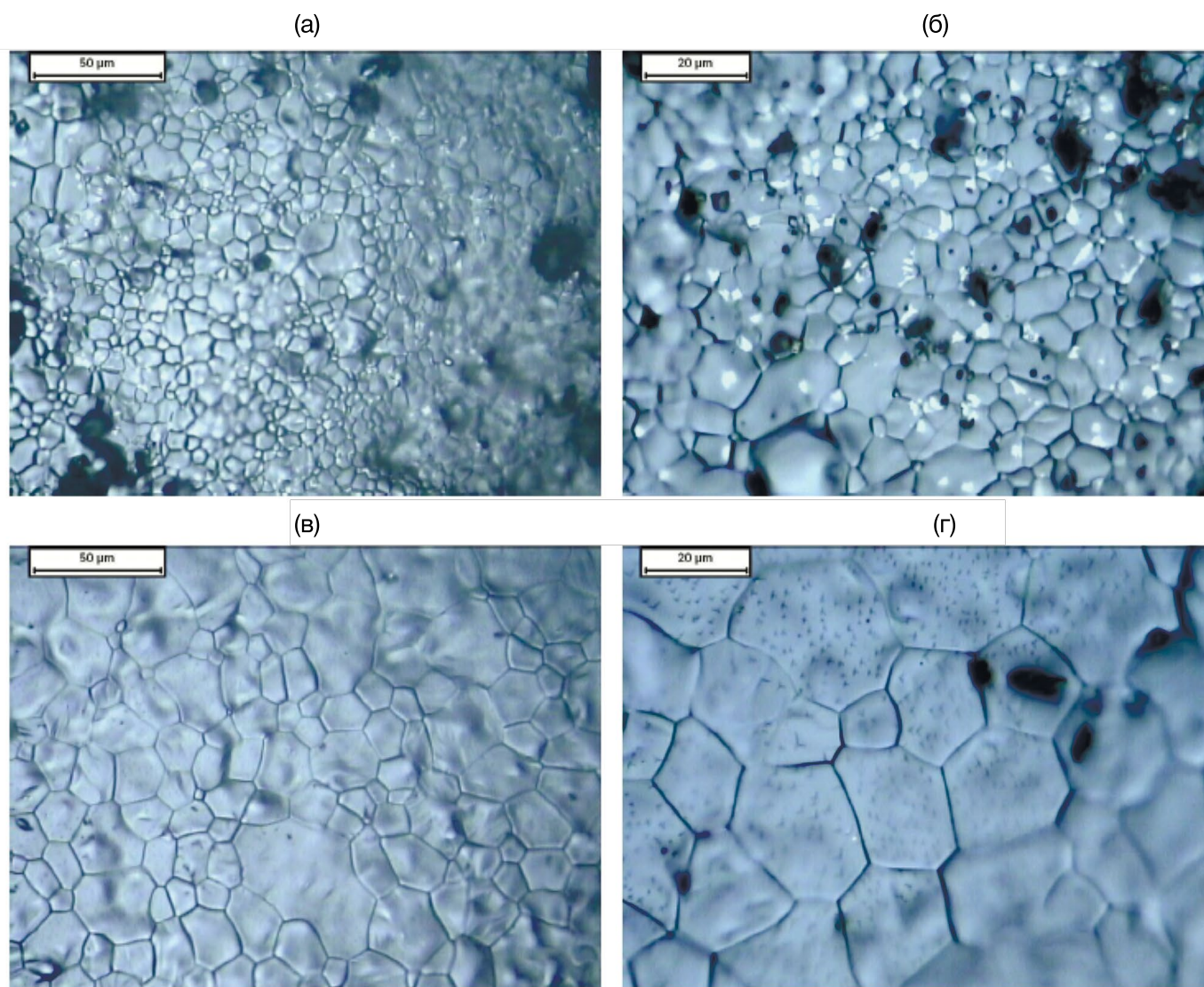


Рис. 8. Фотографии структуры спеченных таблеток с разным увеличением. а, б — таблетка из исходных порошков; в, г — таблетка из порошка, обработанного в АВС-150.

топлива, составляющая $10.2\text{--}10.7\text{ г/см}^3$, достигается лишь на образцах порошков, подвергнутых обработке в АВС-150.

Фотографии структуры (внешнего вида поверхности) спеченных таблеток, изготовленных из порошка как без обработки, так и с обработкой в АВС-150, представлены на рис. 8.

Таблица 4. Результаты контроля спеченных прессовок

Обработка в АВС-150	Усадка, %	Геометрическая плотность, г/см^3
Нет	13.9	9.0
Да	13.5	10.6

Анализ представленных на рис. 8 фотографий позволяет сделать оценочный вывод о том, что для таблеток из порошка полученного методом термохимической денитрации, после обработки в АВС-150 наблюдается значительное увеличение среднего условного размера зерна, а на поверхности таблеток следы посторонней фазы отсутствуют. Микроструктура топливной таблетки, изготовленной с использованием аппарата АВС-150, в целом однородная. Видимые газовые выходы практически отсутствуют за счет нивелирования аппаратом АВС-150 неоднородности исходных порошков. Также можно отметить, что при данной обработке порошков происходит существенная активация их к спеканию: увеличение среднего условного размера зерна в среднем в 3 раза.

Кислородный показатель в спеченных таблетках, определенный методом ЭДС с твердоэлектролитной гальванической ячейкой, находится в диапазоне 1.998–2.003 [21].

Таким образом, нами показана принципиальная возможность непрерывного получения порошков формиатов урана и плутония в виде твердых растворов, из которых после разложения и восстановления могут быть получены таблетки керамического топлива состава $(U,Pu)O_2$. Однако последние две операции требуют дополнительных исследований для определения режимов их непрерывного осуществления.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны сотрудникам Радиевого института им. В.Г. Хлопина К.К. Корченкину, А.А. Мурзину и А.А. Хоршеву за содействие в выполнении данной работы на площадке НЭК г. Гатчина.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Результаты представленной работы были получены в рамках проведения работ по Договору № 774/181-Д от 01.12.2020 г. «Экспериментальная демонстрация рециклируемости РЕМИКС топлива в рамках жизненного цикла. Этап 2020–2021 гг.» между ЧУ «Наука и инновации» и АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина». В связи с этим правообладателем результатов интеллектуальной деятельности является ЧУ «Наука и инновации».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Myasodov B.F., Kalmykov S.N., Kulyako Yu.M., Vinokurov S.E. // *Geochem. Int.* 2016. Vol. 54. N 13. P. 1156–1167.
2. Курындин А.В., Поляков Р.М., Позизов А.В., Фелицын М.А., Шаповалов А.С., Шарафутдинов Р.Б., Белинский Л.Л., Иванов К.В., Суворова Е.В., Хаперская А.В. // Труды НТЦ ЯРБ. М.: НТЦ ЯРБ, 2021. 59 с.
3. Colledge H., Sarsfield M., Taylor R., Boxall C. // *Prog. Nucl. Energy*. 2023. Vol. 165. ID 104903.
4. Collins E. Advanced thermal denitration conversion processes for aqueous-based reprocessing and recycling of spent nuclear fuels // *Woodhead Publishing Series in Energy*. 2015. P. 313–323.
5. Numao T., Nakayashiki H., Arai N., Miura S., Takahashi Y. // 7th Int. Conf. on Advanced Nuclear Fuel Cycles and Systems Global 2007. Boise, Idaho, Sept. 9–13, 2007. P. 238–244.
6. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Самсонов М.Д., Перевалов С.А., Винокуров С.Е., Ильин Е. Г., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия*. 2011. Т. 53. № 6. С. 509–512.
7. Куляко Ю.М., Трофимов Т.И., Пилюшенко К.С., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Винокуров С.Е., Савельев Б.В., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия*. 2019. Т. 61. № 1. С. 3–6.
8. Пилюшенко К.С. Получение оксидного ядерного топлива с использованием СВЧ-излучения: Дис. ... к.х.н. М.: Ин-т геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 2023. С. 121.
9. Куляко Ю.М., Винокуров С.Е., Трофимов Т.И., Пилюшенко К.С., Маликов Д.А., Перевалов С.А., Савельев Б.В., Двоеглазов К.Н., Шадрин А.Ю., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия*. 2019. Т. 61. № 6. С. 468–471.
10. Vedder R.J. Status of Modified Direct Denitration Development. Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, Milestone no. M4502030137, 2009. P. 15.
11. Алой А.С., Абашкин А.Ю., Карпович Н.Ф., Кольцова Т.И., Красников Л.В., Мурзин А.А., Пузанская Е.А., Самойлов С.Е., Ушакова К.В., Шукин В.С. // *Вопр. радиац. безопасности*. 2021. № 3 (103). С. 35–46.
12. Алой А.С., Абашкин А.Ю., Исмаилов Р.В., Кольцова Т.И., Мурзин А.А., Сапрыкин В.Ф., Хоршев А.А. // *Хим. технология*. 2023. Т. 24. № 1. С. 26–32.
13. Алой А.С., Самойлов С.Е., Кольцова Т.И., Металиди М.М., Рябков Д.В., Безносюк В.И., Шукин В.С., Абашкин А.Ю. Патент RU2702095C1. 2019.
14. Алой А.С., Самойлов С.Е., Кольцова Т.И., Металиди М.М., Рябков Д.В., Безносюк В.И., Шукин В.С., Абашкин А.Ю. Патент EA042777B1. 2023.
15. Aloy A.S., Samoylov S.E., Koltsova T.I., Metalidi M.M., Ryabkov D.V., Beznosyuk V.I., Shchukin V.S., Abashkin A. Yu. Patent CN113056795A. 2021.
16. Aloy A.S., Samoylov S.E., Koltsova T.I., Metalidi M.M., Ryabkov D.V., Beznosyuk V.I., Shchukin V.S., Abashkin A. Yu. Patent JP7440432B2. 2024.
17. Collins E., Voit S., Vedder R. ResearchGate. <https://www.researchgate.net/publication/255245345>. January, 2011. <https://doi.org/10.2172/1024695>.
18. Haschke J.M., Siekhaus W.J. // Report LLNL-TR-410644. Febr. 18, 2009.
19. Ананьев А.В. Поведение ионов актинидных элементов в формиатных средах: Дис. ... к.х.н. М.: Ин-т физической химии АН СССР, 1985. С. 166.
20. Угрюмов А.В. Оптимизация структуры уран-гадолиниевых таблеток в обеспечение перспективных требований новых проектов топлива ВВЭР: Дис. ... к.т.н. М.: Высотехнологический научно-исслед. ин-т неорганических материалов им. акад. А.А. Бочвара, 2021. 135 с.
21. Методика измерений кислородного коэффициента оксидного ядерного топлива: 152/311-2015 МВИ. М.: ВНИИНМ, 2015.

Production and Characterization of (U,Pu)O₂ Ceramic Fuel Pellets from Powders after Thermochemical Denitration of Nitric Acid Solution

A. S. Aloy^a, K. Yu. Vergazov^a, M. V. Gorbachev^b, A. V. Davydov^b, R. V. Ismailov^a,
V. A. Orlova^a, and R. A. Serebryanskikh^{a, *}

^a*Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28, 194021 St. Petersburg, Russia*

^b*Bochvar High-Tech Research Institute of Inorganic Materials, ul. Rogova 5a, 123098 Moscow, Russia*

**e-mail: radion.srebro@khlopin.ru*

Received May 17, 2024; revised October 1, 2024; accepted October 17, 2024

The results of thermochemical denitration of U and Pu nitric acid solutions to obtain mixed salts of uranium-plutonium formates and subsequent reduction in Ar–H₂ (5 vol %) of the mixture to obtain a powder of mixed U–Pu dioxide are presented. The obtained products were investigated and characterized by X-ray diffraction, fluorescence, and Raman spectroscopy. According to the analysis results, a (U,Pu)O₂ solid solution containing 5 wt % Pu was obtained, and UO₂ was identified in the powder. After processing the powder by vortex mixing, pellets of high density with a homogeneous structure were produced.

Keywords: denitration, formates, oxides, thin film, nuclear fuel, actinides

УДК 66-977

ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫЙ РАСПЛАВ ФТОРИДОВ И ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ И КАЛИЯ КАК ВОЗМОЖНЫЙ ТЕПЛОНОСИТЕЛЬ ДЛЯ ЖИДКОСОЛЕВЫХ РЕАКТОРОВ

© 2024 Д. О. Закирьянов^a, Н. К. Ткачев^{b, *}^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

Академическая ул., д. 20, 620137, Екатеринбург, Российская Федерация

^bИнститут металлургии УрО РАН, 620016, ул. Амундсена, д. 101, 620016, Екатеринбург, Российская Федерация

*e-mail: N.K.Tkachev@gmail.com

Поступила в редакцию 18.09.2024 г., после доработки 21.11.2024 г., принята к публикации 21.11.2024 г.

Рассматривается возможный жидкосольевой теплоноситель для реакторов на расплавленных солях из смеси шести фторидов и хлоридов лития, натрия и калия. Этот состав, содержащий меньше солей лития, чем FLiNaK или FLiBe, имеет более высокую термодинамическую стабильность из-за повышенной энтропии смешения. Химическая формула раствора с максимальной энтропией $\text{Li}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{K}_{1/6}\text{F}_{1/4}\text{Cl}_{1/4}$ соответствует смешиванию различных галогенидов щелочных металлов MX (M = Li, Na, K; X = F, Cl), взятых в эквимольной пропорции. Проведены молекулярно-динамические оценки плотности, теплоемкости, теплопроводности и вязкости. Расчеты свидетельствуют, что данная шестикомпонентная смесь по своим физико-химическим свойствам занимает промежуточное положение между фторидами и хлоридами.

Ключевые слова: фториды, хлориды, высокоэнтروпийные смеси, жидкосольевые реакторы, молекулярная динамика, теплопроводность, вязкость

DOI: 10.31857/S0033831124060037

Вопросы разработки и эксплуатации жидкосольевых реакторов (ЖСР) являются весьма актуальными задачами атомной энергетики [1, 2]. Поиск наиболее безопасного и устойчивого растворителя-теплоносителя является одной из важных частей данной технологической проблемы. В настоящее время наиболее востребованными и “популярными” являются фторидные смеси: FLiNaK – эвтектическая смесь фторидов лития, натрия и калия, а также FLiBe – смесь фторидов лития и бериллия (2 : 1). Однако интерес к хлоридным растворам также значителен [3, 4].

Цель настоящего сообщения – привлечь внимание к новому классу солевых расплавов, которые могут сочетать в себе преимущества фторидных и хлоридных смесей и которые обладают большей термодинамической устойчивостью вследствие высокой энтропии смешения.

Термодинамическая стабильность растворов, или свободная энергия Гиббса при смешении, определяется помимо энтальпии смешения еще и энтропийным слагаемым. Хорошо известно [5], что в бинарных расплавах галогенидов щелочных металлов с общим ионом энтальпия смешения, как правило, невелика и составляет величину до килоджоуля на моль, поэтому данные растворы близки к идеальным. Максимальная энтропия смешения и,

следовательно, минимальная свободная энергия смешения обычно достигается в случае раствора, в котором компоненты имеют равные мольные доли. В результате энтропия смешения многокомпонентных растворов галогенидов щелочных металлов состоит в основном из конфигурационной части, которая соответствует идеальному раствору и может быть вычислена по известной формуле Гиббса [6]. Для раствора из n компонентов с равными мольными долями ($x_i = 1/n$) запишем формулу раствора следующим образом: $\text{A}_{1/n}\text{B}_{1/n}\dots\text{Y}_{1/n}$. Тогда конфигурационная часть энтропии будет равна

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i = R \ln n. \quad (1)$$

В случае двухкомпонентного эквимольного раствора это $R \ln 2$ (5.76 Дж/(моль·К)), для трехкомпонентного – $R \ln 3$ (9.13 Дж/(моль·К)), для пятикомпонентного – $R \ln 5 = 1.61R$ (13.38 Дж/(моль·К)) и т.д., где R – универсальная газовая постоянная. Если температура смеси составляет величину порядка 1000 К, то и вклад в энергию Гиббса при смешении будет значительным (≈ 13 кДж/моль).

Твердым высокоэнтропийным сплавам и растворам посвящено множество исследований, так как были выявлены их уникальные механические и физико-химические характеристики. Считается,

что область высокоэнтروпийных растворов условно начинается с пяти компонентов. Примером является сплав Кантора — твердый раствор на основе ГЦК решетки FeNiMnCrCo, обладающий рядом уникальных свойств [7].

Создать твердый высокоэнтропийный сплав или твердый раствор оксидов — довольно сложная задача. В расплавленном состоянии приготовить гомогенный истинный раствор намного легче. В этом случае, очевидно, он и должен быть использован в жидком состоянии.

Какие же составы могут быть потенциально интересны в качестве перспективных сред в роли жидкосолевого растворителя-теплоносителя? Атомная промышленность предполагает использование самых легких ядер [8]. Кроме того, он должен обладать значительной термодинамической стабильностью, а значит, высокой энтропией смешения. Исходя из этого, нетрудно предложить состав из смеси шести солей фторидов и хлоридов лития, натрия и калия. В этом случае могут возникнуть и определенные технологические и экономические преимущества вследствие уменьшения доли солей лития и введения в смесь хлоридов натрия и калия, которые достаточно дешевы, безопасны и негигроскопичны.

Прежде всего приведем значение конфигурационной энтропии смешения для FLiNaK. Состав данной эвтектической смеси соответствует следующей формуле: $(\text{LiF})_{0.465}(\text{NaF})_{0.115}(\text{KF})_{0.42}$. Подставляя в выражение (1) молярные доли катионов и аниона фтора, получим:

$$\Delta S_{\text{conf}}^{\text{FLiNaK}} = \frac{R}{2} \left[\begin{aligned} &0.465 \ln(0.465) + \\ &+ 0.115 \ln(0.115) + \\ &+ 0.42 \ln(0.42) + \ln 0.5 \end{aligned} \right] = 0.831R,$$

что составляет 6.9 Дж/(моль·К).

Запишем теперь более подробно формулу предполагаемого высокоэнтропийного раствора через тройные смеси с общим анионом: $(\text{LiF})_{1/2}(\text{NaF})_{1/2}(\text{KF})_{1/2}$, или $\text{Li}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{K}_{1/6}\text{F}_{1/2}$, и аналогично для смеси хлоридов: $(\text{LiCl})_{1/2}(\text{NaCl})_{1/2}(\text{KCl})_{1/2}$, или $\text{Li}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{K}_{1/6}\text{Cl}_{1/2}$. Теперь остается смешать данные растворы фторидов и хлоридов в равной пропорции: $\text{Li}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{K}_{1/6}\text{F}_{1/4}\text{Cl}_{1/4}$. Это и есть химическая формула высокоэнтропийного расплава, который можно составить из шести солей — фторидов и хлоридов лития, натрия и калия.

Найдем конфигурационную энтропию такого раствора, подставляя в (1) молярные доли [9]:

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{conf}} &= -R \left(\frac{3}{6} \ln \frac{1}{6} + \frac{2}{4} \ln \frac{1}{4} \right) = \\ &= \frac{1}{2} R (\ln 6 + \ln 4) \approx 1.59 R \\ &(13.21 \text{ Дж/(моль·К)}). \end{aligned} \quad (2)$$

Как видим, конфигурационная энтропия такой смеси практически совпадает с энтропией сплава Кантора, отличаясь от последней менее чем на две десятых Дж/(моль·К).

Для данного состава можно дать оценки температуры ликвидуса на основе визуально-политермических измерений, которые проводились в 1960-х гг. группой Бергмана [10, 11]. Если обратиться к одному из сечений сложной диаграммы плавкости LiF—LiCl—NaF—NaCl—KF—KCl, а именно треугольнику составов, в вершинах которого находятся эквимольные смеси с общим катионом, то можно увидеть, что температура ликвидуса в его центральной части вблизи пересечения биссектрис находится в окрестности 650°C. Подчеркнем, что такая смесь не является эвтектической, в которой температуры ликвидуса и солидуса совпадают, однако и ее использование предполагается в жидкой фазе.

Рассмотрим молекулярно-динамические оценки наиболее интересных для жидкосольевых реакторов физико-химических свойств указанного расплава фторидов и хлоридов. Для описания взаимодействий использовали потенциал типа Борна—Майера:

$$E(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A \cdot \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right). \quad (3)$$

Здесь i, j — номера ионов; q — заряд иона; r — расстояние между ионами; A и ρ — подгоночные параметры короткодействующего отталкивания. В данной работе использованы параметры потенциала (3), предварительно рассчитанные на основе квантово-химических энергий; подробности и конкретные значения для интересующих галогенидов можно найти в работе [12].

Для расчета плотности, теплоемкости, вязкости и теплопроводности в интервале температур 900–1000 К использовался ансамбль, который содержал 9600 ионов, а именно: 1600 Li, 1600 Na, 1600 K, 2400 F, 2400 Cl. Ансамбль моделировали в кубических ячейках при наложении периодических граничных условий. Параметр обрезания потенциала (3) составлял 30 Å, что немного меньше половины размера ячейки. Для расчета теплопроводности использовали ячейку вытянутой формы, а радиус действия потенциала был соответственно уменьшен до 15 Å. Расчеты плотности и энтальпии проводили при постоянном давлении 1 атм. В процессе моделирования ансамбль охлаждался от 1000 до 900 К в течение 10 000 000 шагов молекулярной динамики при величине шага 1 фс. Таким образом, темп охлаждения составил 10 К/нс.

Обнаружено, что скорость изменения энтальпии с температурой от температуры не зависит. Тогда теплоемкость C_p можно считать постоянной; учитывая массу ансамбля, она равна 1.435 Дж/(г·К). Это типично для расплавленных галогенидов [13], а конфигурационная энтропия смешения не зависит от температуры. Заметим, что теплоемкость эвтектики

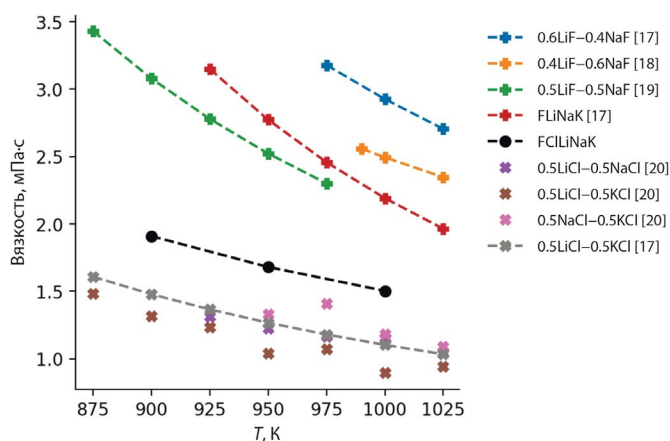


Рис. 1. Температурные зависимости вязкости различных фторидных и хлоридных расплавов.

LiF–NaF–KF (FLiNaK), по различным данным, лежит в интервале 1.77–1.88 Дж/(К·г) [14–16]. Таким образом, хлоридно-фторидная система имеет несколько меньшую по сравнению с FLiNaK теплоемкость при пересчете на грамм расплава. Для удобства приведем также теплоемкость моля вещества: 72 Дж/(моль·К).

Для температурной зависимости плотности получено следующее выражение:

$$d(T) = 2.033 - 5.002 \times 10^{-4} T. \quad (4)$$

Таким образом, плотность при $T = 900$ и 1000 К составляет 1.58 и 1.53 г/см³ соответственно. Эти значения, по всей видимости, занижены примерно на 10%, если обратиться к экспериментальным данным для чистых солей [13]. Мы полагаем, что это связано с применяемой параметризацией потенциала Борна–Майера: для расчета параметров отталкивания рассматривались [12] два иона в вакууме и, следовательно, не учитывались коллективные эффекты конденсированной среды. В будущих исследованиях можно вернуться к уточнению теоретических предсказаний, когда появятся экспериментальные данные о свойствах таких многокомпонентных смесей.

Вязкость рассчитывали методом равновесной молекулярной динамики по формулам Кубо–Грина [16]. Расчет проводили в ансамбле NVE (постоянный объем и энергия) в течение 6 нс с шагом 0.5 фс. Плотность задавали равновесной при каждой температуре. Результаты расчета вязкости представлены на рис. 1 в сравнении с литературными данными. Видно, что значения вязкости расплава $\text{Li}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{K}_{1/6}\text{F}_{1/4}\text{Cl}_{1/4}$, или для краткости FCILiNaK, лежат в диапазоне между вязкостью хлоридов, которая меньше приблизительно на ~30%, и вязкостью фторидов, которая выше примерно в полтора раза по отношению к FLiNaK.

Коэффициент теплопроводности рассчитывали методом неравновесной молекулярной динамики, для чего в ячейке вытянутой формы задавали источник и сток тепла и регистрировали установившийся в результате градиент температуры между областью нагрева и охлаждения. Подробности методики расчета и результаты для чистых галогенидов щелочных металлов можно найти в работе [21]. Коэффициенты теплопроводности рассчитывали по формуле:

$$\lambda = -\frac{Q l_z}{\Delta T \cdot 2}. \quad (5)$$

Здесь Q – поток тепла, l_z – размер ячейки по измерению вдоль потока тепла, ΔT – разница температур между областью нагрева и охлаждения. Результаты расчета теплопроводности приведены на рис. 2 в сравнении с некоторыми экспериментальными данными для FLiNaK и хлоридов щелочных металлов. Видно, что изучаемый расплав демонстрирует промежуточные значения теплопроводности между хлоридными и фторидными системами, как и при оценке вязкости. Линейная аппроксимация расчетных точек дает следующую температурную зависимость:

$$\lambda(T) = 0.82 - 1.75 \times 10^{-4} T. \quad (6)$$

Значения плотности, теплоемкости и коэффициента теплопроводности для высокоэнтропийного состава немного меньше, чем у FLiNaK. Вязкость оказывается ниже, что связано с понижением плотности за счет значительной доли хлоридов. Это может быть определенным преимуществом перед FLiNaK за счет лучших показателей течения.

Таким образом, расчеты показывают, что значения нескольких ключевых для ЖСР свойств – плотности, теплоемкости, теплопроводности, вязкости, по всей видимости, отвечают основным требованиям

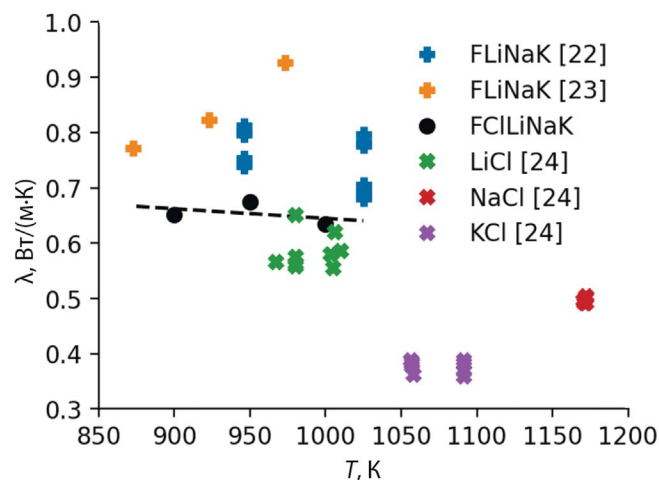


Рис. 2. Коэффициенты теплопроводности расплавов в зависимости от температуры. Пунктирной линией показана линейная аппроксимация расчетных данных.

к расплавленной соли-теплоносителю. Повторим также тезис о технологических преимуществах высокоэнтропийной смеси $\text{Li}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{K}_{1/6}\text{F}_{1/4}\text{Cl}_{1/4}$, в которой уменьшено содержание солей лития за счет более дешевых хлоридов натрия и калия. Однако ключевым преимуществом с точки зрения термодинамики является высокая стабильность жидкого раствора за счет большого вклада энтропии смешения в энергию Гиббса.

Конечно, рассмотренный состав — вовсе не единственный среди сечений фазовой диаграммы шести солей — фторидов и хлоридов лития, натрия и калия. В пред-публикации [9] рассмотрены оценки конфигурационной энтропии и для эвтектидных составов А и В (в обозначениях Бергмана и соавт.), которые содержат еще меньше солей лития, но обладают значительной энтропией. Эти составы также могут быть рассмотрены в качестве потенциальных растворителей — теплоносителей для ЖСР. Заклучая рассмотрение, вернемся к общим положениям о возможных составах жидкосольевых смесей. Без сомнения, включение хлоридов в композицию усложняет задачу приготовления смеси из-за необходимости использовать только изотоп хлора ^{37}Cl [25]. Тем не менее в самое последнее время в научной литературе можно отметить всплеск интереса к хлоридным топливным смесям [26–28]. Возможно, что и рассмотренный смешанный фторидно-хлоридный расплав имеет определенный потенциал для использования в жидкосольевых реакторах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Le Brun C.* // J. Nucl. Mater. 2007. Vol. 360. P. 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2006.08.017>
2. Molten Salt Reactors and Thorium Energy / Eds T.J. Dolan, I. Pazsit, A. Rykhlevskii, R. Yoshioka, Elsevier, 2023. <https://doi.org/10.1016/C2021-0-01689-8>
3. *Krepel J., Dietz J., De Oliveira R.* Characterization of the molten chloride fast reactor fuel cycle options, Int. Conf. Fast Reactors and Related Fuel Cycles FR22: Sustainable Clean Energy for the Future (CN-291), Vienna, 2022. <https://conferences.iaea.org/event/218/contributions/19007/>
4. *Bessada C.* From fluorides to chlorides in nuclear energy detection of anionic complexes by NMR, EXAFS and MD at high temperature, EUCHEM Conf., Spain: MSIL, 2024.
5. *Sangster J.S., Pelton A.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. Vol. 16. N 3. P. 509–561.
6. *Пригожин И.Р., Дэфей Р.* Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509 с.
7. *Cantor B.* // Prog. Mater. Sci. 2021. Vol. 120. ID 100754. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100754>
8. *Блинкин В.Л., Новиков В.М.* Жидкосольевые ядерные реакторы. М.: Атомиздат, 1978. 112 с.
9. *Tkachev N.* Three compositions of high-entropy melts of lithium, sodium and potassium fluorides and chlorides as promising coolants for molten salt reactors // ChemRXiv. 2024. <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2024-b6j96>
10. Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы / Под. ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия, 1977. С. 165.
11. *Бергман А.Г., Березина С.И., Бакумская Е.А.* // ЖНХ. 1963. Т. 8. С. 2144.
12. *Zakiryanov D.O., Kobelev M.A., Tkachev N.K.* // Fluid Phase Equil. 2020. Vol. 506. ID 112369. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
13. *Минченко В.И., Степанов В.П.* Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН, 2008.
14. *Salanne M., Simon C., Turq P., Madden P.A.* // J. Fluorine Chem. 2009. Vol. 130. P. 38–44. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.013>
15. *Ingersoll D.T., Forsberg C.W., MacDonald P.E.* Trade Studies for the Liquid-Salt-Cooled Very High-Temperature Reactor: Fiscal Year 2006 Progress Report. Oak Ridge, Tennessee: Oak Ridge National Laboratory, 2007.
16. *An X.-H., Cheng J.-H., Su T., Zhang P.* // AIP Conf. Proc. 2017. Vol. 1850. ID 070001. <https://doi.org/10.1063/1.4984415>
17. *Janz G.J., Tomkins R.P.T.* Physical Properties Data Compilations Relevant to Energy Storage: IV Molten Salts: Data on Additional Single and Multi-Component Salt Systems, National Standard Reference Data System, National Bureau of Standards Report NSRDS-NBS 61, 1981. Part IV.
18. *Rudenko A., Kataev A., Tkacheva O.* // Materials. 2022. Vol. 15. ID 4884. <https://doi.org/10.3390/ma15144884>
19. *Nguyen D.K., Danek V.* Chem. Papers. 2000. Vol. 54. N 5. P. 277–281.
20. *Wang J., Liu C.-L.* // J. Mol. Liq. 2019. Vol. 273. P. 447–454. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.062>
21. *Zakiryanov D.O., Tkachev N.K.* // Int. J. Heat Mass Transfer. 2021. Vol. 181. ID 121863. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121863>
22. *Gallagher R.C., Birri A., Russell N.G., Phan A.-T., Gheribi A.E.* // J. Mol. Liq. 2022. Vol. 361. ID 119151. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119151>
23. *An X.-H., Cheng J.-H., Su T., Zhang P.* // AIP Conf. Proc. 2017. Vol. 1850. ID 070001. <https://doi.org/10.1063/1.4984415>

24. Nagasaka Y., Nakazawa N., Nagashima A. // Int. J. Thermophys. 1992. Vol. 13. P. 555–574.
<https://doi.org/10.1007/bf00501941>
25. https://en.wikipedia.org/wiki/Molten-salt_reactor
26. Capelli E., Konings R.J.M. // Comprehensive Nuclear Materials. 2020. 2nd Ed. Vol. 7. P. 256–283.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11794-1>
27. Yingling J.A., Schorne-Pinto J., Aziziha M., Ard J.C., Mofrad A.M., Christian S., et al. // J. Chem. Thermodyn. 2023. Vol. 179. ID 106974.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106974>
28. Smith A.L. // J. Mol. Liq. 2022. Vol. 360. ID 119426.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119426>

High-Entropy Melt of Lithium, Sodium, and Potassium Fluorides and Chlorides as a Possible Coolant for Molten-Salt Reactors

D. O. Zakiryanov^a, N. K. Tkachev^{b, *}

^a*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch, RAS,
Akademicheskaya ul. 20, 620137 Yekaterinburg, Russia*

^b*Institute of Metallurgy, Ural Branch, RAS,
ul. Amundsena 101, 620016 Yekaterinburg, Russia*

*e-mail: N.K.Tkachev@gmail.com

Received September 18, 2024; revised November 21, 2024; accepted November 21, 2024

Suggestions are made for potentially promising solvent melts for molten salt reactors from a mixture of six lithium, sodium, and potassium fluoride and chloride salts having high entropy of mixing. These compositions, containing less lithium salts, should have higher thermodynamic stability than FLiNaK or FLiBe because of their high entropy. The chemical formula of the maximum high-entropy solution, $\text{Li}_{1/6}\text{Na}_{1/6}\text{K}_{1/6}\text{F}_{1/4}\text{Cl}_{1/4}$, may result from mixing the variety of alkali halides like MX (M = Li, Na, K and X = F, Cl) taken in an equimolar ratio. Molecular dynamic estimations of the density, heat conductivity, and viscosity demonstrate reasonable values of these properties between those of the fluorides and chlorides.

Keywords: fluorides, chlorides, high-entropy mixtures, molten salt reactors, molecular dynamics, heat conductivity, viscosity

УДК 546.65+546.799.5

ЭКСТРАКЦИЯ РЗЭ(III) И Am(III) ИЗ РАСТВОРА АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ СОЕДИНЕНИЯМИ Fe(III) И Mn(II) С ДИБУТИЛФОСФОРНОЙ КИСЛОТОЙ

© 2024 Д. Н. Шишкин^{a, *}, Н. Д. Голецкий^{a, b}^aРадиевый институт им. В.Г. Хлопина,

194021, 2-й Муринский пр., д. 28, 194021, Санкт-Петербург, Российская Федерация

^bСанкт-Петербургский технологический институт (Технический университет),

Московский пр., д. 26, 190013, Санкт-Петербург, Российская Федерация

*e-mail: dn.shishkin@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2023 г., после доработки 19.09.2024 г., принята к публикации 20.09.2024 г.

Исследовано поведение ряда РЗЭ и Am(III) при их экстракции соединениями железа и марганца с дибутилфосфорной кислотой (ДБФК) в различных растворителях из растворов азотной кислоты. Впервые показано, что при увеличении концентрации железа и марганца в органической фазе наблюдается увеличение коэффициентов распределения РЗЭ и в ряде случаев заметное изменение степеней разделения элементов. В различных растворителях наблюдается существенное различие степеней разделения элементов. Увеличение степеней разделения пар элементов может достигать значительных величин. Например, степень разделения пары Er/Dy в толуоле возрастает в 5 раз, пары Dy/Tb в хлороформе — в 7 раз. Использование декалина в качестве растворителя приводит в большинстве случаев к максимальному увеличению коэффициентов распределения РЗЭ. В системе с растворителем *o*-нитротолуол (ОНТ) при определенном соотношении ДБФК к Fe(III) степени разделения америция и РЗЭ (кроме церия) достаточно велики, что может позволить осуществить их разделение. Высказано предположение о влиянии переходного металла и растворителя на распределение и разделение РЗЭ.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, трансплутониевые элементы, экстракция, дибутилфосфорная кислота, железо, марганец, разделение

DOI: 10.31857/S0033831124060048

Разделение РЗЭ и ТПЭ является важной задачей радиохимической технологии, так как выделение америция и кюрия из ВАО значительно снижает радиотоксичность отходов и риски, связанные с хранением отвержденных РАО. Нахождение лучших условий разделения соседних лантанидов облегчает выделение ценных элементов, применяемых в ядерной и других технологиях. Например, ^{144}Ce и ^{147}Pm используются в качестве источников тепла, эрбий и гадолиний находят применение в качестве поглотителей нейтронов в регулирующих стержнях ядерных реакторов и выгорающего поглотителя в ядерном топливе [1]. Ряд изотопов РЗЭ применяются в ядерной медицине [2–6] и т.д. ДБФК, железо и РЗЭ присутствуют в Пурекс-процессе переработки отработавшего ядерного топлива, поэтому понимание механизма экстракции элементов соединениями железа и ДБФК облегчит разработку условий для очистки урана и плутония от примесей.

В конце 1960-х гг. Уивер выяснил, что при добавлении циркония к фосфорорганическим кислотам усиливается экстракция ряда элементов [7].

Наибольшее усиление экстракции наблюдается у щелочноземельных металлов, РЗЭ и ТПЭ. В дальнейшем исследование металлсодержащих фосфорорганических кислот было продолжено. Было показано, что Д2ЭГФК, содержащая гафний, более селективна к РЗЭ, чем Д2ЭГФК [8]. Коэффициент распределения РЗЭ для соединения Zr с Д2ЭГФК возрастает в 6 раз, а для соединения с Hf — в 100 раз. Максимальная экстракция европия наблюдается при соотношении фосфорорганическая кислота (ФОК): Hf, равном 6. В качестве ФОК были исследованы дибутил-, диамил-, динонил-, ди-2-этилгексилфосфорная и другие кислоты. Авторами было сделано предположение, что причиной улучшения экстракции металлов является усиление кислотных свойств Д2ЭГФК в органической фазе в результате образования координационных связей молекул Д2ЭГФК с циркониевой солью Д2ЭГФК [8, 9]. Также было установлено, что добавление к ДБФК титана приводит к увеличению экстракции РЗЭ [10].

Значительный объем исследований был сделан по определению экстракционных свойств соединений

циркония и ДБФК. Эти исследования привели не только к определению механизма экстракции различных элементов (главным образом РЗЭ), но и к разработке процесса фракционирования ВАО с выделением фракций РЗЭ и ТПЭ [10–13].

Данная работа продолжает наши исследования экстракции РЗЭ и ТПЭ соединениями ДБФК [14]. Нами было найдено, что экстракцию РЗЭ усиливают не только соединения циркония, гафния и титана с ДБФК, но и соединения Fe(III) и Mn(II).

В настоящей работе исследована экстракция РЗЭ(III) и Am(III) соединениями ДБФК и Fe(III) и Mn(II) в различных разбавителях и растворах азотной кислоты с целью определения их экстракционного поведения и нахождения наилучших условий разделения РЗЭ и Am и соседних лантаноидов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Органические реагенты подвергали дополнительной очистке от примесей: ДБФК очищали по методике [15]. Органические растворители – хлороформ, *о*-нитротолуол (ОНТ) – предварительно промывали растворами NaOH и HNO₃, декалин квалификации х.ч. дополнительной очистке не подвергали. В качестве радиоактивной метки использовали ²⁴¹Am производства АО «Изотоп». Содержание железа, РЗЭ и ДБФК (по концентрации фосфора) в водной фазе определяли методом ИСП-АЭС на приборе IRIS. Америций-241 в органической и водной фазах определяли методом гамма-спектрометрии на спектрометре фирмы Canberra. РЗЭ перед анализом методом ИСП-АЭС предварительно реэкстрагировали из органической фазы раствором карбоната аммония с трилоном Б (О : В = 1 : 5). Опыты проводили в мерных пробирках при температуре 20 ± 1°С. По 2 мл органической и водной фаз помещали в пробирку

объемом 15 мл и перемешивали на мешалке с переворотом пробирок в течение 60 мин. Концентрация суммы РЗЭ в исходном растворе не превышала 1 ммоль/л. Каждый элемент РЗЭ определяли по двум характеристическим линиям спектрального излучения. Погрешность определения РЗЭ на ИСП-спектрометре в большинстве случаев не превышала 7%. Fe(III) и Mn(II) вводили в экстрагент с ДБФК за сутки до эксперимента. Они полностью экстрагировались и оставались в экстрагенте при экстракции РЗЭ ($D > 100$). Аликвоты отбирали на анализ после центрифугирования. Степень разделения элементов (β) определили как отношение их коэффициентов распределения ($\beta = D_2/D_1$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены коэффициенты распределения (D) микроколичеств некоторых элементов ряда РЗЭ в зависимости от содержания железа(III) в экстрагенте – растворе ДБФК в ОНТ.

Как следует из результатов, представленных в таблице, добавление железа к ДБФК приводит к усилению экстракции всех исследованных лантаноидов. Таким образом, не только Zr, Hf и Ti, но и Fe(III) способно усиливать экстракцию лантанидов ДБФК. Экстракция усиливается с увеличением порядкового номера лантанида, как и при экстракции ДБФК. Экстракция лантанидов непрерывно увеличивается с увеличением доли железа в экстрагенте вплоть до мольного соотношения ДБФК/Fe(III), равного 30. При дальнейшем увеличении доли железа в экстракционной системе появляются осадки, что не позволило достоверно определить, при каком соотношении ДБФК и Fe(III) наблюдаются максимальные коэффициенты распределения лантанидов. Степень разделения пары Tb/Gd не увеличивается с

Таблица 1. Влияние концентрации Fe(III) в экстрагенте на распределение элементов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в ОНТ

Fe(III), ммоль/л	ДБФК/Fe(III), моль/моль	Р, мг/л	Коэффициенты распределения					Степени разделения			
			Gd	Tb	Dy	Er	Tm	Tb/ Gd	Dy/ Tb	Er/Dy	Tm/ Er
0		121	0.04	0.06	0.95	6.0	19.6	1.5	12	6.3	3.3
0.71	280	98	0.14	0.17	2.0	17	88	1.2	12	7	5.2
1.07	210	96	0.28	0.33	3.84	27		1.2	12	8.5	
1.43	140	81	0.35	0.36	5.1	52		1.1	14	10	
2.14	105	70	0.43	0.61	12.1			1.4	15		
2.86	70	50	0.68	0.86	13.3			1.2	22		
4.28	53	47	1.1	1.2	39.3			1.1	33		
5.72	35	36	4.7	5.4	214			1.1	40		
9.64	30	30	16.7	18.3				1.1			

увеличением содержания железа в системе, тогда как для других пар она возрастает в 1.5–2 раза.

Увеличение содержания железа в экстрагенте приводит к увеличению гидрофобности экстрагируемого комплекса. Об этом свидетельствует уменьшение концентрации фосфора в водной фазе.

В табл. 2 приведены коэффициенты распределения микроколичеств тех же лантанидов в зависимости от содержания железа(III) в экстрагенте – растворе ДБФК в хлороформе.

Как следует из результатов, представленных в таблице, добавление железа к ДБФК в этой системе также приводит к усилению экстракции всех исследованных лантаноидов и увеличению степени

разделения пар Dy/Tb (в 16 раз) и Er/Dy (в 2 раза). Гидрофобность экстрагируемого комплекса также увеличивается, но в меньшей степени, чем в системе с растворителем ОНТ.

В табл. 3 приведены коэффициенты распределения микроколичеств тех же лантанидов в зависимости от содержания железа(III) в экстрагенте – растворе ДБФК в декалине.

В экстракционной системе с декалином в качестве растворителя по сравнению с экстракционными системами с ОНТ и хлороформом значительно увеличиваются коэффициенты распределения лантаноидов. В то же время степени разделения соседних лантаноидов растут в гораздо меньшей степени.

Таблица 2. Влияние концентрации Fe(III) в экстрагенте на распределение элементов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в хлороформе

Fe(III), ммоль/л	ДБФК/ Fe(III), моль/ моль	Р, мг/л	Коэффициенты распределения					Степени разделения			
			Gd	Tb	Dy	Er	Tm	Tb/Gd	Dy/Tb	Er/Dy	Tm/Er
0		230	0.14	0.12	0.72	3.2	11.5	0.9	6	4.4	3.6
0.71	280	220	0.13	0.12	0.72	3.4	12.7	0.9	6	4.7	3.7
1.07	210	220	0.12	0.12	0.84	4.2	15	0.9	7	5	3.6
1.43	140	210	0.14	0.13	1.14	6.3	24	1	8.8	5.5	3.9
2.14	105	190	0.22	0.22	1.93	10.9	36	1	8.8	5.6	3.3
2.86	70	180	0.29	0.30	3.16	19.6	65	1	10.5	6.2	3.3
4.28	53	150	0.66	0.63	9.7	80	>100	0.9	15.4	8.4	>1.25
5.72	35	106	1.04	1.0	41			1	41		
9.64	30	80	2.54	2.5	>100			1	>40		

Таблица 3. Влияние концентрации Fe(III) в экстрагенте на распределение элементов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в декалине

Fe(III), ммоль/л	ДБФК/ Fe(III), моль/ моль	Р, мг/л	Коэффициенты распределения					Степени разделения			
			Gd	Tb	Dy	Er	Tm	Tb/Gd	Dy/Tb	Er/Dy	Tm/Er
0		370	0.94	1.0	13	83	170	1.1	13	6.4	2
0.71	280	380	0.90	0.95	12.8	83	370	1.1	13	6.5	4.5
1.07	210	360	0.94	0.97	13	>100		1.1	13	>7.5	
1.43	140	360	1	1.0	15.1	>100		1	15	>6.5	
2.14	105	350	1.1	1.1	15.8	>100		1	15	>6	
2.86	70	350	1.43	1.4	23			1	16.4		
4.28	53	330	2.96	2.97	54.2			1	18.2		
5.72	35	330	24.7	25.9	>100			1	13.4		
9.64	30	330	>100	>100				1			

Гидрофобность экстрагируемых комплексов увеличивается с ростом содержания железа в системе, но в значительно меньшей степени, чем с растворителями ОНТ и хлороформом.

В толуоле при добавлении Fe(III) коэффициенты распределения лантанидов увеличиваются гораздо медленнее, чем в системах с другими растворителями. Разделение увеличивается только для пар Dy/Tb и Er/Dy и в значительно меньшей степени, чем для других растворителей. По экстракционной способности растворители можно расположить в ряд: бициклический (декалин) > протонный (хлороформ) > биполярный апротонный (ОНТ) > ароматический (толуол). При мольном соотношении ДБФК/Fe(III), равном 30, содержание ДБФК в

водной фазе уменьшается в толуоле в 4 раза, в ОНТ в 3 раза, в хлороформе в 2 раза, а в декалине в 1.1 раза. По разделительной способности растворители сильно различаются. Ни в одном из растворителей не увеличивается разделение пары Tb/Gd. Наибольшее увеличение степени разделения пары Dy/Tb наблюдается в хлороформе, пары Er/Dy – в декалине, пары Tm/Er – в ОНТ и декалине. Увеличение степеней разделения пар элементов может достигать значительных величин. Например, β пары Er/Dy в толуоле возрастает в 5 раз, пары Dy/Tb в хлороформе – в 16 раз.

В табл. 5 приведены коэффициенты распределения микроколичеств некоторых элементов ряда РЗЭ, в зависимости от содержания марганца(II) в экстрагенте – растворе ДБФК в ОНТ.

Таблица 4. Влияние концентрации Fe(III) в экстрагенте на распределение элементов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в толуоле

Fe(III), ммоль/л	ДБФК/ Fe(III), моль/ моль	Р, мг/л	Коэффициенты распределения					Степени разделения			
			Gd	Tb	Dy	Er	Tm	Tb/Gd	Dy/Tb	Er/Dy	Tm/Er
0		110	0.07	0.08	0.60	3.7	14.8	1.1	7.5	6.2	4
0.71	280	100	0.07	0.08	0.60	4.2	15.8	1.1	7.5	7	3.8
1.07	210	90	0.07	0.08	0.60	4.4	16.9	1.1	7.5	7.3	3.8
1.43	140	80	0.07	0.08	0.75	5.2	19.5	1.1	9.4	7	3.8
2.14	105	70	0.07	0.08	0.79	5.4	21.1	1.1	9.9	7	3.9
2.86	70	60	0.07	0.08	0.97	7.6	32	1.1	12	7.8	4
4.28	53	50	0.07	0.08	1.08	8.1	38	1.1	12	7.5	4.3
5.72	35	36	0.09	0.11	1.75	18.7	69	1.2	16	10.7	3.7
9.64	30	30	0.25	0.26	4	>100	>100	1.1	15	>25	—

Таблица 5. Влияние концентрации Mn(II) в экстрагенте на распределение элементов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в ОНТ

Mn(II), ммоль/л	ДБФК/ Mn(II), моль/ моль	Р, мг/л	Коэффициенты распределения					Степени разделения			
			Gd	Tb	Dy	Er	Tm	Tb/Gd	Dy/Tb	Er/Dy	Tm/Er
0		240	0.05	0.06	0.95	6.0	19.0	1.2	15.8	6.3	3.3
1.1	180	240	0.06	0.06	0.96	6	19.0	1.0	15.8	6/3	3.2
2.2	90	240	0.05	0.06	0.96	8	25.6	1.2	15.8	8.3	3,2
3.3	60	240	0.06	0.06	0.96	9	27	1.0	16	9.4	3.4
4.4	45	235	0.06	0.06	0.96	11.7	46	1.0	16	12.2	3.9
5.4	37	215	0.06	0.06	1.56	14.8	59	1.0	26	9.5	4
6.7	30	215	0.06	0.06	1.96	18,6	78	1.0	33	9.5	4.2
10	20	215	0.09	0.1	4.1	26	>100	1.1	41	6.3	>4
16.7	12	210	1.1	1.1	40	>100		1.0	38	2.5	

Таблица 6. Влияние концентрации Fe(III) в экстрагенте на распределения элементов. Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, РЗЭ по 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в ОНТ

Fe(III), ммоль/л	ДБФК/ Fe(III), моль/моль	Коэффициенты распределения						
		La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Am(III)
0		<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0.05	0.02
2	100	<0.01	0.03	0.2	0.04	0.16	0.19	0.04
4	50	0.03	0.08	0.16	0.08	0.5	0.68	0.08
8	25	0.03	0.17	0.5	0.4	3.3	5.7	0.18
13.3	15	0.08	0.50	1.8	1	6	7.3	0.40
16.7	12	0.08	0.50	1.8	1	6	7	0.49

Таблица 7. Влияние концентрации переходного металла в экстрагенте на распределение Yb(III). Водная фаза: 1 моль/л HNO₃, Yb(III) 20 мг/л; органическая фаза: 0.2 моль/л ДБФК в ОНТ

Концентрация металла, ммоль/л	Коэффициенты распределения Yb(III)				
	Ti(IV)	Mn(II)	Fe(III)	Hf(IV)	Zr(IV)
0	35	35	35	35	35
0.5	35	50	50	50	50
1	35	57	83	91	120
2	50	59	>100	>100	>100
4	50	69	>100	>100	>100
10	53	70	>100	>100	>100

Добавление марганца в раствор ДБФК в ОНТ усиливает экстракцию лантанидов. Чем больше порядковый номер лантанида, тем при меньшем мольном соотношении Mn/ДБФК наблюдается рост коэффициента распределения лантанида. По сравнению с железом D_{Ln} увеличивается в гораздо меньшей степени. Как и для железа, с увеличением содержания Mn в экстрагенте наблюдается рост степени разделения соседних лантанидов, но увеличение β значительно меньше, чем для железа. Гидрофобность экстрагируемых комплексов очень слабо увеличивается с ростом содержания марганца в системе.

В табл. 6 приведены коэффициенты распределения (D) микроколичеств РЗЭ подгруппы лантана и Am(III) в зависимости от содержания железа(III) в экстрагенте – растворе ДБФК в ОНТ.

Увеличение содержания железа в экстракционной системе приводит к росту D всех представленных в таблице РЗЭ и Am(III). Коэффициент распределения Am(III) близок к коэффициенту распределения церия. Достаточно большие степени разделения Am(III) и лантана и Am(III) и легких лантанидов (кроме церия) могут быть использованы для

разделения РЗЭ и ТПЭ в процессах фракционирования ВАО.

В табл. 7 приведено сравнение экстракционной способности систем переходный металл–ДБФК в растворителе ОНТ при экстракции микроколичеств иттербия.

Как следует из результатов, представленных в таблице, все указанные переходные металлы увеличивают коэффициент распределения иттербия с увеличением содержания переходного металла в экстрагенте. По степени увеличения экстракционной способности их можно расположить в ряд: Zr(IV) > Hf(IV) > Fe(III) > Mn(II) > Ti(IV). При добавлении в систему 10 ммоль/л переходного металла Ti(IV) D_{Yb} увеличивается менее чем в 2 раза, тогда как добавление Zr(IV) увеличивает D_{Yb} в 10 раз.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По-видимому, при добавлении Fe(III) к ДБФК в органическом растворителе возникают комплексные кислоты переменного состава $H_n(ДБФ)_nFe_mS_k$, где H – протон кислоты, S – молекулы растворителя в первой координационной сфере. Увеличение

содержания железа (m) способствует усилению кислотных свойств комплексной кислоты, что приводит к усилению экстракции РЗЭ. Растворитель, взаимодействуя с комплексной кислотой, также усиливает ее кислотные свойства и увеличивает гидрофобность экстрагируемого соединения. Наибольшей способностью к усилению кислотных свойств обладает декалин, так как он легко образует комплексы с переносом заряда [16]. Другие растворители (ОНТ, хлороформ и толуол) обладают меньшей способностью к переносу заряда, но, взаимодействуя с молекулами железа, увеличивают свое содержание (k) при увеличении концентрации железа и тем самым увеличивают гидрофобность экстрагируемого соединения. Это также приводит к усилению экстракции РЗЭ.

Молекулы растворителя непосредственно участвуют в образовании экстрагирующего комплекса, так как селективность экстракции катионов РЗЭ сильно зависит от типа используемого растворителя. В то же время селективность возрастает при увеличении содержания железа в экстрагенте. Можно предположить, что железо и растворитель так перераспределяют электронную плотность в экстрагирующем комплексе, что она становится наиболее соответствующей для взаимодействия с электронной структурой определенного катиона РЗЭ, подобно тому, как электронная структура краун-эфира соответствует электронной структуре входящего в полость краун-эфира катиона.

Значительная селективность экстракции РЗЭ и Ам, наблюдаемая в системах ДБФК–Fe(III)–растворитель, может быть использована при разработке процессов разделения РЗЭ и ТПЭ и для выделения отдельных РЗЭ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изотопы: свойства, получение, применение // Под ред. В.Ю. Баранова. М.: Физматлит, 2005. 600 с.
2. Кодина Г.Е., Кулаков В.Н., Шейно И.Н. // Саратовский науч.-мед. журн. 2014. Т. 10. № 4. С. 849–858.
3. Maqsood M.H., Ud Din A.T., Khan A.H. // Cureus. 2019. Vol. 11. № 1. e3986. <https://doi.org/10.7759/cureus.3986>.
4. Объединение независимых экспертов в области минеральных ресурсов металлургии и химической промышленности. Исследовательская группа «ИНФОМАЙНХ». Обзор рынка изотопов медицинского назначения в России и мире. М., 2023. 6-е изд.
5. Моисеева А.Н., Алиев Р.А. // X Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия 2022». СПб., 26–30 сентября 2022 г. С. 514.
6. Егорова Б.В., Курочкин А.В., Маковеева К.А., Чувилин Д.Ю. // X Рос. конф. с междунар. участием «Радиохимия 2022». СПб., 26–30 сентября 2022 г. С. 509.
7. Weaver B. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. Vol. 30. P. 2233–2242.
8. Плеская Н.А. Исследование экстракционных свойств фосфорорганических кислот, содержащих цирконий и гафний: Дис. ... к.х.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1979. 146 с.
9. Трофимова Е.П. Экстракционные свойства металлосодержащих фосфорорганических кислот и их применение для селективного экстракционно-хроматографического выделения редкоземельных элементов из сложных смесей: Автореф. дис. ... к.х.н. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1983. 19 с.
10. Шмидт О.В. Экстракция трансплутониевых и редкоземельных элементов циркониевой солью дибутылфосфорной кислоты из азотнокислых растворов: Автореф. дис. ... к.х.н. СПб.: РИ им. В.Г. Хлопина, 2003. 21 с.
11. Блажева И.В., Федоров Ю.С., Зильберман Б.Я., Маширов Л.Г., Шмидт О.В. // Радиохимия. 2009. Т. 51. № 2. С. 132–137.
12. Шмидт О.В., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С., Паленик Ю.В., Голецкий Н.Д., Степанов А.И. // Радиохимия. 2003. Т. 45. № 6. С. 537–546.
13. Глеков Р.Г., Шмидт О.В., Паленик Ю.В., Голецкий Н.Д., Сухарева С.Ю., Зильберман Б.Я., Федоров Ю.С. // Химия и технология экстракции: Сб. науч. тр. РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 2001. Т. 1. С. 235–244.
14. Шишкин Д.Н., Петрова Н.К. // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 4. С. 381–387.
15. Hardy C.J., Scargill D. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1959. Vol. 10. N 3/4. P. 323.
16. Коренман И.М. Экстракция в анализе органических веществ. М. Химия, 1977. 200 с.

Extraction of REE(III) and Am(III) from a Nitric Acid Solution with Fe(III) and Mn(II) Compounds with Dibutyl Phosphoric Acid

D. N. Shishkin^{a, *}, and N. D. Goletskiy^{a, b}

^a*Khlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28, 194021 St. Petersburg, Russia*

^b*St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University), Moskovskii pr. 26, 190013 St. Petersburg, Russia*

**e-mail: dn.shishkin@mail.ru*

Received December 21, 2023; revised September 19, 2024; accepted September 20, 2024

The behavior of a number of REE and Am(III) during their extraction from nitric acid solutions with iron and manganese compounds with dibutyl phosphoric acid (HDBP) in various solvents was studied. It was shown for the first time that, with an increase in the concentration of iron and manganese in the organic phase, an increase in the REE distribution coefficients and, in some cases, a noticeable change in the element separation factors are observed. There is a significant difference in the element separation factors in different solvents. The increase in the separation factors of pairs of elements can reach significant values. For example, the Er/Dy separation factor in toluene increases by a factor of 5, and the Dy/Tb separation factor in chloroform, by 7. The use of decalin as a solvent leads in most cases to a maximum increase in the REE distribution coefficients. In the system with an *o*-nitrotoluene (ONT) solvent, at a certain ratio of HDBP to Fe(III), the separation factors of americium and REE (except cerium) are high enough to allow their separation. The influence of the transition metal and solvent on the distribution and separation of REE is discussed.

Keywords: REE, TPE, extraction, dibutyl phosphoric acid, iron, manganese, separation

УДК 542.61:546.65/66

ВЛИЯНИЕ ДИ-2-ЭТИЛГЕКСИЛСУЛЬФОСУКЦИНАТА ДИДЕЦИЛАММОНИЯ НА ЭКСТРАКЦИЮ АКТИНИДОВ И ЛАНТАНИДОВ(III) ТЕТРАОКТИЛДИГЛИКОЛЬАМИДОМ ИЗ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРОВ

© 2024 А. Н. Туранов^а, В. К. Карандашев^б, Г. В. Костикова^{с, *}

^аИнститут физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, 1
ул. Академика Осипьяна, д. 2, 142432, Черноголовка, Российская Федерация,

^бИнститут проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН,
ул. Академика Осипьяна, д. 6, 142432, Черноголовка, Российская Федерация

^сИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., д. 31, корп. 4, 119991, Москва, Российская Федерация

* e-mail: galyna_k@mail.ru

Поступила в редакцию 19.10.2024 г., после доработки 28.11.2024 г., принята к публикации 28.11.2024 г.

Установлено, что эффективность экстракции ионов лантанидов(III), америция(III) и тория(IV) из азотнокислых растворов тетраоктилдигликольамидом значительно увеличивается в присутствии ионной жидкости — ди-2-этилгексилсульфосукцината дидециламмония — в органической фазе. Рассмотрено влияние кислотности водной фазы на изменение коэффициентов распределения извлекаемых элементов и определена стехиометрия экстрагируемых комплексов.

Ключевые слова: экстракция, синергизм, торий(IV), америций(III), лантаниды(III), азотная кислота, тетраоктилдигликольамид, ионные жидкости

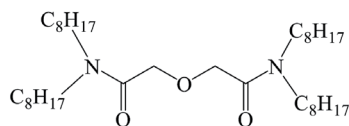
DOI: 10.31857/S0033831124060051

В последнее время возрос интерес к использованию ионных жидкостей (ИЖ) в качестве растворителей экстрагентов в процессах переработки отработанного ядерного топлива [1–3]. Установлено, что добавка даже небольших количеств ИЖ в органическую фазу значительно повышает эффективность экстракции ионов металлов растворами нейтральных бидентатных фосфорорганических соединений [4–6], а также диаминов дигликолевой кислоты [7, 8]. Поскольку процесс экстракции ионов металлов в присутствии ИЖ осуществляется по катионообменному механизму, он сопровождается заметным переходом компонентов ИЖ в водную фазу [9, 10]. Это не только приводит к заметным потерям ИЖ, но и создает дополнительные экологические проблемы при их использовании в экстракционных процессах. Одним из путей преодоления этого недостатка является использование ИЖ на основе катионов алкиламмония [11, 12]. Такие ИЖ обладают значительно большей гидрофобностью, меньшей токсичностью и простотой синтеза по сравнению с ИЖ на основе катионов 1-алкил-3-метилимидазолия [12]. В большинстве опубликованных работ по экстракции ионов металлов использовали ИЖ на основе аниона бис[(трифторметил)сульфонил]имида (Tf_2N^-)

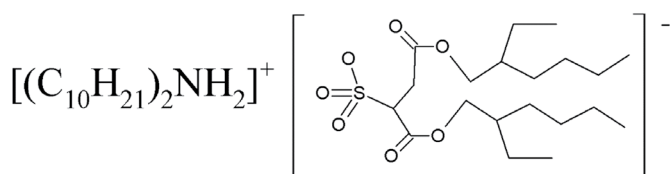
[13]. Интерес к использованию в экстракционной практике ИЖ с анионами, не содержащими фтора, в частности диалкилсульфосукцинатами, связан с их большей доступностью и значительно меньшей токсичностью [14]. Было установлено, что в двухфазных системах с ди-2-этилгексилсульфосукцинатами тетраалкиламмония не наблюдается эмульгирования и в насыщенных водой ИЖ не образуются обратные мицеллы, хотя известно, что ион ди-2-этилгексилсульфосукцината образует стабильные эмульсии типа “вода в масле” и обратные мицеллы в двухфазных системах масло–вода [14]. Неразбавленные ИЖ на основе анионов диалкилсульфосукцинатов экстрагируют ионы металлов из нейтральных и слабокислых водных растворов [15, 16], и поэтому их относят к функционализированным ИЖ [17, 18].

В предыдущих работах [19, 20] было показано, что добавка небольших количеств диалкилсульфосукцинатов 1-алкил-3-метилимидазолия в органическую фазу приводит к значительному повышению эффективности экстракции ионов Ln(III) растворами оксидов карбамоилметилфосфинов из азотнокислых сред.

В настоящей работе исследовано влияние ионной жидкости ди-2-этилгексилсульфосукцината дидециламмония (DDAH₂SSu) на экстракцию ионов актинидов и лантанидов(III) тетраоктилдигликольамидом (ТОДГА) из азотнокислых растворов.



ТОДГА

DDAH₂SSu

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраоктилдигликольамид [21] и ди-2-этилгексилсульфосукцинат дидециламмония [14] синтезированы по известным методикам. В качестве органического растворителя при проведении экстракции использовали додекан (Вектон) марки х.ч. без дополнительной очистки. Растворы ТОДГА и DDAH₂SSu в додекане готовили по точным навескам.

Исходные водные растворы готовили растворением соответствующих нитратов Th(IV), U(VI) и Ln(III) в воде с последующим добавлением HNO₃ до требуемой концентрации. Все ионы Ln(III) (кроме Pm) присутствовали в растворе, исходная концентрация каждого из них составляла 1×10^{-5} моль/л. Контакт фаз осуществляли при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$ на аппарате для перемешивания со скоростью 60 об/мин в течение 1 ч, что достаточно для установления постоянных значений коэффициентов распределения (D).

Концентрацию Th(IV), U(VI) и Ln(III) в исходных и равновесных водных растворах определяли методом масс-спектрометрии с ионизацией пробы в индуктивно связанной плазме с использованием масс-спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США). Содержание ионов металлов в органической фазе определяли как разницу между их концентрациями до и после экстракции. Когда эта разница была мала, содержание элементов в органической фазе определяли после реэкстракции водным раствором 0.1 моль/л оксиэтилидендифосфоновой кислоты. Значения коэффициентов распределения (D) рассчитывали как отношение концентраций ионов металлов в равновесных органической и водной фазах. Погрешность определения коэффициентов распределения не превышала 10%.

Коэффициенты распределения $^{241}\text{Am(III)}$ определяли как отношение γ -активности аликвот равновесных органической и водной фаз. Активность проб измеряли при помощи гамма, бета, альфа-спектрометра-радиометра МКГБ-01 (Scientific Technical Centre RADEK Ltd.) на основе NaI-детектора размером 51×51 мм. Правильность измерений контролировали по сходимости материального баланса активности исходной водной и суммы активностей равновесных водной и органической фаз.

Концентрацию HNO₃ в равновесных водных фазах определяли потенциометрическим титрованием раствором NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрено влияние концентрации HNO₃ в водной фазе на коэффициенты распределения Th(IV), U(VI), Am(III) и Eu(III) при экстракции раствором ТОДГА в додекане и смесью ТОДГА-DDAH₂SSu в додекане. Установлено, что в условиях этого эксперимента U(VI) практически не экстрагируется ($D_U < 10^{-2}$). Как видно из данных рис. 1, присутствие DDAH₂SSu в органической фазе приводит к увеличению экстракции Th(IV) во всем исследованном интервале концентрации HNO₃, а Am(III) и Eu(III) — при $[\text{HNO}_3] < 6$ моль/л. Предварительно установлено, что растворы DDAH₂SSu в додекане практически не экстрагируют Th(IV), U(VI), Am(III) и Ln(III) из азотнокислых растворов (значения D не превышают 10^{-2}). Наблюдаемый синергетический

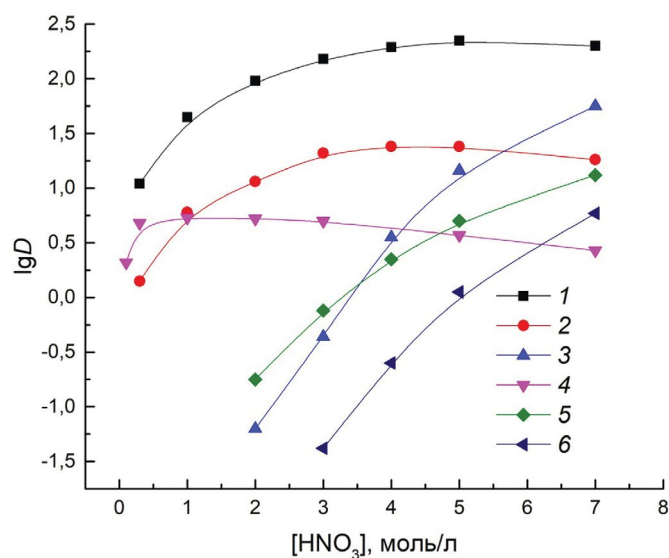


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) (1, 5), Eu(III) (2, 3) и Am(III) (4, 6) от концентрации HNO₃ в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.002 моль/л ТОДГА в додекане (3, 5) и в додекане, содержащем DDAH₂SSu (1, 2, 4). Концентрация DDAH₂SSu, моль/л: 1 — 0.002; 2, 4 — 0.01.

эффект может быть связан с вхождением гидрофобных анионов SSu^- в состав экстрагируемых комплексов, приводящим к увеличению их гидрофобности по сравнению с сольватированными нитратами Th(IV), Am(III) и Ln(III), экстрагируемыми растворами ТОДГА из азотнокислых растворов. Величину синергетического эффекта обычно выражают как $SC = D/D_{(0)}$ (где D и $D_{(0)}$ — коэффициенты распределения в присутствии и в отсутствие ИЖ в органической фазе). Величина SC существенно уменьшается с ростом концентрации HNO_3 (рис. 1). При экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 величина SC увеличивается в ряду Eu(III) (48) < Am(III) (120) < Th(IV) (200). Поскольку эффект синергизма при экстракции смесью ТОДГА– DDAH_2SSu в додекане проявляется в случае Am(III) в большей степени, чем при экстракции Eu(III), коэффициент разделения Eu(III) и Am(III) ($\beta_{\text{Eu/Am}} = D_{\text{Eu}}/D_{\text{Am}}$) в системе со смесью ТОДГА– DDAH_2SSu ниже ($\beta_{\text{Eu/Am}} = 4.2$), чем при экстракции раствором ТОДГА в додекане ($\beta_{\text{Eu/Am}} = 10.5$).

При экстракции Ln(III) смесью ТОДГА– DDAH_2SSu зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - \lg[\text{HNO}_3]$ характеризуются кривыми с максимумами (рис. 2), положение которых сдвигается в сторону более высокой концентрации кислоты по мере увеличения атомного номера Ln(III) (Z) (рис. 2). При экстракции Ln(III) как раствором ТОДГА в додекане, так и смесями ТОДГА– DDAH_2SSu наблюдается увеличение величины D_{Ln} с увеличением Z (рис. 3). Это связано с увеличением устойчивости комплексов Ln(III) с жестким (по Пирсону) лигандом ТОДГА по мере увеличения плотности заряда ионов Ln^{3+} вследствие уменьшения их ионных радиусов с возрастанием Z [22]. Положение Am(III) в ряду Ln(III) между Nd(III) и Sm(III) соответствует близости их ионных

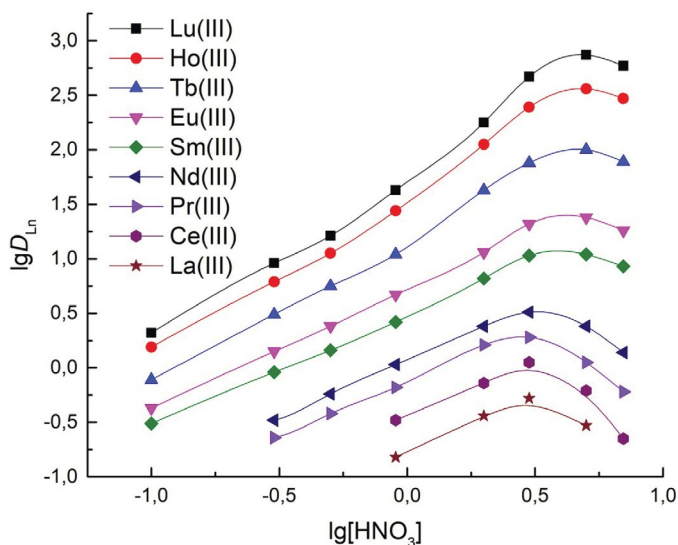


Рис. 2. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации HNO_3 в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.002 моль/л ТОДГА в додекане, содержащем 0.01 моль/л DDAH_2SSu .

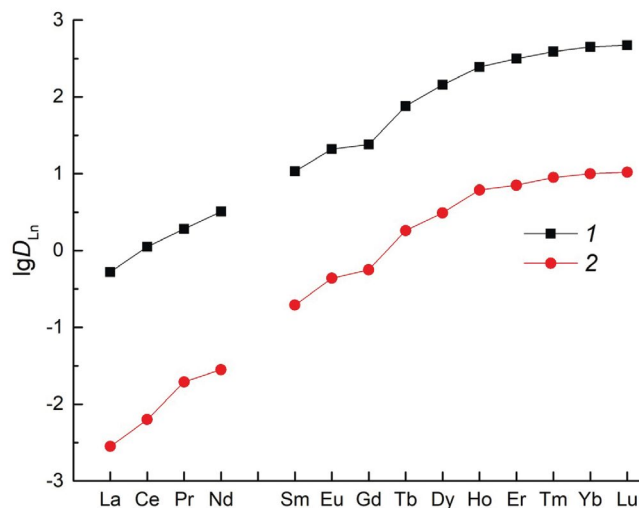


Рис. 3. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из растворов 3 моль/л HNO_3 растворами 0.002 моль/л ТОДГА в додекане (2) и додекане, содержащем 0.01 моль/л DDAH_2SSu (1).

радиусов [23]. При экстракции из раствора 3 моль/л HNO_3 величина SC уменьшается в ряду Ln(III) от 141 для La(III) до 48 для Eu(III), а затем мало изменяется с увеличением Z .

При постоянной концентрации ионов NO_3^- в водной фазе увеличение концентрации ионов H^+ приводит к снижению D_{Ln} La(III)–Nd(III) при экстракции смесью ТОДГА– DDAH_2SSu (рис. 4). Тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{\text{Ln}} - \lg[\text{H}^+]$ для этих Ln(III) составляет -0.6 ± 0.1 . В случае экстракции

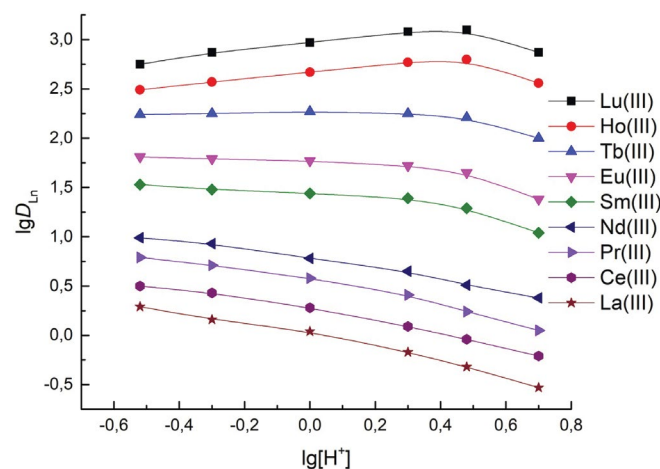


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации ионов H^+ в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.002 моль/л ТОДГА в додекане, содержащем 0.01 моль/л DDAH_2SSu , при постоянной концентрации ионов NO_3^- (5.0 моль/л).

Sm(III)–Tb(III) уменьшение D_{Ln} с увеличением кислотности водной фазы менее заметно, а при экстракции Ho(III)–Lu(III) увеличение $[H^+]$ от 0.3 до 3 моль/л приводит даже к некоторому увеличению D_{Ln} (рис. 4). Эти данные указывают на то, что HNO_3 не входит в состав комплексов La(III)–Tb(III), экстрагируемых смесью ТОДГА–DDAH₂SSu. Напротив, при экстракции Am(III) и Eu(III) растворами ТОДГА отмечено образование комплексов, в состав которых входят молекулы HNO_3 [24–26].

При постоянной кислотности водной фазы увеличение в концентрации ионов NO_3^- в ней сопровождается ростом D_{Ln} при экстракции смесью ТОДГА–DDAH₂SSu (рис. 5). Тангенс угла наклона зависимости $\lg D_{Ln} - \lg [NO_3^-]$ для всех Ln(III) составляет 1.5 ± 0.1 . Это указывает на участие ионов NO_3^- в образовании экстрагируемых комплексов в системах с ТОДГА и DDAH₂SSu.

Увеличение кислотности водной фазы различным образом влияет на экстракцию РЗЭ раствором ТОДГА и смесью его с DDAH₂SSu в додекане. В системе с ТОДГА ионы Ln(III) (за исключением La(III)) экстрагируются из раствора 5 моль/л HNO_3 более эффективно, чем из раствора 5 моль/л NH_4NO_3 , причем отношение $D_{Ln}(HNO_3)/D_{Ln}(NH_4NO_3)$ возрастает в ряду Ln(III) от 1.4 (Ce) до 61 (Lu) (рис. 6). Это связано с тем, что HNO_3 входит в состав экстрагируемых комплексов. Можно предположить, что не только свободные молекулы ТОДГА, но и их комплексы с HNO_3 участвуют в комплексообразовании с ионами Ln(III). Напротив, в системе с ТОДГА–DDAH₂SSu ионы La(III)–Tb(III) экстрагируются из раствора 5 моль/л HNO_3 менее эффективно, чем из раствора 5 моль/л NH_4NO_3 , а ионы Dy(III)–Lu(III) – с более высокими D_{Ln} , при этом отношение $D_{Ln}(HNO_3)/D_{Ln}(NH_4NO_3)$ возрастает от 1.3 (Dy) до 4.5 (Lu), т.е. в гораздо меньшей степени, чем в системе с ТОДГА (рис. 6). Эти данные указывают на то, что доля комплексов тяжелых Ln(III), экстрагируемых смесью ТОДГА–DDAH₂SSu, в состав которых могут входить молекулы HNO_3 , значительно меньше, чем при экстракции растворами ТОДГА в додекане. Сравнение величины SC при экстракции Ln(III) из растворов 5 моль/л HNO_3 и 5 моль/л NH_4NO_3 показывает, что в кислых средах синергизм в присутствии DDAH₂SSu проявляется в значительно меньшей степени. Например, при экстракции Eu(III) из растворов 5 моль/л HNO_3 и 5 моль/л NH_4NO_3 величины SC составляют 1.7 и 155 соответственно.

Стехиометрическое соотношение металл : ТОДГА в экстрагируемых комплексах определено методом сдвига равновесия. Для этого рассмотрены зависимости коэффициентов распределения ионов металлов от концентрации ТОДГА в додекане в присутствии DDAH₂SSu при постоянной концентрации HNO_3 в водной фазе. Тангенс угла наклона зависимостей $\lg D_{Th} - \lg [L]$ составляет 2.5 ± 0.1

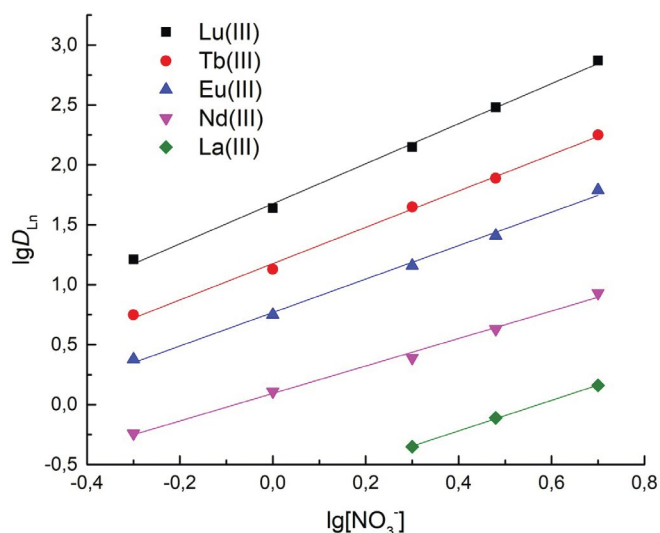


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации ионов NO_3^- в равновесной водной фазе при экстракции растворами 0.002 моль/л ТОДГА в додекане, содержащем 0.01 моль/л DDAH₂SSu, при постоянной концентрации ионов H^+ (0.5 моль/л).

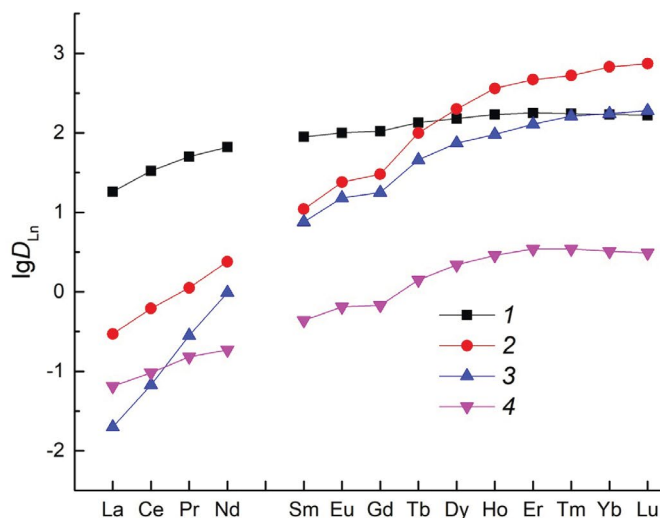


Рис. 6. Коэффициенты распределения Ln(III) при экстракции из растворов 5 моль/л HNO_3 (2, 3) и 5 моль/л NH_4NO_3 (1, 4) растворами 0.002 моль/л ТОДГА в додекане (3, 4) и додекане, содержащем 0.01 моль/л DDAH₂SSu (1, 2).

(рис. 7), что указывает на экстракцию ионов Th(IV) из азотнокислых растворов в виде ди- и трисольватов. При экстракции La(III)–Nd(III) и Am(III) тангенс угла наклона зависимостей $\lg D - \lg [L]$ составляет 1.7 ± 0.1 , что указывает на экстракцию этих ионов из азотнокислых растворов в виде моно- и дисольватов. Остальные Ln(III) экстрагируются в виде ди- и трисольватов, причем доля последних в органической фазе возрастает в ряду Ln(III) от Eu(III) до Lu(III). Различие в стехиометрии экстрагируемых

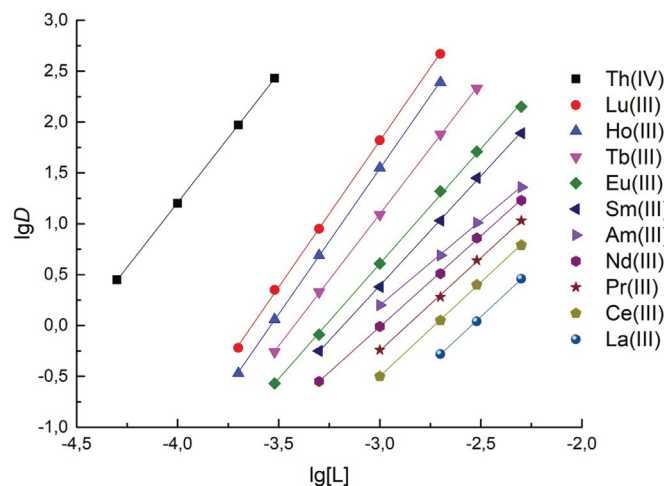


Рис. 7. Зависимость коэффициентов распределения Th(IV) и Ln(III) от концентрации ТОДГА в додекане, содержащем 0.01 моль/л DDAH₂SSu, при экстракции из растворов 3 моль/л HNO₃.

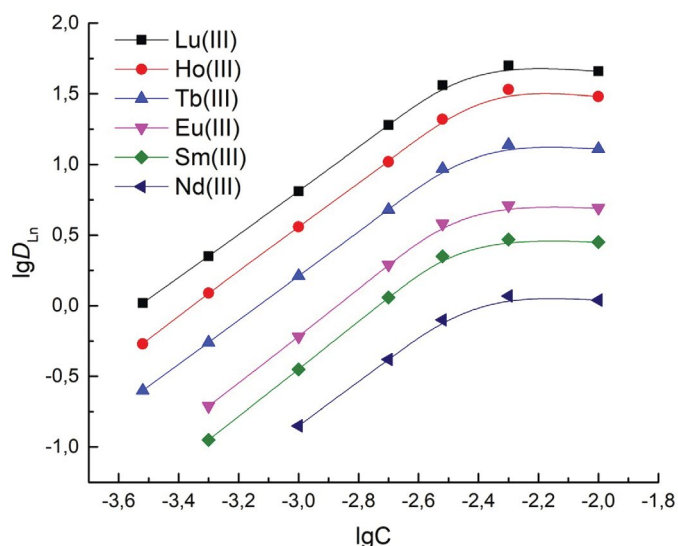
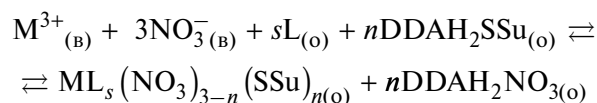


Рис. 8. Зависимость коэффициентов распределения Ln(III) от концентрации DDAH₂SSu в додекане, содержащем 0.002 моль/л ТОДГА, при экстракции из растворов 1 моль/л HNO₃.

комплексов Am(III) и Eu(III) (рис. 7) приводит к тому, что величина $\beta_{Eu/Am}$ возрастает с ростом концентрации ТОДГА в органической фазе. Данные рис. 7 указывают на то, что в присутствии DDAH₂SSu в органической фазе Th(IV) экстрагируется из раствора 3 моль/л HNO₃ значительно более эффективно, чем Ln(III) и Am(III), хотя в отсутствие DDAH₂SSu значения D_{Th} и D_{Eu} близки (рис. 1, кривые 3 и 5). Это указывает на то, что эффект синергизма проявляется при экстракции Th(IV) в значительно большей степени, чем при экстракции Ln(III) и Am(III).

Рассмотрено влияние концентрации DDAH₂SSu в органической фазе на D_{Ln} при экстракции Ln(III) из азотнокислых растворов. При постоянной концентрации ТОДГА в органической фазе увеличение концентрации DDAH₂SSu до 0.005 моль/л приводит к росту D_{Ln} . При этом тангенс угла наклона линейного участка зависимости $\lg D_{Ln} - \lg [DDAH_2SSu]$ составляет 1.5 ± 0.1 (рис. 8), что указывает на участие одного или двух ионов SSu^- в образовании экстрагируемых комплексов. Дальнейшее увеличение концентрации DDAH₂SSu мало влияет на изменение D_{Ln} . Это может быть связано со взаимодействием ТОДГА и DDAH₂SSu в органической фазе подобно взаимодействию ТОДГА с бис[(трифторметил)сульфонил]имидом 1-бутил-3-метилимидазолия [24]. Такое взаимодействие может приводить к снижению концентрации экстрагента в органической фазе.

С учетом найденных стехиометрических коэффициентов процесс экстракции Ln(III) и Am(III) растворами ТОДГА (L) в присутствии DDAH₂SSu в органической фазе может быть описан уравнением



(где символы (о) и (в) относятся к компонентам экстракционной системы в органической и водной фазах соответственно; $s = 1, 2$ или 3 ; $n = 1$ или 2).

Следует отметить, что существенным достоинством DDAH₂SSu является его хорошая растворимость даже в малополярных органических растворителях. Это расширяет возможности использования его в качестве добавки в экстракционных системах по сравнению с бис[(трифторметил)сульфонил]имидами 1-алкил-3-метилимидазолия, которые растворимы только в полярных разбавителях.

Представленные данные показали, что в присутствии ионной жидкости DDAH₂SSu в органической фазе эффективность экстракции ионов Th(IV), Am(III) и Ln(III) растворами ТОДГА из азотнокислых растворов значительно возрастает. Добавка DDAH₂SSu мало влияет на $\beta_{Eu/Am}$, но приводит к значительному увеличению коэффициентов разделения Th(IV) и Ln(III).

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена в рамках госзаданий 2024 г. Института физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН и Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B., Mehmood T., Lee M.S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 325. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07199-1>
2. Mohapatra P.K. // Chem. Prod. Proc. Model. 2015. Vol. 10. P. 135. <https://doi.org/10.1515/cppm-2014-0030>
3. Белова В.В. // Радиохимия. 2021. Т. 63. С. 3; [Belova V.V. // Radiochemistry. 2021. Vol. 63. P. 1]. <https://doi.org/10.1134/S106636222101001X>
4. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Баулин В.Е. // Радиохимия. 2008. Т. 50. № 3. С. 229.
5. Прибылова Г.А., Смирнов И.В., Новиков А.П. // Радиохимия. 2012. Т. 54. № 5. С. 435.
6. Gan Q., Cai Y., Fu K., Yuan L., Feng W. // Radiochim. Acta. 2020. Vol. 108. P. 239.
7. Turanov A.N., Karandashev V.K., Baulin V.E. // Solvent Extr. Ion Exch. 2010. Vol. 28. P. 367. <https://doi.org/10.1080/07366291003684238>
8. Turanov A.N., Karandashev V.K., Khvostikov V.A. // Solvent Extr. Ion Exch. 2017. Vol. 35. P. 461.
9. Gaillard C., Boltoeva M., Billard I., Georg S., Mazan V., Ouadi A., et al. // ChemPhysChem. 2015. Vol. 16. P. 2653.
10. Dietz M.L. // Sep. Sci. Technol. 2006. Vol. 41. P. 2047. <https://doi.org/10.1080/01496390600743144>
11. Rout A., Ramanathan N. // J. Mol. Liq. 2020. Vol. 319. Article 114016.
12. Venkateswara Rao Ch., Rout A., Venkatesan K.A. // Sep. Purif. Technol. 2019. Vol. 213. P. 545.
13. Atanassova M. // J. Mol. Liq. 2021. Vol. 343. Article 117530.
14. Nishi N., Kawakami T., Shigematsu F., Yamamoto M., Kakiuchi T. // Green Chem. 2006. Vol. 8. P. 349.
15. Vendilo A.G., Djigailo D.I., Smirnova S.V., Tororeshnikova I.I., Popov K.I., Krasovsky V.G., Pletnev I.V. // Molecules. 2009. Vol. 14. P. 5001. <https://doi.org/10.3390/molecules144125001>
16. Depuydt D., Dehaen W., Binnemans K. // ChemPlusChem. 2017. Vol. 82. P. 458.
17. Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B., Mehmood T., Lee M.S. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. Vol. 325. P. 1. <https://doi.org/10.1007/s10967-020-07199-1>
18. Fei Z., Geldbach T.J., Zhao D., Dyson P.J. // Chem. Eur. J. 2006. Vol. 12. P. 2122.
19. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Бурмий Ж.П., Яркевич А.Н. // ЖОХ. 2022. Т. 92. № 3. С. 470; [Turanov A.N., Karandashev V.K., Burmii Zh.P., Yarkovich A.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2022. Vol. 92. № 3. P. 418]. <https://doi.org/10.1134/S1070363222030082>
20. Туранов А.Н., Карандашев В.К., Артющин О.И., Шарова Е.В. // ЖОХ. 2023. Т. 93. № 7. С. 1744.
21. Sasaki Y., Choppin G.R. // Anal. Sci. 1996. Vol. 12. P. 225.
22. Nash K.L., Jensen M.P. // Sep. Sci. Technol. 2001. Vol. 36. N 5–6. P. 1257. <https://doi.org/10.1081/SS-100103649>
23. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. 1976. Vol. 32. P. 751.
24. Sasaki Y., Rapold P., Arisaka M., Hirata M., Kimura T. // Solvent Extr. Ion Exch. 2007. Vol. 25. P. 187.
25. Ansari S.A., Pathak P.N., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. // Chem. ReVol. 2012. Vol. 112. P. 1751. <https://doi.org/10.1021/cr200002f>
26. Шаров В.Э., Костинова Г.В. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 3. С. 418.

Effect of Didecylammonium Di-2-ethylhexyl Sulfosuccinate on the Extraction of Actinides and Lanthanides (III) with Tetraoctyldiglycolamide from Nitric Acid Solutions

A. N. Turanov^a, V. K. Karandashev^b, and G. V. Kostikova^c *

^aOsipyan Institute of Solid State Physics, RAS,

ul. Akademika Osip'yana 2, 142432 Chernogolovka, Russia

^bInstitute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, RAS,

ul. Akademika Osip'yana 6, 142432 Chernogolovka, Russia

^cFrumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS,

Leninskii pr. 31, korp. 4, 119991 Moscow, Russia

* e-mail: galyna_k@mail.ru

Received October 19, 2024; revised November 28, 2024; accepted November 28, 2024

It was found that the efficiency of the extraction of lanthanide(III), americium(III), and thorium(IV) ions from nitric acid solutions with tetraoctyldiglycolamide significantly increases in the presence of an ionic liquid, didecylammonium di-2-ethylhexyl sulfosuccinate in the organic phase. The effect of the aqueous phase acidity on the distribution ratios of the extracted elements was considered, and the stoichiometry of the extracted complexes was determined.

Keywords: extraction, synergism, thorium(IV), americium(III), lanthanides(III), nitric acid, tetraoctyldiglycolamide, ionic liquids

УДК 543.544-414

СОРБЕНТ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ЛАНТАНИДОВ НА ОСНОВЕ СМОЛЫ PREFILTER, ИМПРЕГНИРОВАННОЙ МОНО-2-ЭТИЛГЕКСИЛОВЫМ ЭФИРОМ 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2024 К. С. Бобровская^а, Р. А. Кузнецов^{а, *}, М. Н. Лисова^а, А. Н. Фомин^а

^аНаучно-исследовательский технологический институт им. С.П. Капицы

Ульяновского государственного университета, ул. Льва Толстого, д. 42г, 432017, Ульяновск, Российская Федерация

*e-mail: rostislavkuznetsov@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.03.2024 г., после доработки 09.09.2024 г., принята к публикации 12.09.2024 г.

Изучены характеристики экстракционно-хроматографического сорбента для разделения лантанидов, изготовленного импрегнированием смолы Prefilter моно-2-этилгексильным эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты. На примере разделения Yb и Lu показано, что при сорбции из азотнокислых растворов ($[\text{HNO}_3] < 4$ моль/л) в статических условиях зависимость логарифма коэффициентов распределения лантанидов от кислотности раствора носит линейный характер. В динамических условиях наиболее существенное влияние на эффективность разделения Yb и Lu оказывает скорость подвижной фазы. Меньшее влияние оказывают температура и размер частиц сорбента. Сопоставление характеристик предложенного сорбента и его аналога – сорбента LN2 (EiChrom, США) – показало их идентичность. Показано, что сорбент на основе Prefilter обеспечивает меньшую (по сравнению с LN2) вымываемость экстрагента.

Ключевые слова: экстракционная хроматография, лютеций, иттербий, разделение и очистка

DOI: 10.31857/S0033831124060064

ВВЕДЕНИЕ

Один из этапов разработки технологии производства радионуклидов РЗЭ, предназначенных для использования в медицине, таких, например, как ^{143}Pr , ^{149}Pm , ^{153}Gd , ^{153}Sm , ^{165}Dy , ^{161}Tb , ^{166}Ho , ^{169}Er , ^{170}Tm , ^{177}Lu , – разработка процедуры их эффективного отделения от соседнего лантанида, являющегося мишенью при облучении в ядерном реакторе или ускорителе заряженных частиц [1, 2]. Количество перерабатываемых при этом веществ, как правило, невелико (от нескольких миллиграмм до нескольких грамм), поэтому речь в этом случае идет о разработке препаративных способов выделения/разделения и очистки целевых радионуклидов. Для этого часто применяются экстракционно-хроматографические способы разделения, обеспечивающие как высокую эффективность и селективность извлечения радионуклидов, так и простоту дистанционного выполнения разделения в радиационно-защитных камерах. Существенным преимуществом экстракционно-хроматографических (ЭХ) способов разделения является возможность выбора как носителя, так и состава неподвижной (органической) фазы в

целях регулирования разделительной способности сорбентов [1–6]. При этом некоторые сорбенты доступны коммерчески, но во многих случаях могут быть изготовлены самостоятельно на месте применения. Для экстракционно-хроматографического разделения РЗЭ часто используют сорбенты, содержащие кислые фосфорорганические экстрагенты, такие как ди(2-этилгексил)фосфорная кислота, моно-2-этилгексильный эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты или ди(2,4,4-триметил-1-пентил)фосфиновая кислота. Сорбенты известны под торговыми марками LN, LN2 и LN3 (производитель фирма EiChrom, США) или ТК211, 212, 213 (производятся фирмой TrisKem International, Франция) [7, 8]. Коммерческая доступность этих сорбентов и достаточно высокая эффективность позволили смолам серии LN и ТК де-факто занять позицию “сорбент выбора” при разработке способов разделения лантанидов. Тем не менее исследования, направленные на усовершенствование характеристик новых сорбентов, продолжают [4, 9–13].

В настоящее время в качестве носителей для коммерчески поставляемых ЭХ сорбентов (в том числе сорбентов серии LN) чаще всего применяют смолы серии Amberlite XAD-7 и их мелкодисперсный аналог

Amberchrom CG-71S, которые представляют собой высокопористые частицы сферической формы, изготовленные из макросетчатых сополимеров на основе акрилового эфира [10]. Несмотря на многочисленные примеры удачного применения для разделения лантанидов, сорбенты серии LN не лишены недостатков, к которым относится, в частности, постепенное вымывание экстрагента, приводящее к нестабильности свойств сорбента [3]. Перешедший за счет этого в водную фазу экстрагент может влиять на поведение разделяемых лантанидов при их последующем концентрировании/разделении методом экстракционной хроматографии, что отмечалось в работах [14, 15]. Поэтому одной из задач при разработке сорбента является выбор носителя, обеспечивающего прочное удержание экстрагента.

Совокупность вышеизложенного демонстрирует, что свойства экстракционно-хроматографических сорбентов определяются не только свойствами экстрагентов, входящих в их состав, но и свойствами материалов, используемых в качестве носителей при подготовке сорбентов. К сожалению, уровень понимания эффектов носителя пока еще далек от количественного описания, что определяет необходимость экспериментального изучения свойств и особенностей новых разрабатываемых сорбентов. Заметим, что детальная информация о свойствах сорбентов LN и ТК в доступной литературе отсутствует, хотя она, безусловно, необходима при разработке режимов экстракционно-хроматографического процесса.

В настоящей работе изучены свойства экстракционно-хроматографического сорбента для разделения лантанидов на основе макропористой смолы Prefilter (TrisKem, Франция), представляющая собой полимер сложного акрилового эфира. Смола Prefilter обладает высокой гидрофильностью, обеспечивающей хорошую смачиваемость, и одновременно высокой гидрофобностью, обуславливающей ее высокую емкость по отношению к различным органическим соединениям [16, 17]. Использование смолы Prefilter в качестве носителя для изготовления экстракционно-хроматографических сорбентов в доступной нам литературе не описано, хотя совокупность представленных в источниках [16, 17] характеристик позволяет предположить такую возможность. В качестве экстрагента использовали моно-2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕН[ЕНР]), который, по-видимому, является одним из наиболее эффективных экстрагентов для разделения тяжелых лантанидов [18]. На данном этапе исследований свойства сорбента изучали с помощью модельных смесей, содержащих равные количества Lu и Yb при низкой загрузке экстрагента, что позволяло исключить влияние эффекта концентрации экстрагируемых лантанидов на параметры распределения и оценить значимость других условий процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование

Все использованные в работе реактивы, кроме экстрагента, имели квалификацию х.ч. и применялись без дополнительной очистки. Воду, применяемую для приготовления растворов, очищали с использованием системы очистки воды Agium mini (Sartorius, Германия). Нитраты лютетия и иттербия получали растворением соответствующих оксидов в азотной кислоте.

Концентрацию лютетия и иттербия в растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре ICP-OES Agilent 5800 с использованием аналитических линий спектра возбуждения 339.707 (Lu) и 369.419 нм (Yb). Минимально определяемая концентрация этих элементов составляла 5 мкг/л при относительной погрешности определения, не превышающей 2–3%. Гравиметрические измерения проводили с помощью аналитических весов OHAUS EX225/AD (OHAUS, США), потенциометрические измерения – с помощью pH-метра Mettler Toledo FiveEasy Plus (Mettler Toledo, Швейцария). Термостатирование растворов осуществляли с помощью термостата ЛОИП-FT-216-25.

Подготовка сорбентов и их физические характеристики

Сорбент LN2P изготавливали путем импрегнирования носителя экстрагентом, в качестве которого применяли моно-2-этилгексилфосфоновой кислоты (LEAPChem, Китай). Экстрагент перед использованием очищали методом образования “третьей” фазы, описанным в работе [19]. В качестве носителя применяли смолу Prefilter resin (TrisKem International) с размером частиц 50–100 или 100–150 мкм. Содержание экстрагента в сорбенте составляло 40 мас. %. Методики подготовки сорбента и определения его характеристик описаны в работе [14]. Массовую долю экстрагента в сорбенте определяли по методике, описанной в дополнительных материалах к статье. Физические характеристики сорбентов представлены в табл. 1.

Определение коэффициентов распределения лантанидов в статических условиях

Сорбцию лютетия и иттербия проводили из азотнокислых растворов с концентрацией азотной кислоты 0.5–2 моль/л и концентрацией РЗЭ по 1 мг/л при соотношении объема водной фазы к массе сорбента $V/w = 100$ при температуре 25°C, которую поддерживали с помощью термостата. Время контакта фаз составляло 1 ч. Данная продолжительность контакта была выбрана по аналогии с работой [14] и на основании предварительных экспериментов, которые показали, что равновесие устанавливается в течение 4–5 мин. Результаты экспериментов по

Таблица 1. Физические характеристики сорбентов

Сорбент	НЕН[ЕНР]-Prefilter		LN2 Eichrom, 50–100 мкм [14]
	50–100 мкм	100–150 мкм	
Насыпная плотность, г/мл	0.39	0.40	0.37
Плотность сорбента, г/мл	1.12	1.12	1.13
Объем неподвижной фазы (экстрагента) в 1 мл слоя сорбента, v_s	0.18	0.19	0.16
Объем подвижной (водной) фазы в 1 мл слоя сорбента, v_m	0.62	0.62	0.67
v_m/v_s	3.4	3.3	4.2

кинетике сорбции приводятся в дополнительных материалах к статье. Сорбент отделяли от водной фазы центрифугированием и фильтрацией через тefлоновый фильтр с диаметром пор 0.45 мкм. От полученных растворов отбирали аликвоты для определения равновесной концентрации иттербия и лютеция в растворе методом ICP-OES.

Массовые коэффициенты распределения рассчитывали по формуле (1):

$$D_W = \frac{C_0 - C_s}{C_s} \cdot \frac{V}{w}, \quad (1)$$

где C_0 и C_s – концентрация металла в водной фазе до и после сорбции, мг/л; V – объем водной фазы, мл; w – масса сорбента, г.

По аналогии с работой [14] значения массовых коэффициентов распределения конвертировали в объемные коэффициенты распределения D_V , после чего был рассчитывали фактор удержания k' по формулам (2) и (3):

$$D_V = \frac{D_W \cdot d_{\text{экстр}}}{\omega}, \quad (2)$$

$$k' = D_V \frac{v_s}{v_m}, \quad (3)$$

где $d_{\text{экстр}}$ – плотность экстрагента, г/мл; ω – массовая доля экстрагента в сорбенте; v_s – объем неподвижной фазы; v_m – объем подвижной фазы. Погрешность расчета коэффициентов распределения D_W , оцененная по закону накопления ошибок, составляла 15–20%.

Хроматографические эксперименты

Хроматографические эксперименты проводили с применением термостатируемой колонки объемом 10 мл и диаметром 10 мм. Внесение сорбента в колонку осуществляли суспензионным способом. Скорость пропускания растворов через колонку варьировали от 1 до 5 мл/мин и регулировали с помощью перистальтического насоса. Разделение проводили

при температуре от 15 до 50°C. Сорбцию иттербия и лютеция (по 0.5 мг каждого) проводили из растворов азотной кислоты с концентрацией 0.1 моль/л. Элюирование осуществляли раствором азотной кислоты с концентрацией 1.5 моль/л, фракционируя элюат по 1/5 колоночного объема (к.о.). Концентрацию иттербия и лютеция во фракциях определяли методом ICP-OES.

Для описания разделительной способности колонки применяли два подхода. Первый заключался в расчете количества теоретических тарелок в колонке № и высоты слоя сорбента, эквивалентной теоретической тарелке (Н), для чего использовали известную формулу [20]:

$$N = \frac{L}{H} = 8 \frac{V_{\text{max}}^2}{W^2}, \quad (4)$$

где W – ширина пика на высоте $1/e$ от максимума, L – высота слоя сорбента.

Второй подход основан на сравнении хроматограмм с применением таких критериев, как содержание лантанидов в выделенных фракциях и выход целевого радионуклида в “чистую” фракцию. Для этого сравнения выходные кривые иттербия и лютеция разделяли на три зоны, каждая из которых состояла из набора соответствующих фракций. Зона I (“зона иттербия”) соответствует участку хроматографической кривой, условно свободного от лютеция, зона II – зона смещения и зона III – зона, свободная от иттербия (“зона лютеция”). Количественно эффективность разделения характеризуется долей Yb и Lu, попадающих в соответствующие порции (зоны) элюата. Верхняя граница зоны I и нижняя граница зоны III выбраны таким образом, чтобы отношение доли основного элемента этой зоны (Yb – I зона, Lu – III зона) к доле примесного элемента было не менее 10^3 . С учетом пределов обнаружения используемого метода анализа фракций элюата это означало содержание лютеция в “иттербиевых” фракциях (зона I) и иттербия в “лютециевых” фракциях (зона III) менее 0.1 мкг.

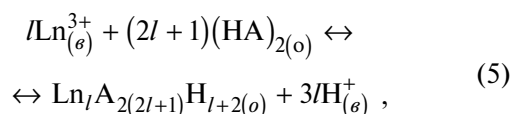
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Сорбция в статических условиях

Существующая модель экстракционной хроматографии предполагает, что межфазовый переход элементов в экстракционно-хроматографических процессах определяется механизмом экстракции, протекающей в используемой для разделения системе [4, 14]. Однако присутствие в составе сорбента пористого носителя может существенно изменить поведение элементов в процессе хроматографирования, что отмечалось многими исследователями [3, 5, 14]. Во-первых, взаимодействие с материалом носителя молекул экстрагента, находящегося в порах, может изменять его активность по сравнению с экстрагентом, присутствующим на поверхности частиц носителя, оказывая влияние на состояние экстракционного равновесия. Во-вторых, размещение экстрагента в порах носителя может оказать существенное влияние на скорость диффузии экстрагируемого комплекса в/из частиц сорбента, что неизбежно скажется на кинетике экстракции. В-третьих, как отмечалось в работах [9, 14, 15], часть экстрагента может находиться в порах малого диаметра (например, часть пор носителя Amberchrom CG-71 имеет диаметр менее 100 Å), что делает эту часть малодоступной для экстракции. В силу этого емкость экстрагента, входящего в состав сорбента, может быть меньше емкости, измеренной для экстрагента в условиях обычной экстракции. Разумеется, при этом возможно изменение таких параметров сорбента, как коэффициент распределения и коэффициент удержания в колонке, рассчитываемых по приведенным выше соотношениям (2) и (3). К сожалению,

описанные выше эффекты носителя пока не имеют количественного описания, что обосновывает необходимость экспериментального определения параметров распределения элементов для изучения свойств вновь разрабатываемых сорбентов.

В рамках общепринятой модели [18] при умеренных кислотностях водной фазы экстракция малых количеств лантанидов НЕН[ЕНР] протекает по ионообменному механизму, что обобщенно описывается выражением (5):



где $l \geq 1$.

В соответствии с выражением (5) при экстракции лантанидов в НЕН[ЕНР] из азотнокислых растворов при $[\text{HNO}_3] < 4$ моль/л $l = 1$, зависимость логарифмов коэффициентов распределения лантанидов от логарифма концентрации кислоты имеет линейный характер с тангенсом угла наклона, близким к -3 [14, 21]. Вместе с тем в работе [14] отмечается, что в ряду лантанидов при сорбции на смоле LN2 тангенсы углов наклона как зависимости $\lg D_W = f([\text{HNO}_3])$, так и $\lg k' = f([\text{HNO}_3])$ отличаются от -3 и изменяются в диапазоне от -2.7 до -3.5 по мере увеличения атомного номера лантанида. Природа отклонений от постулируемой зависимости (5) пока не нашла своего объяснения и, по мнению авторов работы [14], является предметом самостоятельного изучения. В более поздних исследованиях, рассматривающих механизм экстракционно-хроматографического распределения

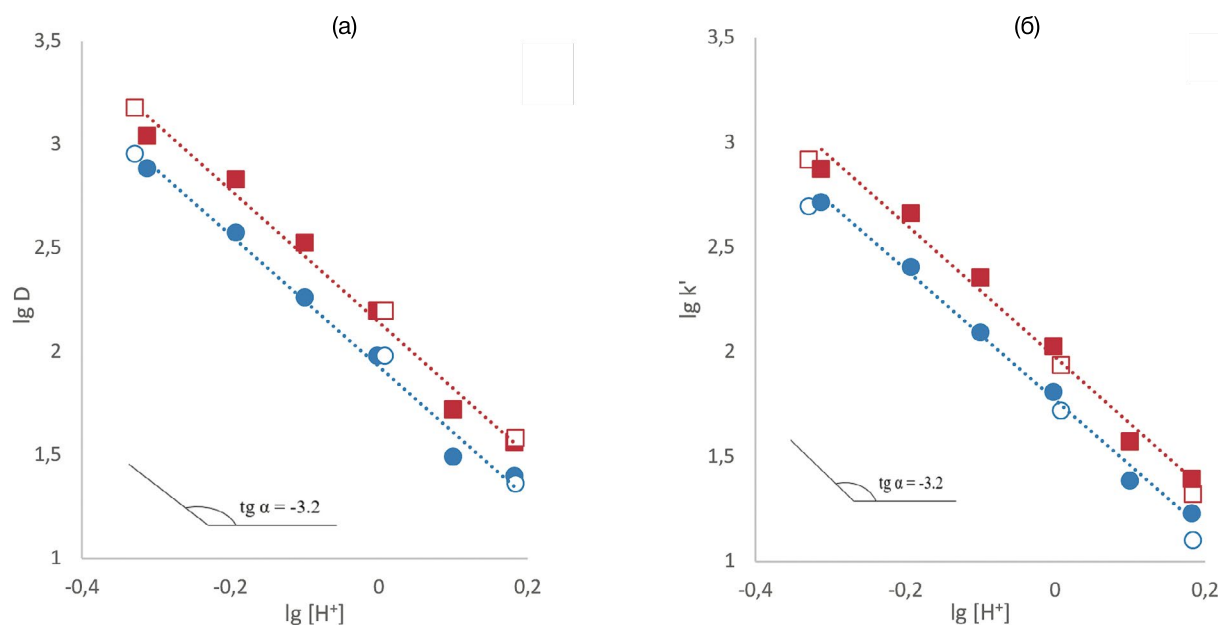


Рис. 1. Зависимости коэффициентов распределения D_W (а) и факторов удержания k' (б) иттербия и лютеция от кислотности раствора. Сорбент LN2P (50–100 мкм): • — Yb, ■ — Lu; сорбент LN2 (50–100 мкм): ○ — Yb, □ — Lu.

элементов [9, 10], было показано, что параметры распределения могут существенно зависеть от состава и структуры материала носителя, количества, размеров и доступности его пор. Иными словами, использование в ЭХ сорбентов носителей, различающихся составом и свойствами, может привести к заметному изменению закономерностей распределения элементов. Это отмечалось, например, в работе [11].

В наших экспериментах, результаты которых представлены на рис. 1, при сорбции как лютеция, так и иттербия сорбентом на основе Prefilter (50–100 мкм) зависимости $\lg D_W = f([\text{HNO}_3])$ и $\lg k' = f([\text{HNO}_3])$ можно аппроксимировать линейной функцией с тангенсом угла наклона $\text{tg} \alpha = -3.2$. Для сравнения нами представлены результаты измерения аналогичных зависимостей для смолы LN2 (Eichrom) с размером частиц 50–100 мкм. Они оказались идентичны зависимостям, полученным для сорбента на основе Prefilter, что несколько отличается от значений $\text{tg} \alpha = -3.4$, приведенных для LN2 в работе [14]. Однако, учитывая погрешность определения коэффициента распределения, эту разницу можно считать незначительной. Совпадение параметров изученных зависимостей для LN2 и предлагаемого сорбента можно рассматривать как указание на идентичность свойств этих сорбентов, в том числе в части сохранения факторов разделения лютеция и иттербия на уровне 1.8 ± 0.2 в исследованном диапазоне кислотности растворов.

Хроматографические эксперименты

Эффективность разделения элементов методом хроматографии часто оценивают, рассчитывая количество теоретических тарелок N по формуле (4) или величину $H = L/N$ – высоту, эквивалентную теоретической тарелке (ВЭТТ). Качество (эффективность) разделения тем выше, чем меньше параметр ВЭТТ и, соответственно, больше количество теоретических тарелок. Согласно теории Гиддингса, примененной Хорвитцем и Блумквистом для анализа экстракционной хроматографии [20], величина ВЭТТ зависит от скорости движения подвижной фазы и размера (диаметра) частиц носителя. Кроме того, ВЭТТ зависит от скорости диффузии ионов как в подвижной, так и в неподвижной фазах, которая, в свою очередь, зависит от температуры. Детальное изучение влияния всех перечисленных факторов представляет собой сложную самостоятельную экспериментальную задачу, которая тем не менее позволяет лишь качественно оценить влияние этих факторов на эффективность разделения. Количественное же описание этого влияния в настоящее время вряд ли возможно ввиду недостаточной разработанности теории хроматографии и большого количества факторов, влияющих на процесс одновременно.

Для оценки значимости влияния рассматриваемых параметров на эффективность разделения

иттербия и лютеция в колонке выбранного размера нами были измерены серии кривых элюирования для сорбентов с размером частиц 50–100 и 100–150 мкм при скорости пропускания растворов через колонку 1, 3, 5 мл/мин и температуре, варьируемой в диапазоне от 15 до 50°C (показаны на рис. 2 и в дополнительных материалах к статье). По этим выходным кривым были рассчитаны значения ВЭТТ для различных условий разделения, представленные на рис. 3, 4.

Как и следовало ожидать, наименьшие значения ВЭТТ (1–1.5 мм) как для Lu, так и для Yb были получены для сорбента с размером частиц 50–100 мкм при температуре 50°C и скорости элюирования 1 мл/мин. Подобные значения ВЭТТ означают, что в используемой колонке с высотой слоя сорбента 100 мм реализуются 60–100 слоев (“теоретических тарелок”), что и обеспечивает наблюдаемую эффективность разделения. Увеличение температуры от 15 до 50°C приводит к двукратному уменьшению ВЭТТ как Lu, так и Yb. При этом ВЭТТ Lu всегда больше ВЭТТ Yb, что может свидетельствовать о более высокой скорости межфазового перехода из водной в органическую фазу комплексов иттербия, чем комплексов лютеция. В то же время увеличение ВЭТТ при увеличении скорости элюирования свидетельствует о замедленной скорости межфазного распределения экстрагируемого комплекса лютеция. В пользу этого предположения свидетельствуют и зависимости, представленные на рис. 4, которые демонстрируют сильное влияние скорости элюирования на значения ВЭТТ, увеличивающиеся примерно в 3 раза для сорбента 50–100 мкм и в 4–5 раз для сорбента 100–150 мкм при возрастании скорости потока от 1 до 5 мл/мин.

Представленные на рис. 3, 4 зависимости ВЭТТ от условий разделения безусловно полезны для обоснования условий разделения элементов или, например, для сравнения селективности различных экстракционно-хроматографических систем. К сожалению, непосредственное использование этих зависимостей для количественной оценки эффективности разделения элементов невозможно в силу отсутствия корректных расчетных моделей экстракционной хроматографии, а измеренные параметры ВЭТТ представляют скорее методический интерес. С практической же точки зрения важно понимание возможности эффективного разделения элементов в колонке путем определения количества (доли) элементов, попадающих в условно “чистые” зоны кривых элюирования и в зону смешения. Такой подход использовался в публикациях [8, 22], он полезен при планировании многостадийных схем хроматографического разделения, в которых параметры используемых колонок зависят от количества разделяемых веществ.

Как показали результаты наших экспериментов, для изучаемой системы наиболее существенное влияние на разделение иттербия и лютеция оказывает

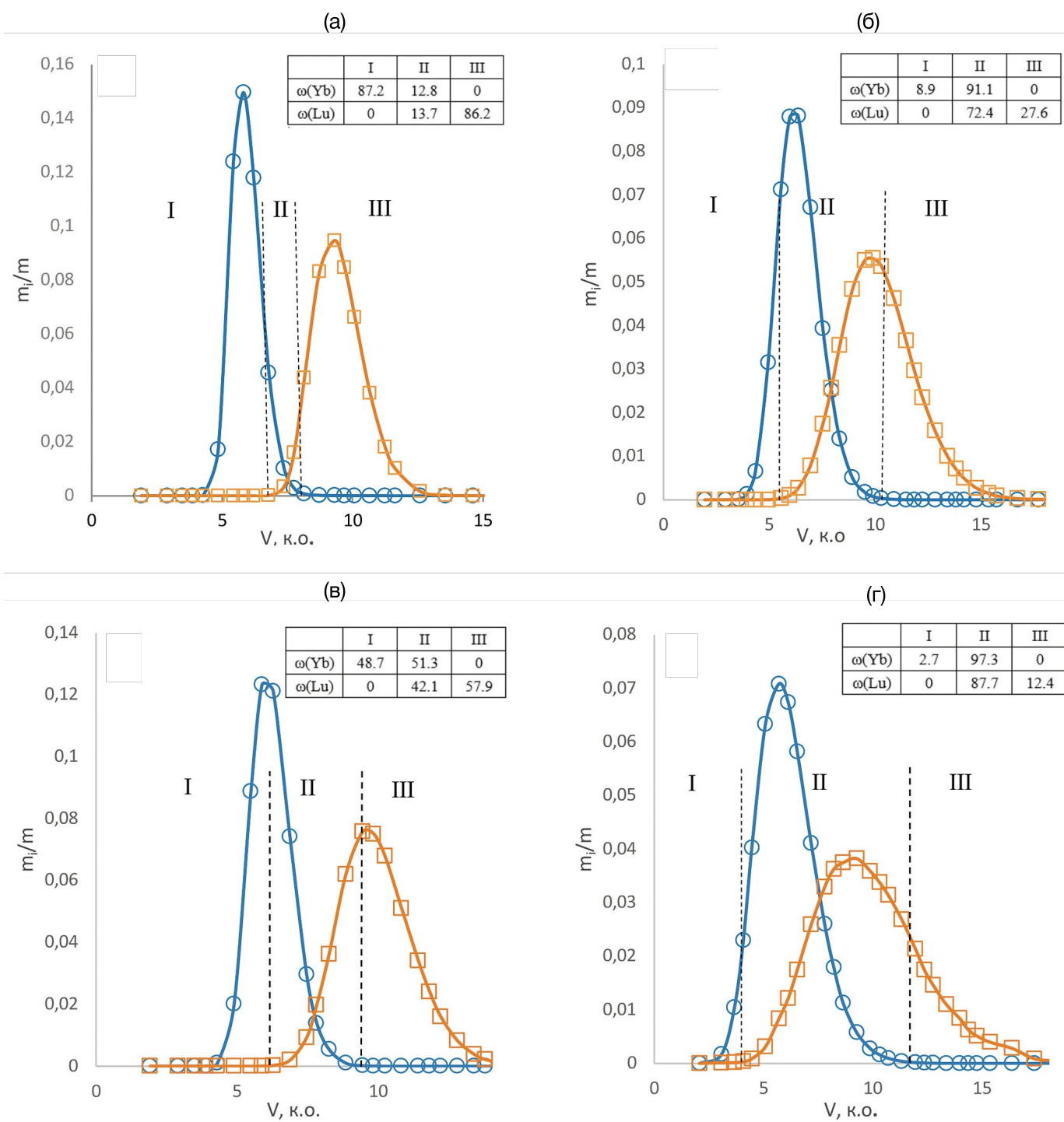


Рис. 2. Влияние скорости элюирования и гранулометрического состава сорбента на разделение Yb (○) и Lu (□) при температуре 50°C: а – 1 мл/мин, 50–100 мкм; б – 5 мл/мин, 50–100 мкм; в – 1 мл/мин, 100–150 мкм; г – 5 мл/мин, 100–150 мкм. Таблица в поле рисунка – доли иттербия $\omega(\text{Yb})$ и лутеция $\omega(\text{Lu})$ в зоне I (“чистого иттербия”), II (смешения) и III (“чистого Lu”).

скорость элюирования. Результаты, представленные на рис. 2, показывают, что независимо от размера частиц сорбента при увеличении скорости элюирования происходит значительное расширение пиков элюирования. Так, для сорбента с размером

частиц 50–100 мкм при скорости элюирования 1 и 5 мл/мин ширина пика иттербия увеличивается с 4 до 6 к.о., а лутеция – с 6 до 10 к.о. Для сорбента 100–150 мкм ширина пика увеличивается от 4 до 8 к.о. для иттербия и от 7 до 14 к.о. для лутеция.

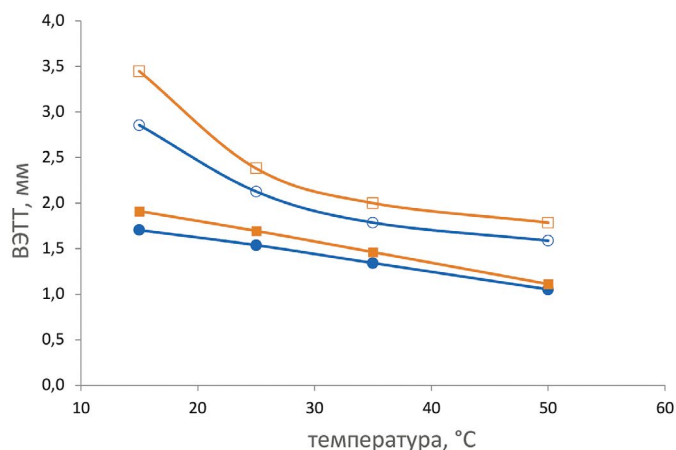


Рис. 3. Влияние температуры на ВЭТТ для сорбента с размером частиц 50–100 мкм: • – Yb, ■ – Lu; для сорбента с размером частиц 100–150 мкм: ○ – Yb, □ – Lu.

Характерно, что при фиксированной температуре при изменении скорости элюирования положение максимумов пиков на кривых элюирования практически не изменяется. Для лютеция максимум наблюдался в диапазоне 9.3–9.8 к.о., для иттербия – 5.9–6 к.о. Формально это означает независимость значений факторов удержания k' от скорости элюирования. В таком случае факторы разделения, рассчитанные как отношение k' Lu и Yb, также не должны зависеть от скорости пропускания растворов. В то же время при совпадении факторов разделения нами наблюдалось значительное снижение

эффективности разделения. При увеличении скорости элюирования доля лютеция в “чистой” зоне III уменьшается с 86 до 27% для сорбента с размером частиц 50–100 мкм и с 57 до 12% для сорбента с размером частиц 100–150 мкм. Это показывает, что одного измерения D_w и/или k' недостаточно для оценки таких важных технологических параметров, как выход выделяемого элемента, эффективность разделения и степень взаимной очистки элементов.

Кривые элюирования, представленные на рис. 2, а, в, показывают, что при скорости элюирования 1 мл/мин и при фиксированной температуре процесса сорбент с более крупными частицами демонстрирует меньшую разделительную способность, чем с мелкими частицами, что отражается на выходе очищаемого элемента (доля лютеция в зоне III). Так, при 50°C в условно чистой зоне III находится 86% лютеция для сорбента 50–100 мкм и лишь 58% для сорбента 100–150 мкм. Аналогичные результаты были получены и при температуре 25°C (см. Дополнительные материалы к статье). Значительная разница эффективности сорбентов является отражением изменений ВЭТТ при изменении размера частиц сорбента и температуры процесса (рис. 3). Уменьшение ВЭТТ означает увеличение количества ступеней разделения (тарелок), что увеличивает эффективность разделения.

Как было показано выше (рис. 3), при прочих равных условиях увеличение температуры растворов приводит к улучшению разделительной способности сорбента. Изменение температуры отражается на изменении ширины пиков как иттербия, так

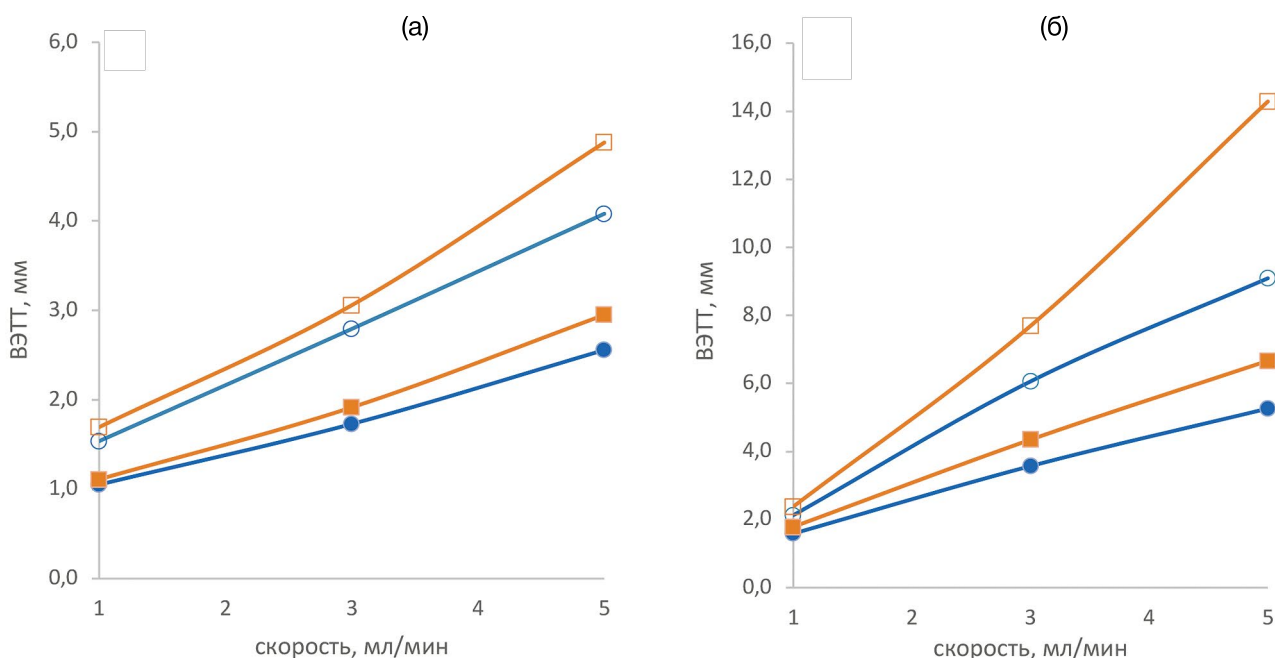


Рис. 4. Влияние скорости элюирования на ВЭТТ для сорбента с размером частиц 50–100 (а) и 100–150 мкм (б): при 25°C: ○ – Yb, □ – Lu; при 50°C: • – Yb, ■ – Lu.

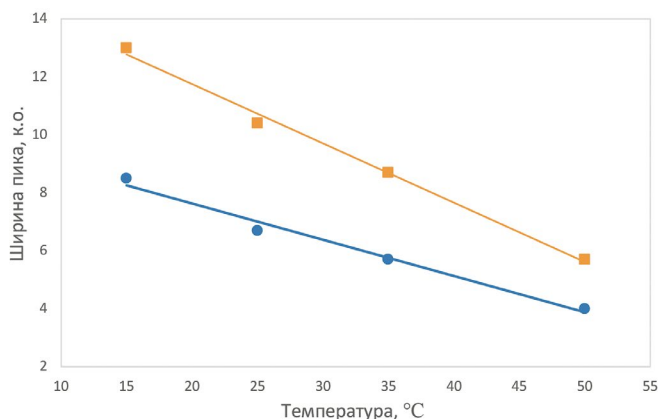


Рис. 5. Ширина пика Yb (•) и Lu (■) в зависимости от температуры (сорбент 50–100 мкм, скорость элюирования 1 мл/мин).

и лютеция, которая уменьшается примерно в два раза при увеличении температуры процесса от 15 до 50°C (рис. 5). Кроме того, отмечается заметное смещение максимумов пиков элюирования как для Lu, так и для Yb к их более раннему выходу из колонки (рис. 6). Формально это означает уменьшение факторов удержания как лютеция, так и иттербия, причем для лютеция k уменьшается в 1.7 раза, а для иттербия – в 1.5 раза. Это приводит к уменьшению факторов разделения и, казалось бы, должно было уменьшить эффективность разделения. Тем не менее вклад уменьшения ширины пиков выходных кривых в эффективность разделения оказался более значимым. Поэтому доля как лютеция, так и иттербия в зонах I и III была выше (рис. 2). Заметим, подобный эффект вряд ли можно было предсказать на основании только экспериментально измеренных параметров распределения в статических условиях ($D_{и}$).

Улучшение кинетики экстракции при увеличении температуры приводит к заметному сокращению объемов и времени элюирования. Так, при 25°C для сорбента с размером частиц 50–100 мкм для завершения процесса (полного вымывания лютеция) необходимо пропустить примерно 20 колоночных объемов элюента, а при 50°C – 13–14 колоночных объемов.

Добавим, что уменьшение ширины выходных кривых приводит к более эффективному разделению иттербия и лютеция и уменьшению их относительного содержания в зоне смешения II. При 25°C доли Yb и Lu в зоне II при составляют 31.9 и 36.8% соответственно, а при 50°C – около 13% каждого. Это важно для планирования дополнительных операций разделения и очистки Yb и Lu, поскольку позволит использовать колонки меньшего размера. Подобный эффект наблюдался и в работе [22], в которой изложена концепция технологической схемы переработки облученных иттербиевых мишеней, основанная на использовании смолы LN2.

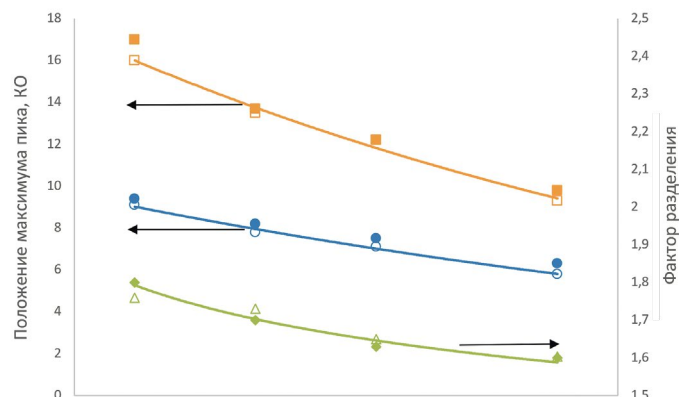


Рис. 6. Влияние температуры на положение пиков Yb (○ – сорбент 50–100 мкм, • – сорбент 100–150 мкм) и Lu (□ – сорбент 50–100 мкм, ■ – сорбент 100–150 мкм) и на фактор разделения (Δ – сорбент 50–100 мкм, ◆ – сорбент 100–150 мкм).

Оценка устойчивости сорбента по отношению к азотной кислоте

Как отмечалось в работах [3–5], одним из существенных недостатков сорбентов импрегнированного типа являются перераспределение экстрагента между неподвижной и подвижной фазами и унос экстрагента из колонки. Формально это может привести к изменению таких параметров колонки, как содержание и распределение экстрагента в сорбенте. Очевидно, что количество смываемого экстрагента зависит как от объема пропущенного элюента, так и от способности сорбента удерживать органическую фазу. Отметим, что специальные количественные оценки эффекта уноса экстрагента в литературе не описаны. В то же время авторами работы [22] отмечалось, что при реализации предложенной ими концепции разделения Lu и Yb на LN2 Resin с применением колонок с DGA Resin на промежуточных стадиях процесса небольшие количества растворившегося в кислоте HEN[ENP] сорбируются на DGA Resin, тем самым вызывая образование “хвоста” на выходной кривой.

Мы провели сравнение удерживающей способности сорбентов Prefilter и Amberchrom CG71, оценив количество экстрагента, смываемого с сорбента при пропускании через колонку 100 к.о. элюента. Подробное описание методики эксперимента и результаты эксперимента приведены в дополнительных материалах к статье. Результаты показали, что для сорбента на основе Amberchrom CG71 (LN2) в условиях нашего эксперимента потери экстрагента составляют 2.6%, а для сорбента на основе Prefilter – всего 0.1%. Это демонстрирует значительно меньшую смываемость экстрагента, т.е. большую устойчивость предложенного нами сорбента в процессе элюирования кислотой. Этот результат позволяет

делать предположение о возможности многократного использования сорбента, однако в рамках данной работы этот вопрос не изучался.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально измеренные зависимости коэффициентов распределения иттербия и лютеция от кислотности водной фазы при сорбции в статических условиях на сорбенте НЕН[ЕНР]-Prefilter соответствуют общепринятой модели экстракции лантанидов кислыми фосфорорганическими соединениями и практически идентичны зависимостям для сорбента LN2, изготовленного на основе носителя Amberchrom CG71.

Эффективность хроматографического разделения Yb и Lu с использованием предложенной смолы (НЕН[ЕНР]-Prefilter) зависит от факторов, определяющих, по сути, кинетику межфазного перехода элюент–сорбент и влияющих на параметр ВЭТТ. Наиболее значимым является влияние скорости элюирования и в несколько меньшей степени – размер частиц сорбента и температура процесса. Модельные эксперименты по разделению равных количеств Lu и Yb (по 0.5 мг) с использованием колонки диаметром 10 мм и высотой слоя сорбента 100 мм показали, что наиболее полное разделение Yb и Lu обеспечивается в колонке с размером частиц 50–100 мкм при скорости элюирования 1 мл/мин и температуре 50°C. В этом случае выход лютеция во фракцию, содержащую менее 0.1 мкг иттербия, превышает 85%. Остаток лютеция (~15%) содержит менее 15% начального количества иттербия и может быть направлен для второго цикла очистки, что позволит суммарно выделить в чистом виде около 98% лютеция. Стоит также отметить, что предложенный носитель более прочно удерживает экстрагент, в силу чего элюент существенно меньше загрязняется органической фазой, чем при использовании сорбента LN2.

Учитывая близость свойств носителей Prefilter и Amberchrom CG71, можно предположить, что закономерности разделения Yb и Lu, полученные в настоящей работе, могут быть распространены на сорбент LN2. Это актуально при оптимизации условий его применения, в частности в технологиях производства радионуклидов РЗЭ.

В то же время необходимо отметить, что условия разделения иттербия и лютеция были определены при их равном содержании в исходной смеси и при низкой загрузке сорбента. При использовании смолы LN2 увеличение количества отделяемого макрокомпонента (Yb) приводит к существенным изменениям в поведении как Yb, так и Lu [22], значительно уменьшающих эффективность разделения. Систематически этот аспект разделения лантанидов с использованием смолы, содержащей НЕН[ЕНР], не изучался и будет составлять предмет наших дальнейших исследований. Однако рассмотренная система

может быть рекомендована в качестве способа финальной очистки ^{177}Lu после отделения макроколичеств иттербия, например экстракцией или дистилляцией [23].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0033831124060064>.

К статье имеются следующие дополнительные материалы¹.

— Методика оценки количества смываемого экстрагента.

— Таблица с результатами анализа элюата сорбентов на основе Prefilter и Amberchrom CG71.

— Рис. Д.1. Кинетика сорбции Yb и Lu на сорбенте на основе Prefilter. $[\text{HNO}_3] = 1$ моль/л, $[\text{Yb}] = [\text{Lu}] = 5$ мг/л.

— Рис. Д.2. Влияние температуры на эффективность разделения Yb (○) и Lu (□) для сорбента с размером частиц 50–100 мкм при скорости пропускания растворов 1 мл/мин: а – 15°C, б – 25°C, в – 35°C, г – 50°C.

— Рис. Д.3. Влияние температуры на эффективность разделения Yb (○) и Lu (□) для сорбента с размером частиц 100–150 мкм при скорости пропускания растворов 1 мл/мин: а – 15°C, б – 25°C, в – 35°C, г – 50°C.

— Рис. Д.4. Влияние скорости элюирования на разделение Yb (○) и Lu (□) при температуре 25°C: а – 1 мл/мин, 50–100 мкм; б – 5 мл/мин, 50–100 мкм; в – 1 мл/мин, 100–150 мкм; г – 5 мл/мин, 100–150 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Van de Voorde M., Van Hecke K., Cardinaels T., Binnemans K.* // Coord. Chem. Rev. 2019. Vol. 382. P. 103.
<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.11.007>
2. *Salek N., Vosoughi S., Afshar P., Salehi B.M., Mehrabi M.* // J. Nucl. Res. Appl. 2022. Vol. 2. N 3. P. 28.
<https://doi.org/10.24200/jon.2022.1024>
3. *Kabay N., Cortina J.L., Trochimczuk A., Streat M.* // React. Funct. Polym. 2010. Vol. 70. P. 484.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.01.005>
4. *Shenxu Bao, Yongping Tang, Yimin Zhang, Liang Liang* // Chem. Eng. Technol. 2016. Vol. 39. N 8. P. 1377.
<https://doi.org/10.1002/ceat.201500324>

5. Sanku M.G., Forsberg K., Svärd M. // J. Chromatogr. A. 2022. Vol. 1676. ID 463278.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2022.463278>
6. Monroy-Guzman F., del Carmen de la Cruz Barba C., Jaime Salinas E., Garibay-Feblés V., Entzana T.N.N. // Metals. 2020. Vol. 10. P. 1390.
7. Сайт компании Eichrom, <https://www.eichrom.com/products/In-resins/> Дата обращения 05.06.2024.
8. Сайт компании Triskem, https://www.triskem-international.com/scripts/files/6215151d0db8b5.49670533/PS_TK211-Resin_EN_220222.pdf Дата обращения 05.06.2024.
9. Smith C.D., Dietz M.L. // Talanta. 2021. Vol. 222. ID 121541.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121541>
10. Smith C.D., Momen Md.A., Salske S.C., Dietz M. // Microchem. J. 2023. Vol. 193. ID 109175.
<https://doi.org/10.1016/j.microc.2023.109175>
11. Drader J.A., Zhu L., Smith P., McCann K., Boyes S., Braley J.C. // Sep. Purif. Technol. 2016. Vol. 163. P. 352.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.03.005>
12. Nishihama S., Harano T., Yoshizuka K. // Sep. Sci. Technol. 2017. Vol. 53. N 7. P. 1027.
<https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1310895>
13. Monroy-Guzman F., Barreiro F.J., Salinas E.J., Treviño A.L.V. // World J. Nucl. Sci. Technol. 2015. Vol. 5. P. 111.
<http://doi.org/10.4236/wjnst.2015.52011>
14. Horwitz E.P., McAlister D.R., Dietz M.L. // Sep. Sci. Technol. 2006. Vol. 41. N 10. P. 2163.
<http://dx.doi.org/10.1080/01496390600742849>
15. Bertelsen E.R., Jackson J.A., Shafer J.C. // Solvent Extr. Ion Exch. 2020. Vol. 38. N 3. P. 251.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2020.1720958>
16. Сайт компании TrisKem International, https://www.triskem-international.com/scripts/files/5f4634457e5157.33298423/PS_Prefilter-Resin_EN_160927.pdf. Дата обращения 28.02.2024.
17. Сайт компании Eichrom. <https://www.eichrom.com/wp-content/uploads/2018/03/Prefilter-Bulk-and-Cartridge.pdf>
18. Qi D. // Hydrometallurgy of Rare Earths. Elsevier, 2018. P. 187–389.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813920-2.00002-7>
19. Zhengshui H., Ying P., Wanwa M., Xun F. // Solvent Extr. Ion Exch. 1995. Vol. 13. P. 965.
<https://doi.org/10.1080/07366299508918312>
20. Horwitz E.P., Bloomquist C.A.A. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. Vol. 34. N 12. P. 3851.
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(72\)80033-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(72)80033-2)
21. Амбул Е.В., Голецкий Н.Д., Медведева А.И., Наумов А.А., Пузиков Е.А., Афонин М.А., Шишкин Д.Н. // Радиохимия. 2022. Т. 64. № 3. С. 233.
DOI: 10.31857/S0033831122030054
22. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E., Williamson J.M. // Appl. Radiat. Isot. 2005. Vol. 63. P. 23.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2005.02.005>
23. Алексеев И.Е., Кротов С.А. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 2. С. 172.
<https://doi.org/10.31857/S0033831123020065>

Sorbent for Extraction-Chromatographic Separation of Lanthanides, Based on Prefilter Resin Impregnated with 2-Ethylhexylposphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester

K. S. Bobrovskaya^a, R. A. Kuznetsov^{a,*}, M. N. Lisova^a, A. N. Fomin^a

^aKapitsa Research Institute of Technology, Ulyanovsk State University,

ul. L'va Tolstogo 42g, 432017 Ulyanovsk, Russia

*e-mail: rostislavkuznetsov@yandex.ru

Received March 11, 2024; revised September 9, 2024; accepted September 12, 2024

The characteristics of the sorbent for extraction-chromatographic separation of lanthanides, made by impregnating Prefilter resin with mono-2-ethylhexyl ether of 2-ethylhexylphosphonic acid, have been studied. Using the example of Yb and Lu separation, it is shown that sorption from nitric acid solutions ($[\text{HNO}_3] < 4 \text{ M}$) under static conditions can be described by the linear dependence of the logarithm of the lanthanide distribution ratio on the acidity of the solution. Under dynamic conditions, the elution rate of the mobile phase has the most significant effect on the efficiency of separation of Yb and Lu. The temperature and particle size of the sorbent have weaker influence. A comparison of the characteristics of the proposed sorbent and its analog, the LN2 sorbent (EiChrom, USA), showed their identity. It is shown that the Prefilter based sorbent provides a lower (compared to LN2) leachability of the extractant.

Keywords: extraction chromatography, lutetium, ytterbium, separation, 2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester, Prefilter resin

УДК 66.061.35

ЭКСТРАКЦИЯ ИТТЕРБИЯ РАСТВОРАМИ МОНО(2-ЭТИЛГЕКСИЛОВОГО) ЭФИРА 2-ЭТИЛГЕКСИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ГЕКСАНЕ ИЗ РАСТВОРОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

© 2024 К. С. Бобровская^а, Р. А. Кузнецов^{а, *}^а Научно-исследовательский технологический институт им. С.П. Капицы

Ульяновского государственного университета, ул. Льва Толстого, д. 42г, 432017, Ульяновск, Российская Федерация

*e-mail: rostislavkuznetsov@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.04.2024 г., после доработки 07.09.2024 г., принята к публикации 10.09.2024 г

Исследована экстракция иттербия растворами моно(2-этилгексилового) эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕН[ЕНР]) в гексане из растворов азотной кислоты при концентрации НЕН[ЕНР] 0.5–2.0 моль/л, кислотности 0.1–2.0 моль/л и концентрации лантанида от 0.1 до 5 г/л. Показано, что зависимости коэффициентов распределения иттербия от кислотности раствора описываются выражениями типа $\lg D = a \lg [H^+] + b$, при этом значение коэффициента a зависит от концентрации экстрагента и концентрации лантанида, варьируясь в диапазоне от –1.26 до –3.0. Вероятная причина – экстракция как по катионообменному, так и по сольватному механизму. Предложена модель, описывающая зависимость коэффициента распределения иттербия от его концентрации в водной фазе при различных концентрациях экстрагента и кислотностях. Показана удовлетворительная сходимость модели с экспериментальными данными.

Ключевые слова: экстракция, моно(2-этилгексильный) эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты, иттербий, распределение, растворы азотной кислоты

DOI: 10.31857/S0033831124060078

ВВЕДЕНИЕ

Радионуклид ^{177}Lu с высокой удельной активностью применяется для синтеза радиофармацевтических лекарственных препаратов, предназначенных для терапии опухолей различной природы. Основным способом его получения – облучение нейтронами иттербия, обогащенного по изотопу ^{176}Yb , в результате чего реализуется цепочка ядерных превращений $^{176}\text{Yb}(n, \gamma) ^{177}\text{Yb} \xrightarrow{\beta^-} ^{177}\text{Lu}$. Выход нарабатываемого радионуклида зависит от условий облучения (продолжительность и плотность потока нейтронов в позиции облучения). В среднепоточных реакторах, наиболее доступных для наработки радионуклидов, при облучении мишени в потоке нейтронов с плотностью $5 \times 10^{14} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ в течение 20–30 сут выход ^{177}Lu составляет 100–120 Ки/г [1, 2] и изменяется пропорционально плотности потока нейтронов. Нарботка коммерчески значимого количества ^{177}Lu требует облучения мишени, содержащей ^{176}Yb массой сотни миллиграмм. Масса нарабатываемого ^{177}Lu , имеющего удельную активность 10^5 Ки/г, при этом составит 1 мг или менее. Последующая радиохимическая переработка облученных иттербиевых мишеней заключается в отделении микроколичеств целевого радионуклида от макроколичеств нуклида-мишени. При этом для получения радионуклида

с характеристиками, требуемыми для синтеза радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП), необходимо, чтобы фактор очистки лютеция от иттербия был не менее 10^5 .

Для разделения близких по свойствам редкоземельных элементов, в частности иттербия и лютеция, широко применяется экстракционная хроматография с использованием сорбентов, содержащих кислые фосфорорганические экстрагенты [3], такие как ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) и моно(2-этилгексильный) эфир 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕН[ЕНР]). Примеры экстракционно-хроматографического выделения ^{177}Lu из облученных иттербиевых мишеней с использованием Д2ЭГФК приведены в обзорах [4, 5]. Однако при разделении тяжелых РЗЭ, в том числе иттербия и лютеция, более эффективно использование НЕН[ЕНР], поскольку этот экстрагент имеет более высокую экстракционную емкость и обеспечивает большее значение фактора разделения этих элементов [3].

Концептуальный вариант схемы экстракционно-хроматографического препаративного выделения ^{177}Lu из облученной иттербиевой мишени с использованием сорбента на основе НЕН[ЕНР] (сорбент LN2 фирмы Eichrom, США) описан в работе [6], авторы которой считают, что он применим для

переработки достаточно массивных (до 300 мг) иттербиевых мишеней. К сожалению, работоспособность предложенного процесса не была подтверждена при переработке реальных облученных мишеней, а оценка его производительности, приведенная в работе [6], требует дополнительных обоснований, поскольку авторы способа отмечают существенное влияние массы иттербия (начиная уже с 50 мг) как на его собственное поведение, так и на поведение микроколичеств лютеция. В итоге эффективность процесса разделения Yb и Lu резко уменьшается, что ставит под сомнение предсказанную в работе [6] производительность.

Закономерности экстракционно-хроматографического поведения элементов в значительной мере определяются закономерностями и особенностями их поведения в используемых экстракционных системах. Поэтому разработка экстракционно-хроматографических процессов базируется на исследовании как индивидуальной экстракции выделяемых/разделяемых элементов, так и экстракции при их совместном присутствии. Примеры исследования индивидуальной экстракции лютеция и иттербия растворами НЕН[ЕНР] из азотнокислых и солянокислых растворов приведены в работе [3]. В рамках задачи выделения ^{177}Lu из облученного нейтронами иттербия была изучена экстракция иттербия и лютеция растворами НЕН[ЕНР] в Isopar M и *m*-нитробензотрифториде [7]. На основании результатов этой работы была разработана модель экстракционного выделения ^{177}Lu из облученного иттербия [8], которая продемонстрировала совпадение расчетных и экспериментальных данных для малонасыщенных систем при массе перерабатываемого иттербия до 500 мг и его концентрации в водной фазе 0.2–0.4 г/л. Вместе с тем модель оказалась неприменимой к описанию систем с более концентрированными растворами иттербия и, по мнению ее авторов, требует доработки. Заметим, что в работах [3, 7, 8] рассматривается влияние на коэффициенты распределения иттербия и лютеция кислотности водной фазы и концентрации экстрагента. Концентрация же экстрагируемого лантанида, например в модели [8], в явном виде не фигурирует, хотя постулируемый в этой работе механизм экстракции лантанидов безусловно предполагает влияние их концентрации на эффективность экстракции и, соответственно, экстракционного и/или экстракционно-хроматографического разделения.

Таким образом, для описания процесса экстракционно-хроматографического разделения иттербия и лютеция необходимы дополнительные исследования закономерностей как совместной, так и индивидуальной экстракции этих элементов при варьировании концентрации экстрагента в органической фазе, кислотности водной фазы и концентрации металла. В настоящей работе экспериментально исследована экстракция иттербия из азотнокислых растворов растворами НЕН[ЕНР] в гексане.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и оборудование

Все использованные в работе реактивы, кроме НЕН[ЕНР], имели квалификацию х.ч. и применялись без дополнительной очистки. Воду, применяемую для приготовления растворов, очищали с использованием системы очистки воды Agium mini (Sartorius, Германия). Экстрагент НЕН[ЕНР] очищали по методике [9]. Кислотность растворов определяли методом потенциометрического титрования с использованием рН-метра Mettler Toledo.

Концентрацию иттербия в растворе определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре ICP-OES Agilent 5800 с использованием аналитических линий $\lambda = 328.937$ и 369.419 нм.

Проведение экстракции

Растворы экстрагента с концентрацией 0.5–2 моль/л готовили растворением навески НЕН[ЕНР] в гексане. Перед проведением экстракции растворы экстрагента контактировали с растворами азотной кислоты соответствующей концентрации (0.5–2 моль/л). Отношение объемов водной и органической фаз составляло 5 : 1. Время контакта фаз составляло 1 ч. Фазы разделяли центрифугированием, после чего водную фазу дополнительно промывали деканом для более полного удаления следов экстрагента. Концентрацию иттербия в водной фазе измеряли методом ICP-OES, в органической фазе оценивали по материальному балансу.

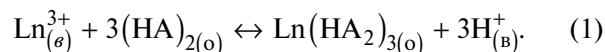
Определение равновесной кислотности раствора

Кислотность водной фазы до и после экстракции определяли титрованием. Ввиду присутствия в исследуемых растворах ионов РЗЭ, гидролизующихся при рН 5–7, их классическое кислотно-основное титрование невозможно. Поэтому определение равновесной кислотности растворов проводили по методике, основанной на потенциометрическом титровании, до фиксированного значения рН ($\text{pH}_{\text{фикс}} 4.5$) [10]. Используемый вариант методики описан в дополнительных материалах к статье.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние кислотности водной фазы на распределение иттербия

Экстракция лантанидов кислотными фосфорорганическими соединениями, в том числе моно(2-этилгексилловым) эфиром 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕН[ЕНР]), при умеренных кислотностях водной фазы [3] протекает по ионообменному механизму, который часто описывается выражением (1):



Выражения для кажущейся константы экстракции K_1 для реакции (1) и коэффициента распределения лантанида D_{Ln} записываются в виде:

$$aK_1 = \frac{[Ln(HA_2)_3]_o \cdot [H^+]_{(B)}^{-3+}}{[Ln^{3+}]_{(B)} \cdot [(HA)_2]_{(O)}^3}, \quad (2)$$

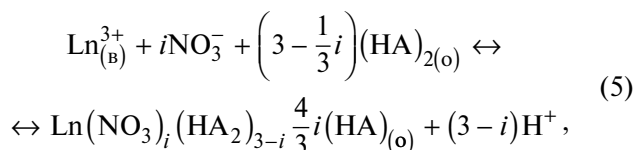
$$D_{Ln} = K_1 \frac{[(HA)_2]_{(O)}^3}{[H^+]_{(B)}^3}. \quad (3)$$

Логарифмируя выражение (3), получим зависимость коэффициента распределения от кислотности водной фазы и концентрации экстрагента:

$$\lg D_{Ln} = \lg K_1 + 3\lg[(HA)_2]_{(O)} - 3\lg[H^+]. \quad (4)$$

В соответствии с этим выражением при экстракции тяжелых РЗЭ растворами НЕН[ЕНР] тангенс угла наклона зависимости логарифма коэффициента распределения от логарифма концентрации протонов равен -3 . Данная зависимость справедлива для малых концентраций лантанида (“индикаторных количеств” по версии [3]) и при кислотности исходного раствора менее $3-4$ моль/л, что было экспериментально подтверждено в ряде исследований, например [3, 8].

Увеличение кислотности водной фазы приводит к изменению механизма экстракции НЕН[ЕНР], что связано с постепенным изменением содержания в органической фазе димера $(HA)_2$, увеличением степени экстракции азотной кислоты и увеличением доли сольватных комплексов, образующихся в органической фазе. В этом случае процесс экстракции обобщенно описывается уравнением (5) [3]:



где $i = 0-3$.

Для уравнения (5) зависимость (4) трансформируется в зависимость (6):

$$\lg D_{Ln} = \lg K_1 + i\lg[NO_3^-] + \\ + \left(3 - \frac{1}{3}i\right)\lg[(HA)_2]_{(O)} - (3-i)\lg[H^+]. \quad (6)$$

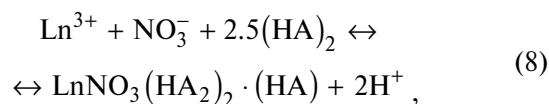
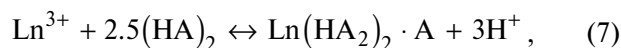
В соответствии с этим уравнением тангенс угла наклона зависимости коэффициента распределения от кислотности может отличаться от -3 и принимать значения -2 , -1 и 0 . Сосуществование в органической фазе нескольких форм экстрагируемых комплексов приведет к отклонениям тангенса угла

наклона зависимости $\lg D_{Ln} = f(\lg[H^+])$ от целочисленных значений.

Исследование влияния кислотности водной фазы на распределение тяжелых редкоземельных элементов (Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu) и Y при экстракции раствором НЕН[ЕНР] в гексане с концентрацией 1 моль/л из хлоридных растворов с ионной силой 5 М показало, что тангенс угла наклона зависимости $\lg D = f(\lg[HCl])$ находится в диапазоне $2.3-2.7$ [11]. К сожалению, аналогичные данные для нитратных систем в доступной нам литературе отсутствуют.

Результаты наших экспериментов, представленные на рис. 1, свидетельствуют о том, что при концентрации азотной кислоты в диапазоне $0.5-2$ моль/л, т.е. в области экстракции по катионообменному механизму, зависимости $\lg D = f(\lg[HNO_3])$ аппроксимируются линейным выражением $y = ax + b$ с коэффициентом корреляции $R > 0.95$. Значения коэффициентов a и b аппроксимирующих выражений для полученных кривых приведены в табл. Д1 дополнительных материалов к статье. В случае малой концентрации лантанида в водной фазе тангенс угла наклона зависимости $\lg D = f(\lg[HNO_3])$ близок к 3 . Увеличение концентрации лантанида при использовании разбавленного экстрагента ($0.5-1.0$ моль/л) приводит к явному уменьшению тангенса угла наклона. В системах с концентрацией экстрагента 2 моль/л тангенс угла наклона близок к 2.5 независимо от концентрации металла, что расходится с результатами других исследований, например [7]. Отметим, что в цитируемой работе концентрация экстрагента не превышала 50% , т.е. 1.5 моль/л, а измерение коэффициентов распределения проводили при начальной концентрации РЗЭ $0.3-0.4$ г/л, что меньше, чем в наших экспериментах (за исключением серии с $[Yb] = 0.1$ г/л). К сожалению, в работе [7] отсутствует детальное описание методики экстракции, в частности, не указано отношение объемов фаз, что не позволяет оценить загрузку экстрагента лантанидом.

Причиной изменения количества выделившихся при экстракции протонов может быть образование комплексных соединений, сопутствующее как катионообменному, так и сольватному механизму экстракции [3]. Исходя из обобщенного уравнения экстракции (5) и результатов работы [11] можно предположить, что образование этих комплексов описывается нижеприведенными уравнениями:



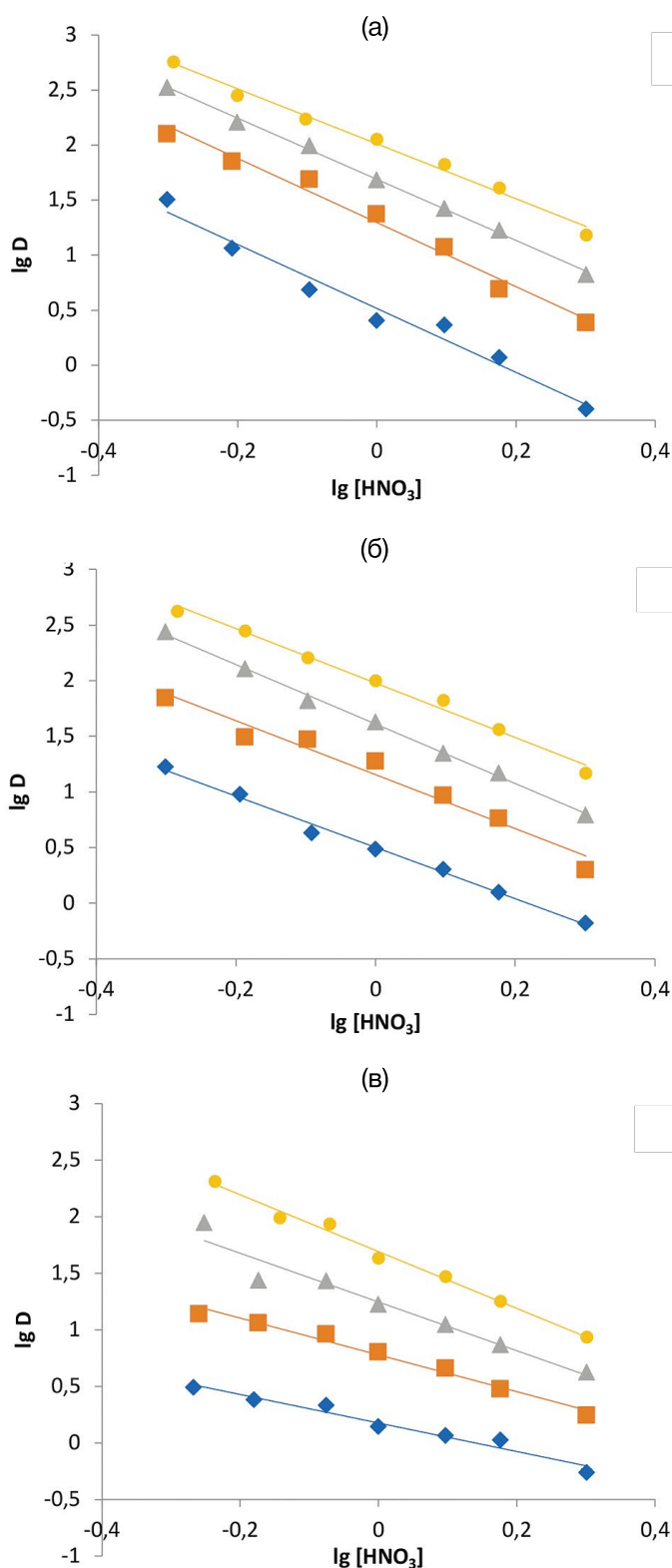
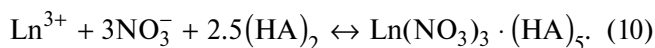
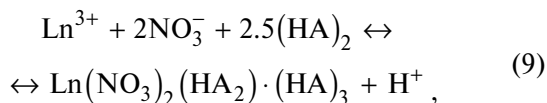


Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения иттербия от концентрации раствора HNO_3 при различных концентрациях HEN[ENP] (моль/л: \blacklozenge – 0.5, \blacksquare – 1, \blacktriangle – 1.5, \bullet – 2) и металла (г/л: а – 0.1 г/л, б – 1, в – 5).



В соответствии с записанными уравнениями по количеству лантанида, образовавшего экстрагируемый комплекс, можно оценить количество выделившихся протонов:

$$[\text{H}^+] = [\text{Ln}(\text{HA}_2)_2 \cdot \text{A}] / 3 \text{ для уравнения (7), (11)}$$

$$[\text{H}^+] = [\text{LnNO}_3(\text{HA}_2)_2 \cdot (\text{HA})] / 2 \quad (12)$$

для уравнения (8),

$$[\text{H}^+] = [\text{Ln}(\text{NO}_3)_2(\text{HA}_2) \cdot (\text{HA})_3] \quad (13)$$

для уравнения (9).

Во всех случаях концентрация экстрагированного комплекса определяется концентрацией металла в органической фазе $[\text{Ln}]_o$, которую можно рассчитать по концентрации металла в водной фазе до и после экстракции. В идеальном случае протекания только одной из перечисленных реакций тангенс угла наклона зависимости увеличения кислотности раствора ΔH^+ от концентрации $[\text{Ln}]_o$ равен соответствующему стехиометрическому коэффициенту в уравнениях (7)–(9), что позволяет экспериментально определить состав экстрагируемого комплекса.

Отклонение стехиометрического коэффициента от целочисленного значения может трактоваться как указание на образование нескольких комплексов. Так, в работе [3] при экстракции макроколичеств эрбия и празеодима раствором HEN[ENP] в керосине наблюдаемое изменение кислотности водной фазы было меньше рассчитанного. По зависимостям $\Delta\text{H}^+ - [\text{Ln}]_o$ авторами был сделан вывод, что в области “средних” концентраций часть металла экстрагируется в форме $\text{Ln}(\text{NO}_3)^{2+}$ и $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2^+$, а при более высоких концентрациях – в форме $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$.

Чтобы оценить изменение кислотности рафинатов, мы провели серию экспериментов по экстракции иттербия раствором HEN[ENP] в гексане с концентрацией 1.5 моль/л из растворов с концентрацией азотной кислоты 0.1 моль/л. Концентрация иттербия в исходном растворе варьировалась от 0.1 до 5 г/л. В этих условиях коэффициенты распределения иттербия составили от 1.1×10^3 до 4×10^2 и при выбранном соотношении объемов фаз ($V_o/V_v = 1/5$) экстракция протекает практически полностью. Кислотность раствора измеряли методом потенцио-

метрического титрования до фиксированного рН, описанным в дополнительных материалах к статье.

Зависимость изменения кислотности водной фазы от концентрации иттербия в органической фазе представлена на рис. 2. Как и в цитированной выше работе [3], тангенс угла наклона кривой ΔH^+ – $[Ln]_o$ меньше единицы и близок к 0.4. Это возможно в том случае, если стехиометрический коэффициент в реакциях образования экстрагируемых комплексов равен 2.5, т.е. иттербий частично экстрагируется по уравнению (7), частично – по уравнению (8). К сожалению, примененная нами методология не позволяет в рамках настоящего исследования сделать более подробное заключение о механизме экстракции, что является предметом самостоятельного исследования.

Наличие нитрогруппы в составе экстрагируемого комплекса может быть подтверждено методом ИК спектрометрии. Для подготовки образца к исследованию нами была проведена экстракция иттербия 1 М раствором НЕН[ЕНР] до насыщения органической фазы, сопровождаемая образованием на границе раздела фаз гелеобразного осадка. Для этого экстрагент многократно (7 раз) контактировал с азотнокислым раствором иттербия ($[Yb] = 5 \text{ г/л}$, $[HNO_3] = 0.1 \text{ моль/л}$). В насыщенном экстрагенте образовывался осадок в виде пленки на поверхности, которую извлекли, промыли водой и высушили на воздухе. Далее мы измерили ИК-спектр раствора экстрагента, насыщенного иттербием, и ИК-спектр образовавшегося осадка.

В ИК-спектре моно(2-этилгексилового) эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты колебания углеводородных радикалов характеризуются полосами поглощения при 2959, 2930, 2860, 1462, 1380 см^{-1} [12, 13]; колебания Р–О–Н группы – полосами

поглощения при 2614, 2336, 1691, 985 см^{-1} [14]; валентные колебания связи Р=О – полосой поглощения при 1196 см^{-1} [12]; колебания связи Р–О–С – полосой поглощения при 1037 см^{-1} [12–14].

В ИК-спектре раствора НЕН[ЕНР], насыщенного иттербием, отсутствуют полосы поглощения, соответствующие колебаниям Р–О–Н-группы ввиду замены водорода на металл. Полоса поглощения связи Р=О при 1196 см^{-1} претерпевает длинноволновой сдвиг до 1167 см^{-1} , что связано с образованием комплекса с иттербием [12]. Помимо этого, в спектре происходит расщепление полосы при 1037 см^{-1} на две составляющие – 1028 и 1060 см^{-1} , также относимые к колебаниям связи Р–О–С. В спектре осадка продолжается смещение полосы 1167 см^{-1} в область 1136 см^{-1} , что, по мнению авторов работы [15], свидетельствует об образовании координационной связи между металлом и двумя атомами кислорода и формировании координационной связи в полимере. Кроме того, как в спектре насыщенного иттербием раствора, так и в спектре осадка присутствуют полосы поглощения при 1290 и 1505 см^{-1} , относимые к колебаниям нитратной группы [3], что может являться подтверждением присутствия нитрата в составе экстрагируемого комплекса.

Зависимость коэффициентов распределения иттербия от концентрации экстрагента и концентрации экстрагируемого лантанида

Концентрация экстрагента в органической фазе определяет состав образующегося комплекса металл–экстрагент и, соответственно, емкость органической фазы по металлу, т.е. параметр, влияющий на производительность процесса выделения и разделения. В то же время концентрация экстрагента влияет на состояние экстрагента в органической фазе, определяя механизм и параметры процесса комплексообразования. Считается, что в алифатических растворителях НЕН[ЕНР] находится в форме димера [3, 16]. Однако это справедливо лишь при малой концентрации экстрагента – до 0.03 моль/л. При больших концентрациях возможно образование тримеров или еще более сложноорганизованных структур ([11]).

Если признать, что основу образующегося комплекса составляет соединение LnA_3 , то различия в стехиометрических коэффициентах объясняются разной степенью сольватации “металлического центра” молекулами экстрагента, которая зависит от природы используемых растворителей. По мнению Коларика [17], в ароматических растворителях преобладающим является соотношение металл : димер = 1 : 3, в случае алифатических – 1 : 2.5, т.е. экстрагируемый комплекс должен иметь состав $LnA_3 \cdot (HA)_3$ или $LnA_3 \cdot (HA)_5$. Исследование экстракции европия растворами НЕН[ЕНР] в 20 различных растворителях [16] показало, что в зависимостях от концентрации

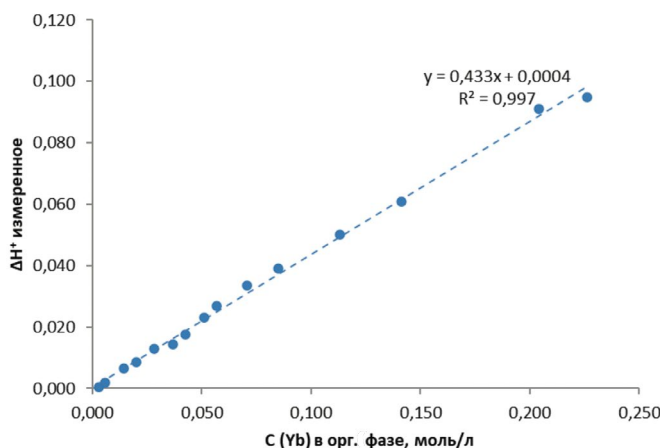
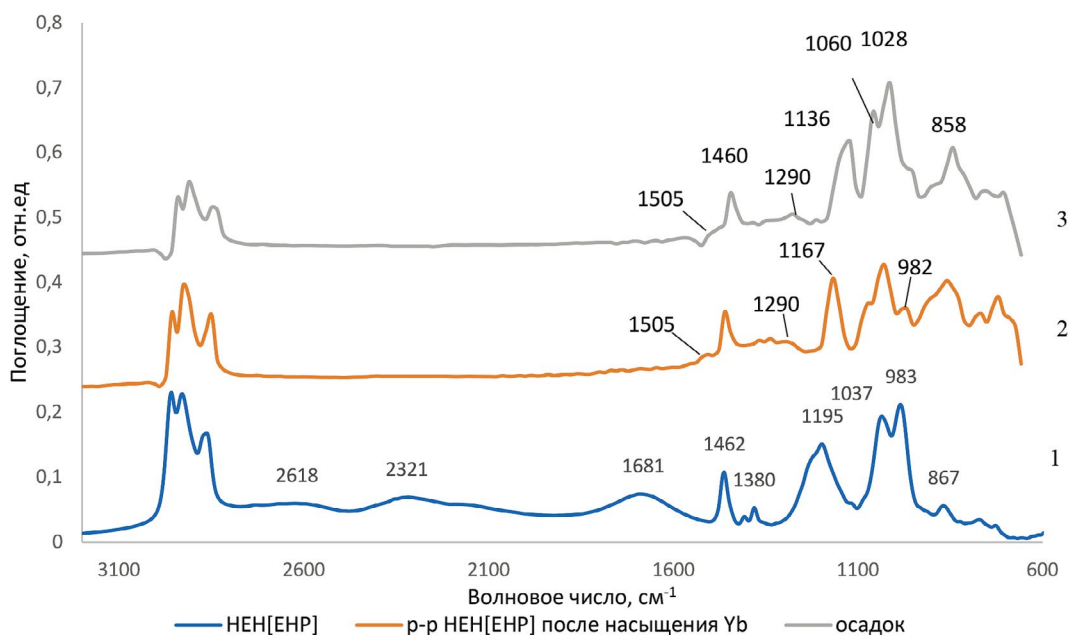


Рис. 2. Изменение кислотности рафината как функция концентрации иттербия в органической фазе при экстракции раствором 1.5 моль/л НЕН[ЕНР] из раствора азотной кислоты с концентрацией 0.1 моль/л.

Таблица 1. Значение константы экстракции иттербия для растворов НЕН[ЕНР] в гексане

[НЕН[ЕНР]], моль/л	Концентрация иттербия, г/л				
	0.1	0.5	1.0	2.5	5
0.5	18.3	17.8	16.8	10.5	7.5
1	18.7	18.4	16.1	11.3	7.9
1.5	18.3	17.6	16.3	11.3	8.2
2	17.5	17.2	16.9	11.4	8.9

**Рис. 3.** ИК-Фурье спектры экстрагента НЕН[ЕНР] до (1) и после (2) насыщения иттербием и образовавшегося осадка соли экстрагента с Yb (3).

экстрагента значения тангенса угла наклона находились в диапазоне от 2.5 до 3. Эти результаты позволили сделать вывод об образовании смешанных комплексов, содержащих в окружении металлического центра от двух до трех молекул экстрагента.

Результаты эксперимента, представленные на рис. 4, показывают, что зависимости $\lg D - \lg[\text{НЕН[ЕНР]}]$ практически во всем диапазоне исследуемых концентраций металла и азотной кислоты аппроксимируются линейной функцией с тангенсом угла наклона, близким к 2.5. Значения коэффициентов a и b аппроксимирующих выражений для полученных кривых приведены в табл. Д2 дополнительных материалов к статье. Такие значения тангенса угла наклона согласуются с результатами цитированных выше исследований для систем с неполярными алифатическими растворителями, в том числе при экстракции иттербия [7]. Однако для азотной кислоты с концентрацией 0.5 моль/л наблюдается отклонение от значения 2.5, причем с увеличением

концентрации металла тангенс угла наклона увеличивается от 2 до 3.

Системы с разбавленными кислотами характеризуются большими коэффициентами распределения. При относительно низкой концентрации металла (0.1 г/л) экстракция одинаково эффективно протекает как в случае 0.5 М, так и в случае 2 М НЕН[ЕНР]. С увеличением концентрации металла для 0.5 М НЕН[ЕНР] коэффициент распределения резко падает, в наших экспериментах почти на порядок, что, вероятно, можно объяснить исчерпанием емкости экстрагента. В то же время при концентрации экстрагента 2 моль/л коэффициент распределения уменьшается менее, чем в 2 раза. Вероятно, с этим и связано такое различие в тангенсах угла наклона прямых для систем с разбавленной до 0.5 моль/л азотной кислотой.

Уменьшение коэффициента распределения, вероятно, связано с изменением константы экстракции. Для расчета константы экстракции, как правило,

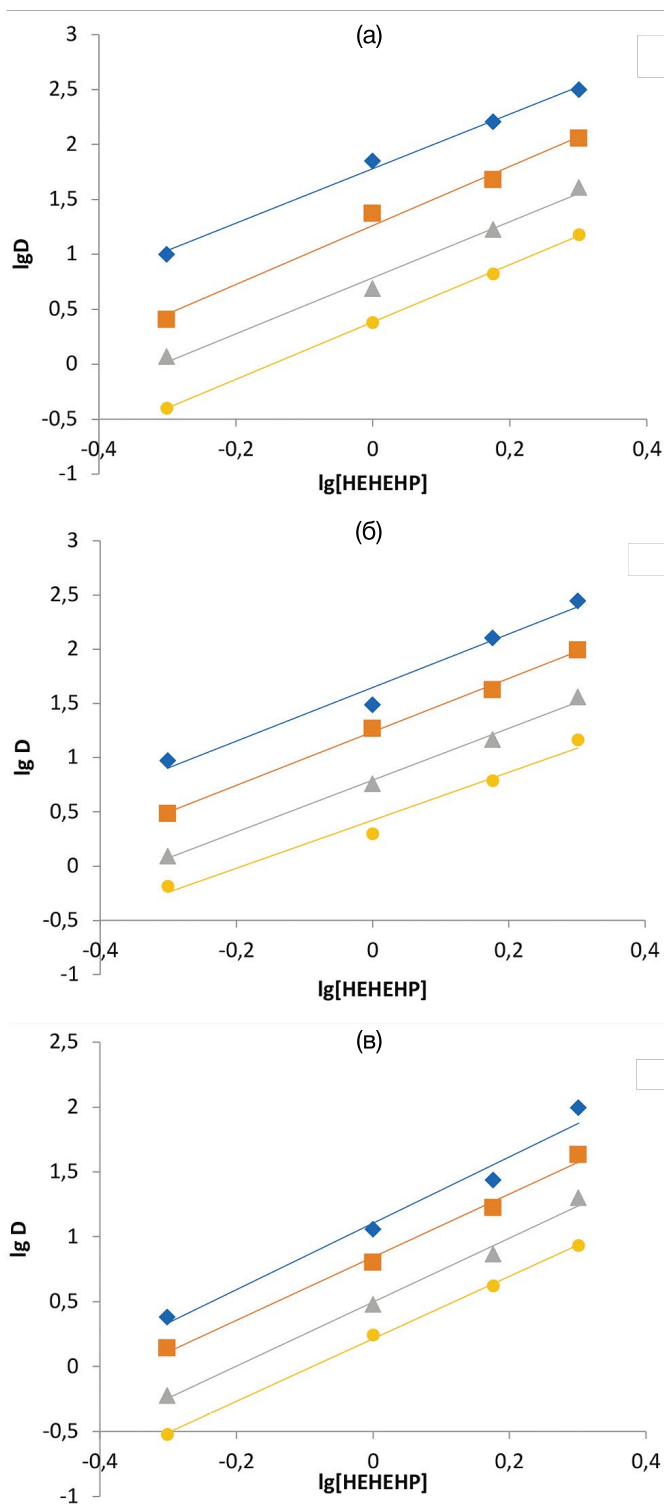


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения иттербия от концентрации раствора HEH[ENP] в гексане при различных концентрациях азотной кислоты (моль/л: \blacklozenge – 0.5, \blacksquare – 1, \blacktriangle – 1.5, \bullet – 2) и металла (г/л: а – 0.1, б – 1, в – 5).

используется выражение (2). Показатели степени в данном выражении показывают число протонов, выделившихся в ходе реакции обмена, и число молекул экстрагента, участвующих в образовании экстрагируемого комплекса. В полученных нами зависимостях коэффициента распределения от концентрации кислоты и экстрагента, как было отмечено выше, тангенсы угла наклона отличаются от общепринятого значения 3. Следовательно, для корректного расчета константы экстракции выражение (2) необходимо преобразовать:

$$k = D \frac{[H^+]_{(g)}^n}{[(HA)_2]_{(o)}^m}, \quad (14)$$

где $n = \text{tg}\alpha$ – тангенс угла наклона зависимости $\lg D = f(\lg[HNO_3])$; $m = \text{tg}\beta$ – тангенс угла наклона зависимости $\lg D = f(\lg[HEH[ENP]])$, полученные экспериментально.

Результаты расчета константы экстракции по уравнению (14) приводятся в табл. 1. Полученные значения константы экстракции незначительно меняются с увеличением концентрации экстрагента и не зависят от кислотности раствора. В то же время увеличение концентрации металла приводит к уменьшению константы экстракции.

Зависимость константы экстракции от концентрации металла можно описать линейной функцией $k = 18.3 - 2C_{Yb}$ с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.95$. Можно предположить, что зависимость константы экстракции от концентрации иттербия будет описываться выражением:

$$k = k_0 - 2C_{Yb}. \quad (15)$$

В таком случае выражение для расчета коэффициента распределения должно принять следующий вид:

$$D = (k_{ex} - 2C_{Yb}) \frac{[(HA)_2]^m}{[H^+]^n}. \quad (16)$$

Как видно из приведенных выше соотношений (1)–(5), описывающих экстракционные равновесия, коэффициент распределения лантанида зависит от концентрации экстрагента, которая в случае экстракции микроколичеств металла практически не меняется. Однако в случае выделения весовых количеств металла следует учитывать уменьшение концентрации свободного экстрагента, образующего соответствующие комплексы с металлом.

На основании уравнения материального баланса концентрацию свободного экстрагента в органической фазе можно определить по формуле (17):

$$[HA]_2 = [HA]_{2_0} - m[Ln^{3+}], \quad (17)$$

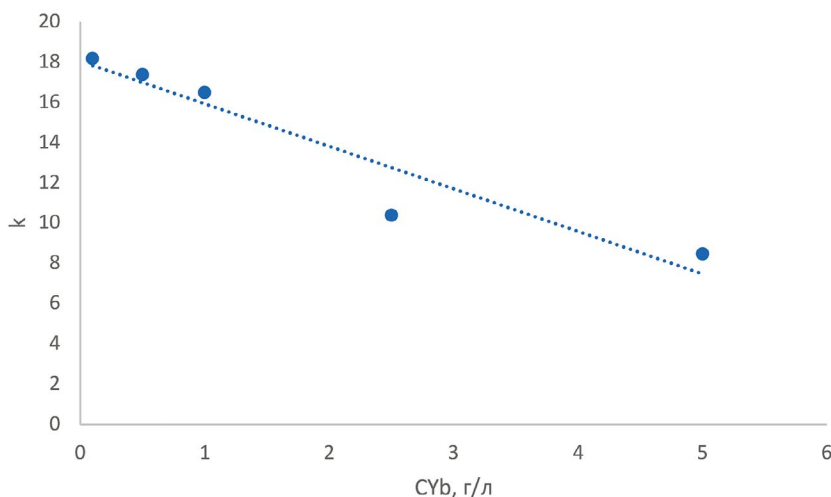


Рис. 5. Зависимость константы экстракции иттербия от концентрации металла.

где $[HA]_{20}$ — начальная концентрация экстрагента; $[Ln^{3+}]_0$ — концентрация лантанида в органической фазе; параметр $m = 2-3$ зависит от состава образующихся комплексов и численно равен $\text{tg}\beta$.

Тогда для катионообменного механизма экстракции выражение (16) можно переписать в виде:

$$D = (k_{\text{ex}} - 2C_{Yb}) \frac{[HA]_{20} - m[Ln^{3+}]_0^m}{[H^+]^n}. \quad (18)$$

На основании выражения (18) нами были вычислены зависимости коэффициента распределения от концентрации металла при различных концентрациях экстрагента и кислотности. Результаты, представленные на рис. 6 и в табл. ДЗ–Д6, демонстрируют хорошую сходимость расчетных и экспериментальных данных при концентрациях экстрагента 1–2 моль/л. Различия в коэффициентах распределения наблюдаются лишь при концентрации экстрагента 0.5 моль/л, что, вероятно, связано со значительным истощением емкости экстрагента.

Следует отметить, что в целях упрощения мы не рассматриваем иные процессы, протекание которых в органической фазе потенциально возможно, в частности образование координационных полимеров (так называемой “третьей фазы”) — нерастворимого осадка солей лантанида. Этот осадок, выделяясь на границе раздела фаз, не только влияет на гидродинамические характеристики экстракционных аппаратов, но также существенно изменяет механизм экстракции лантанидов. Процессы образования координационных полимеров при экстракции лантанидов ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой и экстракционные свойства получаемых

соединений в последние годы достаточно активно исследуются (см., например, [18, 19]). Однако для НЕН[ЕНР] подобная информация в доступной нам литературе отсутствует. Впрочем, удовлетворительная сходимость экспериментальных и расчетных данных позволяет предположить отсутствие или незначительность вклада полимеризации в распределение иттербия в исследованных системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование экстракции иттербия растворами моно(2-этилгексил)ового эфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (НЕН[ЕНР]) в гексане из растворов азотной кислоты показало, что эффективность экстракции существенно зависит от кислотности водного раствора, концентрации экстрагента и концентрации лантанида. Зависимость коэффициента распределения иттербия от равновесной кислотности водной фазы можно описать линейными зависимостями типа $\lg D = a \lg [H^+] + b$. При этом тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой зависит как от концентрации экстрагента, так и от концентрации лантанида, варьируясь в диапазоне от -1.26 до -3.0 . Анализ степени закисления водной фазы после экстракции позволяет предположить, что причиной этого отклонения может служить образование комплексов состава $LnNO_3(HA)_2 \cdot (HA)$ и $Ln(NO_3)_2(HA)_2 \cdot (HA)_3$ даже при экстракции в условиях низкой кислотности. Факт включения нитрат-иона в состав экстрагируемого комплекса был подтвержден анализом органической фазы методом ИК-Фурье спектроскопии.

Коэффициент распределения иттербия зависит от концентрации экстрагента. В случае выделения весовых количеств металла концентрация свободного экстрагента уменьшается, что сказывается на

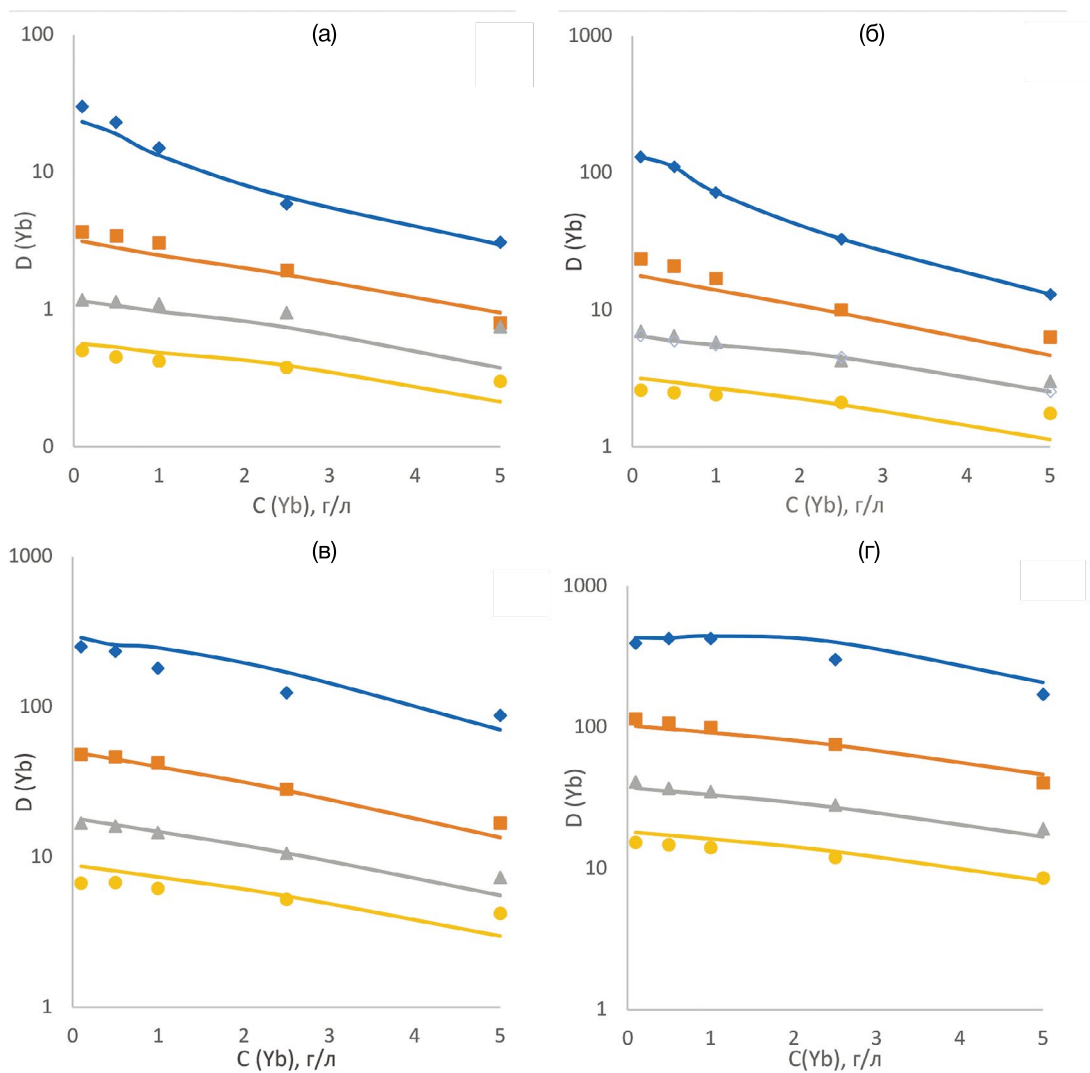


Рис. 6. Зависимость коэффициентов распределения иттербия от его концентрации в водной фазе при экстракции растворами НЕН[ЕНР] различной концентрации в гексане (моль/л: а – 0.5, б – 1, в – 1.5, г – 2) при различных концентрациях азотной кислоты (моль/л: \blacklozenge – 0.5, \blacksquare – 1, \blacktriangle – 1.5, \bullet – 2). Точки – эксперимент, линии – расчет.

распределении металла между фазами. На основании полученных экспериментальных данных предложена модель, описывающая зависимость коэффициента распределения иттербия от его концентрации в водной фазе при различных концентрациях экстрагента и кислотности. Показана удовлетворительная сходимость данных, предсказываемых предложенной моделью, с экспериментальными данными при концентрации НЕН[ЕНР] = 1.0–2.0 моль/л, кислотности 0.5–2.0 моль/л и концентрации лантанида от 0.1 до 5 г/л. Заметные различия расчетных и экспериментально измеренных значений коэффициентов распределения наблюдаются лишь при концентрации экстрагента 0.5 моль/л. Это, вероятно, связано со значительным истощением емкости экстрагента.

Представленные в работе данные были получены в “классическом” варианте экстракции, рассматривающем распределение элемента при однократном контакте несмешивающихся фаз. Значительная зависимость параметров экстракции Yb от кислотности, концентрации экстрагента и концентрации металла в водной фазе позволяет предположить отклонение межфазного распределения иттербия в многоступенчатых экстракционных процессах или в экстракционной хроматографии от распределения, предсказываемого моделями, рассматривающих распределение элементов без учета вышеупомянутых изменений.

Результаты, полученные в настоящей работе, будут использованы для исследования особенностей экстракции микроколичеств лютеция в присутствии макроколичеств иттербия и выявления особенностей их экстракционного разделения. Подобная

информация необходима для анализа и разработки модели экстракционного и/или экстракционно-хроматографического отделения микроколичеств лютеция от макроколичеств иттербия, что актуально при реализации технологии получения ^{177}Lu путем облучения ^{176}Yb , концепция которой была предложена в работе [6].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0033831124060078>.

Методика определения кислотности растворов.

Табл. Д1. Значения коэффициентов a и b аппроксимирующих уравнений зависимости коэффициента распределения иттербия от концентрации азотной кислоты при различных концентрациях металла и экстрагента.

Табл. Д2. Значения коэффициентов a и b аппроксимирующих уравнений зависимости коэффициента распределения иттербия от концентрации экстрагента при различных концентрациях металла и азотной кислоты.

Табл. Д3. Расчетные и экспериментальные значения коэффициентов распределения при экстракции 0.5 М раствором НЕН[ЕНР] в гексане.

Табл. Д4. Расчетные и экспериментальные значения коэффициентов распределения при экстракции 1 М раствором НЕН[ЕНР] в гексане.

Табл. Д5. Расчетные и экспериментальные значения коэффициентов распределения при экстракции 1.5 М раствором НЕН[ЕНР] в гексане.

Табл. Д6. Расчетные и экспериментальные значения коэффициентов распределения при экстракции 2 М раствором НЕН[ЕНР] в гексане.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dash A., Chakravarty R., Knapp F.F., Pillai A.M.R. // Curr. Radiopharm. 2015. Vol. 8. N. 2. P. 107. <https://doi.org/10.2174/1874471008666150312161942>
2. Tarasov V., Andreev O., Romanov E., Kuznetsov R., Kupriyanov V., Tselishchev I. // Curr. Radiopharm. 2015. Vol. 8. N. 2. P. 95. <https://doi.org/10.2174/1874471008666150312160855>
3. Qi D. Hydrometallurgy of Rare Earths: Extraction and Separation. Elsevier Science, 2018. 804 p. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-813920-2.00002-7>
4. Dash A., Pillai M.R.A., Knapp F.F. // Nucl. Med. Mol. Imaging. 2015. Vol. 49. N. 2. P. 85. <https://doi.org/10.1007/s13139-014-0315-z>
5. Kuznetsov R.A., Bobrovskaya K.S., Svetukhin V.V., Fomin A.N., Zhukov A.V. // Radiochemistry. 2019. Vol. 61. N. 4. P. 381–395. <https://doi.org/10.1134/S1066362219040015>
6. Horwitz E.P., McAlister D.R., Bond A.H., Barrans R.E., Williamson J.M. // Appl. Radiat. Isot. 2005. Vol. 63. P. 23. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2005.02.005>
7. Амбул Е.В., Голецкий Н.Д., Медведева А.И., Наумов А.А., Пузиков Е.А., Афонин М.А., Шишкин Д.Н. // Радиохимия. 2022. Т. 64. № 3. С. 233. <https://doi.org/10.31857/S0033831122030054>
8. Амбул Е.В., Голецкий Н.Д., Наумов А.А., Пузиков Е.А., Мамчик М.В., Бизин А.В., Медведева А.И. // Радиохимия. 2023. Т. 65. № 3. С. 226. DOI: 10.31857/S0033831123030036
9. Zhengshui Hu, Ying Pan, Xun Fu, Ying Pan // Solvent Extr. Ion Exch. 1995. Vol. 13. N. 5. P. 965. <https://doi.org/10.1080/07366299508918312>
10. Zhu Z., Bian Z., Long Z. // Anal. Meth. 2010. Vol. 2. P. 82. <https://doi.org/10.1039/b9ay00187e>
11. Quinn J.E., Soldenhoff K.H., Stevens G.W., Lengkeek N.A. // Hydrometallurgy. 2015. Vol. 157. P. 298. <http://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.09.005>
12. Lumetta G.J., Sinkov S.I., Krause J.A., Sweet L.E. // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. N. 4. P. 1633. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02524>
13. Grimes T.S., Tian G., Rao L., Nash K.L. // Inorg. Chem. 2012. Vol. 51. P. 6299. <https://doi.org/10.1021/Ic300503P>
14. Shu Q., Khayambashi A., Wang X., Wei Y. // Adsorp. Sci. Technol. 2018. Vol. 36. P. 1049. <https://doi.org/10.1177/0263617417748112>
15. Su W., Chen Ji, Jing Yu, Liu Ch., Deng Yu, Yang M. // J. Rare Earths. 2018. Vol. 36. N. 5. P. 505. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2017.10.008>
16. Lécroivain T., Kimberlin A., Dodd D.E., Miller S., Hobbs I., Campbell E., et al. // Solvent Extr. Ion Exch. 2019. Vol. 37. N. 3. P. 284–296. <https://doi.org/10.1080/07366299.2019.1639371>
17. Kolarik Z. // Solvent Extr. Ion Exch. 2010. Vol. 28. N. 6. P. 707. <https://doi.org/10.1080/07366299.2010.515172>
18. Tasaki Y., Abe Y., Ooi K., Narita H., Tanaka M., Wakisaka A. // Sep. Purif. Technol. 2016. Vol. 157. P. 162. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.11.038>
19. Ooi K., Tasaki-Handa Y., Abe Y., Wakisaka A. // Dalton Trans. 2014. Vol. 43. P. 4807. <https://doi.org/10.1039/c3dt53407c>

Extraction of Ytterbium from Nitric Acid with Hexane Solutions of 2-Ethylhexylphosphonic Acid Mono-2-ethylhexyl Ester

K. S. Bobrovskaya^a, and R. A. Kuznetsov^{*, a}

^a*Kapitsa Research Institute of Technology, Ulyanovsk State University,
ul. L'va Tolstogo 42g, 432017 Ulyanovsk, Russia*

^{*}*e-mail: rostislavkuznetsov@yandex.ru*

Received April 3, 2024; revised September 7, 2024; accepted September 10, 2024

The extraction of ytterbium with solutions of mono(2-ethylhexyl) ether of 2-ethylhexylphosphonic acid (HEH[EHP]) in hexane from nitric acid solutions at an HEH[EHP] concentration of 0.5–2.0 mol/L, acidity of 0.1–2.0 mol/L, and lanthanide concentration from 0.1 to 5 g/L was studied. It is shown that the dependences of the ytterbium distribution coefficients on the acidity of the solution are described by expressions such as $\log D = a \log[H^+] + b$, with the value of the coefficient a depending on the extractant and lanthanide concentrations and varying in the range from -1.26 to -3.0 . The probable cause is extraction by both cation-exchange and solvation mechanisms. A model describing the dependence of the ytterbium distribution coefficient on its concentration in the aqueous phase at various extractant concentrations and acidities is proposed. The model reasonably agrees with the experimental data.

Keywords: extraction, mono(2-ethylhexyl) ether of 2-ethylhexylphosphonic acid, ytterbium, distribution, nitric acid solutions

УДК 621.039.736

ОТВЕРЖДЕНИЕ РЕЭКСТРАКТА ЦЕЗИЯ-137 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОРИСТОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА «ГУБКА»

© 2024 А. С. Алой^{а, *}, А. Н. Визный^а, Т. И. Кольцова^а, Д. Н. Шишкин^а

АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»,

2-й Муринский пр., д. 28, 194021, Санкт-Петербург, Российская Федерация

*e-mail: aloy@khlopin.ru

Поступила в редакцию 10.09.2024 г., после доработки 02.11.2024 г., принята к публикации 05.11.2024 г.

В Радиевом институте им. В.Г. Хлопина (РИ) при разработке технологии экстракционного фракционирования жидких высокоактивных отходов (ВАО) накопился и временно хранился азотнокислый реэкстракт изотопов цезия, содержащий до 6.0×10^{11} Бк/дм³ (16.3 Ки/дм³) ¹³⁷Cs. Для отверждения этого раствора был разработан и реализован периодический процесс с использованием пористого неорганического материала (ПНМ) «Губка». В ходе проведения работ было отверждено ~18 дм³ жидких ВАО использованием 12 блоков «Губки», при этом объем ВАО сократился примерно в 50 раз. Блоки были помещены в специальные контейнеры, которые после герметизации сваркой, были отправлены на площадку филиала ФГУП РосРАО, г. Сосновый Бор.

Ключевые слова: реэкстракт цезия-137, «губка», отверждение, экспериментальная установка

DOI: 10.31857/S0033831124060087

ВВЕДЕНИЕ

Во многих странах проводятся физико-химические, биологические, медицинские и другие исследования с применением радиоактивных изотопов. В ходе этих исследований образуются жидкие ВАО. Хотя их объем небольшой, длительное хранение в местах образования не отвечает условиям безопасности, а перевозка в специализированные центры в жидком виде запрещена нормативными документами.

Кондиционирование ВАО в местах образования позволяет существенно снизить риски при хранении, уменьшить их объем и расходы на транспортировку в специализированные пункты хранения.

Поскольку объемы жидких ВАО относительно небольшие, решение этой задачи может быть реализовано, например, с использованием пористых неорганических материалов (ПНМ), таких как силикагель [1], пористое стекло [2], пенокорунд [3] и разработанный в ИХХТ СО РАН (г. Красноярск) материал «Губка», представляющий собой блоки из ценосфер (микросфер), выделенных из золы уноса ТЭЦ [4]. Технология отверждения ВАО с использованием ПНМ включает пропитку материала раствором и кальцинацию компонентов ВАО в его порах. Высокая степень пропитки в случае первых трех ПНМ достигается только при температурах кипения исходного раствора, тогда как поглощение раствора в порах «Губки» происходит эффективно при комнатной температуре.

На основании результатов предыдущих исследований [5, 6] для отверждения жидких ВАО в виде реэкстракта ¹³⁷Cs было решено использовать ПНМ нового поколения в виде блоков «Губки».

С учетом большой радиационной составляющей накопленных ВАО для проведения операций по их кондиционированию была разработана и изготовлена малогабаритная дистанционно-обслуживаемая установка «ПОРА», размещенная в горячей камере ГК-05 на площадке Научно-экспериментального комплекса Радиевого института (НЭК РИ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По результатам химического и радиохимического анализов реэкстракт ¹³⁷Cs, хранившийся в РИ, кроме ¹³⁷Cs (6.0×10^{11} Бк/дм³, или 16.3 Ки/дм³) и HNO₃ (до 190 г/дм³) содержал также NH₄NO₃ с концентрацией до 100 г/дм³. Нитрат аммония образовался в результате радиолитического разложения гидразина и ацетамида, которые использовались при фракционировании с применением хлорированного дикарболлида кобальта [7, 8]. Большие концентрации азотной кислоты и нитрата аммония при использовании сорбционных процессов для селективного удаления ¹³⁷Cs приводили бы к образованию больших объемов вторичных ЖРО и накоплению сорбентов с низкой радиационной устойчивостью. В связи с этим было решено применить способ многократной пропитки ультрапористой структуры «Губки» в сочетании с операциями сушки и прокалки.

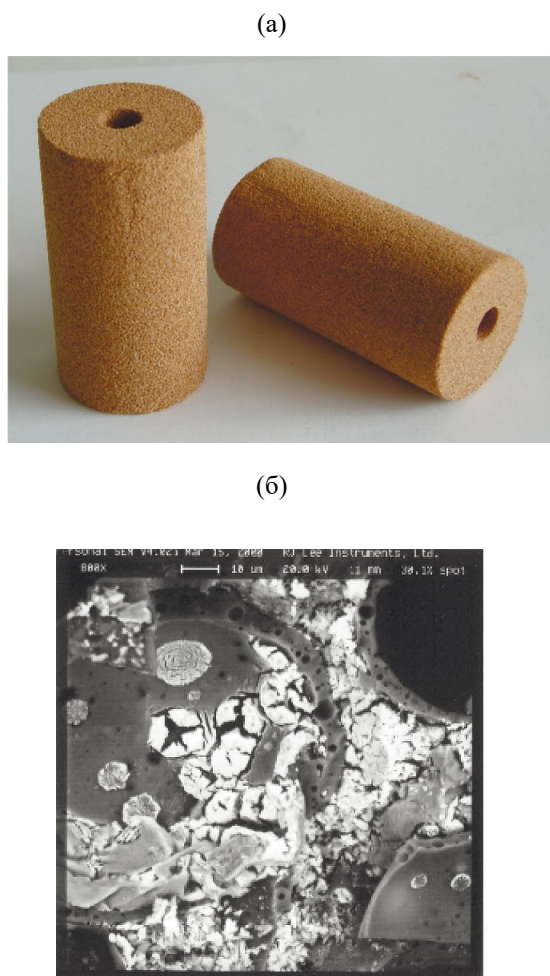


Рис. 1. Внешний вид блоков «Губка» (а) и распределение соли во внутреннем поровом пространстве «Губки» (б).

Внешний вид блоков «Губка» и распределение соли в их пористой структуре показаны на рис. 1.

Геометрические размеры блоков выбирали исходя из габаритов пеналов в транспортном контейнере для вывоза ВАО; блоки представляли собой цилиндры высотой 53 и диаметром 28 мм.

Основные характеристики «Губки» приведены в табл. 1 и 2 [9].

На рис. 2 приведена схема отверждения реэкстракта ^{137}Cs с использованием блоков «Губка».

Согласно схеме (рис. 2), процесс отверждения включал в себя целый ряд циклических операций: насыщение блока методом его погружения в раствор; извлечение из раствора и сушка ($T = 210^\circ\text{C}$); прокаливание высушенного блока при $T = 500^\circ\text{C}$. В ходе отработки процесса с использованием раствора имитационного состава было показано, что его можно проводить в две стадии, так как температурно-временной режим ($T = 500^\circ\text{C}$, $\tau \geq 15$ мин)

Таблица 1. Усредненный состав материала «Губки»

Компонент	Содержание, мас. %
SiO_2	67
Al_2O_3	22
Fe_2O_3	4
MgO	2
CaO	2.5
$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$	2
TiO_2	0.5

Таблица 2. Основные характеристики блоков «Губки»

Параметр	Значение
Кажущаяся плотность, г/см ³	0.40
Открытая пористость, об. %	51
Водопоглощение, мас. %	127.5
Температура размягчения, °C	≥ 1100
Удельная поверхность, м ² /г	180
Фазовый состав, мас. %	Аморфная фаза ~95; α -кварц ~5
Потеря массы при кипячении в 12 М HNO_3 в течение 24 ч	< 1

позволяет совместить три процесса: сушку, термическое разложение NH_4NO_3 ($T_{\text{разл. NH}_4\text{NO}_3} = 210^\circ\text{C}$) и оплавление CsNO_3 ($T_{\text{плав. CsNO}_3} = 414^\circ\text{C}$), которое необходимо для уменьшения растворимости CsNO_3 , при многократно повторяемых циклах насыщения. Затем блоки с отвержденным реэкстрактом ^{137}Cs помещали в контейнеры для их перевозки в специализированный пункт «РосРАО».

Общий вид установки с обозначением ее основных узлов для проведения экспериментов с модельным раствором реэкстракта цезия показан на рис. 3.

Установка состоит из нестандартной печи резистивного нагрева (1), имеющей поворотное дно (3).

В установке использована горизонтальная фиксация двух цилиндрических блоков (2), которая оказалась наиболее эффективной для дистанционного обслуживания манипуляторами. Также предусмотрено вертикальное перемещение блоков с фиксацией их в трех положениях:

- нижнее положение — для насыщения блоков погружением в емкость (4) с реэкстрактом Cs;

- среднее положение — для перемещения блоков, насыщенных CsNO_3 , в пенал (5) из нержавеющей стали и замены их на новые, расположенные на

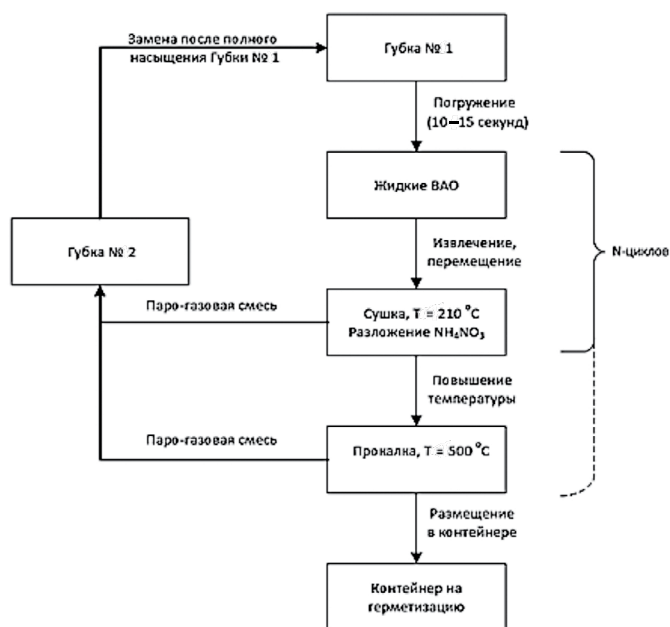


Рис. 2. Схема отверждения реэкстракта ^{137}Cs с использованием блоков «Губка».



Рис. 3. Установка «ПОРА» для отработки процесса с раствором модельного реэкстракта цезия. 1 – электрическая печь; 2 – два блока ПНМ; 3 – поворотное дно печи с двумя блоками ПНМ; 4 – емкость с реэкстрактом Cs; 5 – пенал для двух блоков ПНМ, насыщенных CsNO_3 ; 6 – система газоочистки (набор из трех барботеров-конденсаторов).

поворотном дне (3) нестандартной электрической печи (1);

- верхнее положение – для проведения в жаровом пространстве печи сушки реэкстракта Cs, термического разложения NH_4NO_3 и оплавления CsNO_3 ;

- локальная система газоочистки (ГО) (6) включала в себя три барботера-конденсатора объемом по 0.3 дм^3 .

При помощи манипуляторов каждые два блока «Губки» после окончательной прокалки загружали в один пенал объемом $\sim 100 \text{ см}^3$. На их место помещали два новых блока из гнезд поворотного дна печи (3).

Все операции по отверждению реэкстракта ^{137}Cs проводили в горячей камере ГК-5 НЭК, г. Гатчина, где была размещена установка.

γ -Активность ^{137}Cs в растворах определяли на гамма-спектрометре Canberra с HPGe детектором GC 1018, а концентрацию NH_4^+ – по стандартной методике [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные результаты 6 кампаний по отверждению реэкстракта ^{137}Cs на установке ГК-05 с

Таблица 3. Результаты операций по отверждению реэкстракта ^{137}Cs

Кампания	Объем отвержденного реэкстракта ^{137}Cs , дм^3	Загрузка контейнера по ^{137}Cs		Удельная загрузка по ^{137}Cs	
		Бк (Ки)	г	Бк/г (Ки/г)	мг/г
1	2.6	1.57×10^{12} (42.5)	1.53	6.55×10^{10} (1.77)	64
2	2.7	1.68×10^{12} (45.3)	1.63	7.03×10^{10} (1.9)	69
3	2.9	1.78×10^{12} (48.0)	1.73	7.4×10^{10} (2.0)	72
4	2.8	1.71×10^{12} (46.3)	1.67	7.14×10^{10} (1.93)	69
5	3.4	2.03×10^{12} (54.8)	1.97	8.44×10^{10} (2.28)	82
6	3.6	2.14×10^{12} (58.0)	2.09	8.95×10^{10} (2.42)	87

Таблица 4. Распределение ^{137}Cs в системе газоочистки при проведении кампаний по отверждению

Кампания	Активность ¹³⁷ Cs						Аэрозольный унос ¹³⁷ Cs, отн. %
	БК-1		БК-2		БК-3		
	Бк (× 10 ⁻¹⁰)	Ки	Бк (× 10 ⁻⁹)	Ки	Бк (× 10 ⁻⁹)	Ки	
1	7.03	0.19	1.33	0.0036	0.70	0.0019	0.46
2	7.77	0.21	1.63	0.0044	0.67	0.0018	0.48
3	7.77	0.21	1.44	0.0039	0.59	0.0016	0.45
4	7.4	0.2	1.41	0.0038	0.74	0.0020	0.44
5	8.88	0.24	1.48	0.0040	1.15	0.0031	0.45
6	8.88	0.24	1.33	0.0036	1.11	0.0030	0.43

использованием двух блоков «Губки» в каждой представлены в табл. 3. Для перехода от активности к весовой форме использовали значения суммарной весомости 1 Ки ^{137}Cs [11], которая с учетом выдержки продуктов до их отверждения составляла величину, примерно равную 36 мг/Ки.

В процессе сушки и прокалки блоков «Губки» при разложении нитрата аммония вместе с парогазовой смесью происходил аэрозольный унос ^{137}Cs , который вместе с продуктами разложения улавливался в барботерах-конденсаторах (БК). Результаты анализов жидких проб из всех трех аппаратов на содержание цезия-137 приведены в табл. 4.

По данным табл. 4, аэрозольный унос ^{137}Cs не превышал 0.5 отн. % от его количества, причем основная часть его содержалась в барботере-конденсаторе БК-1. Удельная активность вторичных ЖРО, представляющих собой объединенный раствор из всех БК общим объемом почти 20 дм³, не превышала 0.1 Ки/дм³, при этом содержание иона аммония было на уровне 1.7 г/дм³. Низкое содержание последнего объясняется, вероятно, тем, что на развинутой поверхности в порах «Губки» процесс термического разложения нитрата аммония сопровождается образованием в основном закиси азота и воды и только небольшая часть соли возгоняется в виде паров [10].

Такие показатели вторичных ЖРО в виде САО позволили после упаривания примерно в 5 раз кондиционировать их путем цементирования с получением цементного компаунда объемом 4.7 дм³.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате эксплуатации установки «ПОРА» было отверждено 18 дм³ реэкстракта ^{137}Cs в виде ВАО с использованием 12 блоков «Губки»:

- 5.3 дм³ реэкстракта ^{137}Cs с использованием 4 блоков (кампания 1 и 2);

- 5.7 дм³ с использованием 4 блоков (кампания 3 и 4);

- 7 дм³ с использованием 4 блоков (кампания 5 и 6).

Коэффициенты сокращения общего объема ВАО после его отверждения составили для кампаний 1 и 2 ~40, для кампаний 3 и 4 ~44 и для кампаний 5 и 6 ~53.

Шесть контейнеров (единичным объемом по 100 см³), в каждом из которых находилось по два блока «Губки», с общей активностью 10.91×10^{12} Бк (295 Ки) в виде твердых ВАО вместе с цементным блоком объемом 4.7 дм³ категории САО были переданы по актам в хранилище РАО на площадке НЭК РИ для последующей отправки в специализированный пункт на площадку РосРАО (г. Сосновый Бор).

По результатам работы с использованием ПНМ в условиях горячей камеры было принято решение по использованию данной технологии для обращения с другими типами ЖРО на площадке НЭК РИ, образующихся в ходе НООКР по переработке реального ОЯТ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТАТЬЕ

Дополнительные материалы размещены в электронном виде по DOI статьи: <https://doi.org/10.31857/S0033831124060087>

В дополнительных материалах представлена фотография установки «ПОРА» в горячей камере ГК-05.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nardova A.K., Tumanova O.S. // Proc. Int. Topic Meeting on Nuclear and Hazardous Waste Management. Seattle, 18–23.08.1996. Am. Nucl. Soc. 1996. Vol. 2. P. 2154–2160.
2. Simmons J.H., Macedo P.B., Barkatt A., Litovitz T.A. // Nature. 1979. Vol. 278. P. 729–731.
3. Захаров М.А., Потемкина Т.И., Козарь А.А. // Неорг. материалы. 1993. Т. 29. № 3. С. 379–380.
4. Анишиц Н.Н., Верещагина Т.А., Баюков О.А., Саланов А.Н., Анишиц А.Г. // Физика и химия стекла. 2005. Т. 31. № 3. С. 410–422.
5. Knecht D.A., Tranter T.J., Aloy A.S., Anshits A.G., Tretyakov A.A., Macheret J. // WM'01: Proc. Waste Management Symp. 2001. P. 79–83.
6. Aloy A.S., Sapozhnikova N.V., Kol'tsova T.I., Strelnikov A.V. // Proc. 10th Int. Conf. on Environmental Remediation and Radioactive Waste Management (ICEM'05). Glasgow, 4–8.09.2005. Am. Soc. of Mechanical Engineers. 2005. P. 1252–1255.
7. TRS 377: Minimization of Radioactive Waste from Nuclear Power Plants and Back End of the Nuclear Fuel Cycle. Vienna: IAEA, 1995. P. 59–61.
8. Есимантовский В.М., Визный А.Н., Галкин Б.Я., Родионов С.А., Шишкин Д.Н. // Четвертая Рос. конф. по радиохимии. Озерск, 20–25.10.2003. ПО «Маяк», 2003. С. 99–100.
9. Aloy A.S., Anshits A.G., Tretyakov A.A., Knecht D.A., Tranter T.J., Macheret Y. // Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXIII. Boston, 29.11–02.12.1999. Vol. 608. P. 637–642.
10. Feick G., Hainer R.M. // J. Am. Chem. Soc. 1954. Vol. 76. P. 5860–5863.
11. Алой А.С., Баранов С.В., Логунов М.В., Слюнчев О.М., Харлова А.Г., Царицына Л.Г. Источники гамма-излучения с цезием-137 (свойства, производство, применение). Озерск: ПО «Маяк», 2013. 232 с.

Solidification of the Strip Solution Containing Cesium-137 Using Gubka Porous Inorganic Material

A. S. Aloy^{a,*}, A. N. Vizniy^a, T. I. Koltsova^a, and D. N. Shishkin^a

^aKhlopin Radium Institute, 2-i Murinskii pr. 28, 194021 St. Petersburg, Russia

*e-mail: aloy@khlopin.ru

Received September 10, 2024; revised November 2, 2024; accepted November 5, 2024

In the Khlopin Radium Institute, during development of extractive partitioning of the liquid high level radioactive waste (HLW), a strip solution containing up to 6.0×10^{11} Bq/dm³ (16.3 Ci/dm³) of ¹³⁷Cs in the form of a nitric acid solution was collected and temporary stored. To solidify this solution, a batch process using «Gubka» porous inorganic material (PIM) was developed and performed. Since that time, about 18 dm³ of HLW was solidified into 12 sets of «Gubka», reducing the liquid HLW volume by a factor of about 50. «Gubka» sets were placed into special containers, which were sent to the site of the RosRAO Branch in Sosnovy Bor after sealing by welding.

Keywords: cesium-137 strip solution, «Gubka», solidification, lab-scale installation

УДК 54.057+544.582.3

ПРИГОТОВЛЕНИЕ СУСПЕНЗИИ НАНОАЛМАЗОВ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ИЗОТОПАМИ СКАНДИЯ ДЛЯ *IN VIVO* ИССЛЕДОВАНИЙ

© 2024 А. Г. Казаков^{а,*}, Д. В. Павлова^{а,б}, И. А. Ушаков^с, Е. А. Нестеров^с, В. С. Скуридин^с,
Е. А. Одинцова^д, С. Е. Винокуров^а, Б. Ф. Мясоєдов^{а,е}

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, д. 19, 119991, Москва, Российская Федерация

^бРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская пл., д. 9, 125047, Москва, Российская Федерация

^сНациональный исследовательский Томский политехнический университет,
пр. Ленина, д. 30, 634050, Томск, Российская Федерация

^дООО “Компания Бентонит”, Тверская ул., д. 12, стр. 1, 125009, Москва, Российская Федерация

^еМежведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии РАН,
ул. Профсоюзная, д. 64, стр. 6, 117997, Москва, Российская Федерация

*e-mail: adeptak92@mail.ru

Поступила в редакцию 22.11.2024 г., после доработки 27.11.2024 г., принята к публикации 27.11.2024 г.

Определены условия приготовления суспензии наноалмазов (НА) детонационного синтеза с иммобилизованным скандием в растворах, отвечающих требованиям к растворам для внутривенного введения радиофармацевтических лекарственных препаратов (РФЛП) на основе изотопов ^{44}Sc и ^{47}Sc медицинского назначения. Продемонстрирована возможность количественного связывания скандия образцами НА в изотонических растворах, имеющих необходимый pH и содержащих минимальное количество НА. Определены параметры изотерм адсорбции Фрейндлиха, Ленгмюра и ΔG адсорбции в оптимальных условиях для наиболее перспективного образца НА. Найденные условия получения НА с иммобилизованными изотопами скандия позволят в дальнейшем проводить исследования *in vivo*.

Ключевые слова: изотопы скандия, наноалмазы, изотермы адсорбции, ^{44}Sc , ^{47}Sc , ядерная медицина

DOI: 10.31857/S0033831124060097

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в ядерной медицине все больше исследуются наноразмерные носители лекарственных препаратов или радионуклидов для терапии опухолей [1, 2], в том числе препараты, предназначенные для введения непосредственно в опухоль (интратуморально) [3]. Нами ранее показана принципиальная возможность сорбции радионуклидов медицинского назначения наноалмазами (НА) [4–6]. Так, проведенные исследования с изотопами скандия продемонстрировали возможность связывания достаточно больших количеств изотопов ^{44}Sc ($T_{1/2} = 4.0$ ч) и ^{47}Sc ($T_{1/2} = 3.3$ сут) медицинского назначения, а также устойчивость полученных конъюгатов в модельных биологических средах [6]. Дальнейшее развитие исследований предполагает проведение экспериментов, направленных на оценку биосорбции НА с иммобилизованными ^{44}Sc или ^{47}Sc , определение устойчивости в организме *in vivo* и возможности терапии опухолей с применением НА

с изотопом ^{47}Sc . Для этого необходимо разработать метод получения НА с иммобилизованными изотопами скандия в растворах для введения в организм, к которым применяются требования к высокой радионуклидной чистоте, удельной активности и степени мечености, а также к отсутствию примесей и образования осадков в ходе всех операций до введения, стерильности, pH, изотоничности, размеру агрегатов НА [7]. В то время как многие из этих параметров определяются способом производства изотопов скандия и чистотой используемых материалов и реагентов, соответствие другим параметрам обеспечивается условиями иммобилизации изотопов скандия на образцах НА.

Цель настоящей работы состояла в нахождении условий получения раствора, содержащего изотопы скандия, иммобилизованные на НА, отвечающего требованиям к степени мечености, pH, изотоничности, что также включало определение параметров изотерм адсорбции скандия НА для достижения сорбции максимального количества скандия

на минимальном количестве НА для минимизации токсической нагрузки на организм, создаваемой самими НА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные образцы НА и исследование сорбции ^{46}Sc этими образцами

Исследования проводили с изотопом ^{46}Sc ($T_{1/2} = 83.8$ сут), который получали при облучении нейтронами оксида природного скандия массой 4.3 мг (99.99%, ООО «Ланхит», Москва, Россия) в реакторе ИРТ-Т Томского политехнического университета в открытой кварцевой ампуле. После распада всех образующихся при облучении короткоживущих изотопов в течении 5 сут содержимое ампулы растворяли в 1 мл 6 М HCl, кислоту затем выпаривали досуха, образовавшийся осадок растворяли в 0.04 М HCl и раствор фильтровали. Удельная активность Sc, содержащего ^{46}Sc , на момент проведения экспериментов составляла около 2.7 МБк/мг.

В работе использовали коммерческие образцы НА марок UDA-TAN и DND-STP (СКТБ «Технолог», Санкт-Петербург, Россия) и марки RUDDM (ООО «Реал-Дзержинск», Дзержинск, Россия); далее образцы обозначены как TAN, STP и RUDDM соответственно. Кроме того, нами проведено окисление TAN и STP в смеси концентрированных HNO_3 и H_2SO_4 (образцы обозначены как ок-TAN и ок-STP) по известной методике. Все перечисленные образцы охарактеризованы в наших ранних работах [4–6], а также в работах других авторов [8–10]. Основным отличием образцов является различное количество функциональных групп на поверхности по данным ИК-спектроскопии, однако провести точное отношение пиков к конкретным группам невозможно ввиду наложения многих пиков. Также поверхность окисленных образцов содержит меньшее количество примесей в сравнении с исходными образцами, и все образцы образуют агрегаты разного размера, что также ранее нами детально исследовано в работах [4–6].

Исследование кинетики сорбции ^{46}Sc образцами НА проводили при 25°C из растворов HCl с pH от 2.0 до 5.0. Для экспериментов к навеске сухих НА добавляли бидистиллированную воду и перемешивали ультразвуковым диспергатором МФ93.Т («Мэлфиз-ультразвук», Москва, Россия) в течение 0.5 мин, сразу после чего полученную суспензию использовали для изучения сорбции скандия. Аликвоту суспензии добавляли к раствору заданной среды, после чего вносили аликвоту раствора, содержащего ^{46}Sc . Объем раствора при сорбции составлял 1 мл, масса скандия в экспериментах — 440 нг (9.8×10^{-6} М), содержание НА — 100 мкг/мл. После контакта при постоянном перемешивании при 1400 об/мин (термошейкер TS-100, Biosan, Латвия) фазы разделяли

центрифугированием при 12 400g (центрифуга Microspin 12, Biosan, Латвия), отбирали аликвоту надосадочной жидкости, регистрировали ее гамма-спектр с использованием спектрометра с детектором из высокочистого германия GC2018 (Canberra Ind., США).

Для получения данных для построения изотерм адсорбции проводили сорбцию в течение 24 ч, при этом содержание НА в опытах составляло от 30 до 600 мкг, а исходное содержание Sc — 5 мкг (1.1×10^{-4} М), что обеспечивалось предварительным добавлением к раствору, содержащему ^{46}Sc , раствора стабильного скандия с известной концентрацией. Суспензию НА для этих экспериментов готовили в 0.9%-ном NaCl, остальные операции проводили, как описано выше.

Изотермы адсорбции и определение ΔG адсорбции

Для построения изотерм адсорбции определяли параметры Q_e (мг/г) и C_e (мг/л), где Q_e — отношение массы скандия, сорбированной на единице массы НА, а C_e — отношение массы скандия, оставшегося в растворе, к объему раствора при достижении сорбционного равновесия. После определения данных параметров из экспериментальных данных вычисляли параметры изотерм адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра, а также находили изменение свободной энергии Гиббса (ΔG) для процесса сорбции.

Изотерма Фрейндлиха описывается уравнением (1), где K_F — константа Фрейндлиха, n_F — параметр, характеризующий интенсивность адсорбции. Для нахождения данных параметров обе части уравнения логарифмировали (уравнение (2)), строили зависимость $\ln Q_e$ от $\ln C_e$, аппроксимировали прямой, находили из уравнения прямой значения $\ln K_F$ и $1/n_F$:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n_F}, \quad (1)$$

$$\ln Q_e = \frac{1}{n_F} \ln C_e + \ln K_F. \quad (2)$$

Изотерма Ленгмюра описывается уравнением (3), где K_L — константа Ленгмюра (л/г), Q_{\max} — максимальное значение адсорбции (мг/г). Для нахождения данных параметров уравнение представляли в виде уравнения (4), строили зависимость C_e/Q_e от C_e , аппроксимировали прямой, находили из уравнения прямой $1/Q_{\max}$ и $1/(K_L Q_{\max})$:

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e}, \quad (3)$$

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} C_e + \frac{1}{K_L Q_{\max}}. \quad (4)$$

Для нахождения ΔG адсорбции (Дж/моль) использовали уравнение (5), где R — универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/(моль \times К)),

T — температура (К), K — константа равновесия процесса адсорбции:

$$\Delta G = -RT \ln K \quad (5)$$

Поскольку по определению $K = Q_e/C_e$ при $Q_e \rightarrow 0$, строили зависимость $\ln(Q_e/C_e)$ от Q_e , аппроксимировали прямой, вычисляли Q_e/C_e при $Q_e = 0$ и ΔG .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика сорбции скандия образцами НА при различных значениях pH

Ранее нами [6] при исследовании сорбции ^{46}Sc образцами TAN, STP и ок-STP найдены условия количественной сорбции 20 нг скандия на 100 мкг НА, что ниже определенной сорбционной емкости. Известно, что для введения в организм РФП, содержащего наноразмерный носитель, необходимо сорбировать радионуклид на минимальном количестве носителя, чтобы не создавать дополнительную токсическую нагрузку на организм. В настоящей работе для этого было увеличено количество скандия в сравнении с проведенными ранее экспериментами, а также исследовано большее количество образцов НА. Короткоживущие радионуклиды для синтеза РФП выделяют из облученных мишеней, как правило, в растворах 0.01–0.1 М HCl, так как хлорид-ион биосовместим, а также для предотвращения гидролиза катионов радионуклида до синтеза [11]. В то же время после синтеза необходимо получить РФП в растворе, пригодном для введения в организм, изотоническом и имеющем определенный pH, который варьируется для различных РФП от 3.5 до 10.0 [12]. По этим причинам в данной работе исследовали кинетику сорбции ^{46}Sc НА в солянокислых растворах с pH от 2 до 5, предполагая при необходимости дальнейшую нейтрализацию полученного раствора, содержащего сорбированные на НА изотопы скандия, перед введением.

На рис. 1а–г представлена зависимость степени сорбции ^{46}Sc изученными образцами НА от времени при pH от 2 до 5. Установлено, что при pH 2 (рис. 1а) сорбция в течение 2 ч отсутствует на всех исследованных образцах, при этом за 24 ч контакта степень сорбции скандия для образца RUDDM составила 45%, тогда как для остальных образцов не превышала 10%. Изменение степени сорбции при увеличении времени контакта может быть связано как с долгим установлением равновесия при данном pH, так и с тем, что за 24 ч в суспензии вследствие контакта с оставшимся в пробирке воздухом pH мог увеличиться.

Из рис. 1б–г видно, что при pH от 3 до 5 сорбционное равновесие достигается в первые минуты контакта сорбента с раствором, что ранее наблюдалось нами при исследовании сорбции НА других радионуклидов [4–6]. При pH 3 (рис. 1б) равновесные

значения степени сорбции скандия образцом RUDDM составляют около 90%, в то время как для остальных образцов они не превышает 25%. При pH 4 (рис. 1в) RUDDM сорбирует скандий практически количественно (>95%), в то время как TAN и ок-TAN сорбируют только 10 и 30% соответственно, а STP и ок-STP — 35–40%. При pH 5 степень сорбции образцом RUDDM снижается в сравнении с pH 3 и 4 и составляет 60%, а максимальное значение степени сорбции среди изученных НА наблюдалось для ок-STP — 85%. Образцы TAN, ок-TAN и STP сорбировали 40, 75 и 75% скандия соответственно.

Отмечено, что в нашей ранней работе [6] среди образцов TAN, STP и ок-STP последние два количественно сорбировали скандий при pH от 4.0 до 5.5, тогда как количество скандия составляло в 22 раза меньше, чем в настоящей работе, при том же количестве сорбента. Известно, что в растворе РФП, предназначенном для введения, степень мечения носителя радионуклидом должна быть близка к количественной: более 95% при введении лабораторным животным для исследований и более 99% при введении пациентам [12]. При сравнении данных, полученных нами ранее [6] и в настоящей работе, можно заключить, что образец RUDDM перспективнее для решения поставленных задач, чем ок-STP, так как первый сорбирует количественно 440 нг Sc/100 мкг НА, в то время как второй — только 20 нг/100 мкг НА в исследованных условиях. Из данных на рис. 1а–г видно, что единственными условиями из изученных нами, где степень сорбции скандия достигает более 95%, являются водные растворы с pH 4 (рис. 1в) при использовании образца RUDDM в качестве носителя. По этой причине далее мы определяли параметры изотерм сорбции скандия RUDDM в растворе с pH 4.0 и ионной силой, создаваемой 0.9%-ным NaCl, для соблюдения требований к изотоничности.

Изотермы адсорбции скандия образцом RUDDM в 0.9%-ном NaCl при pH 4.0

Исследована зависимость равновесного значения степени сорбции ^{46}Sc с добавлением носителя (5 мкг) в зависимости от количества RUDDM (30–600 мкг) при pH 4.0 и ионной силе, создаваемой 0.9%-ным NaCl, для построения изотерм адсорбции и нахождения термодинамических параметров; полученные данные приведены на рис. 2. Из рис. 2 видно, что в исследованных условиях количество сорбента оказывает существенное влияние на степень сорбции, при этом плато на рисунке наблюдается только при массе сорбента 400 мкг и выше.

Полученные результаты обработаны, как описано в экспериментальной части, для построения изотерм адсорбции Фрейндлиха и Ленгмюра; данные, линеаризованные уравнения и значения R^2 приведены на рис. 3а, б, а зависимости $Q_e(C_e)$, построенные по найденным параметрам, — на рис. 4. Из рис. 3а, б видно, что экспериментальные данные

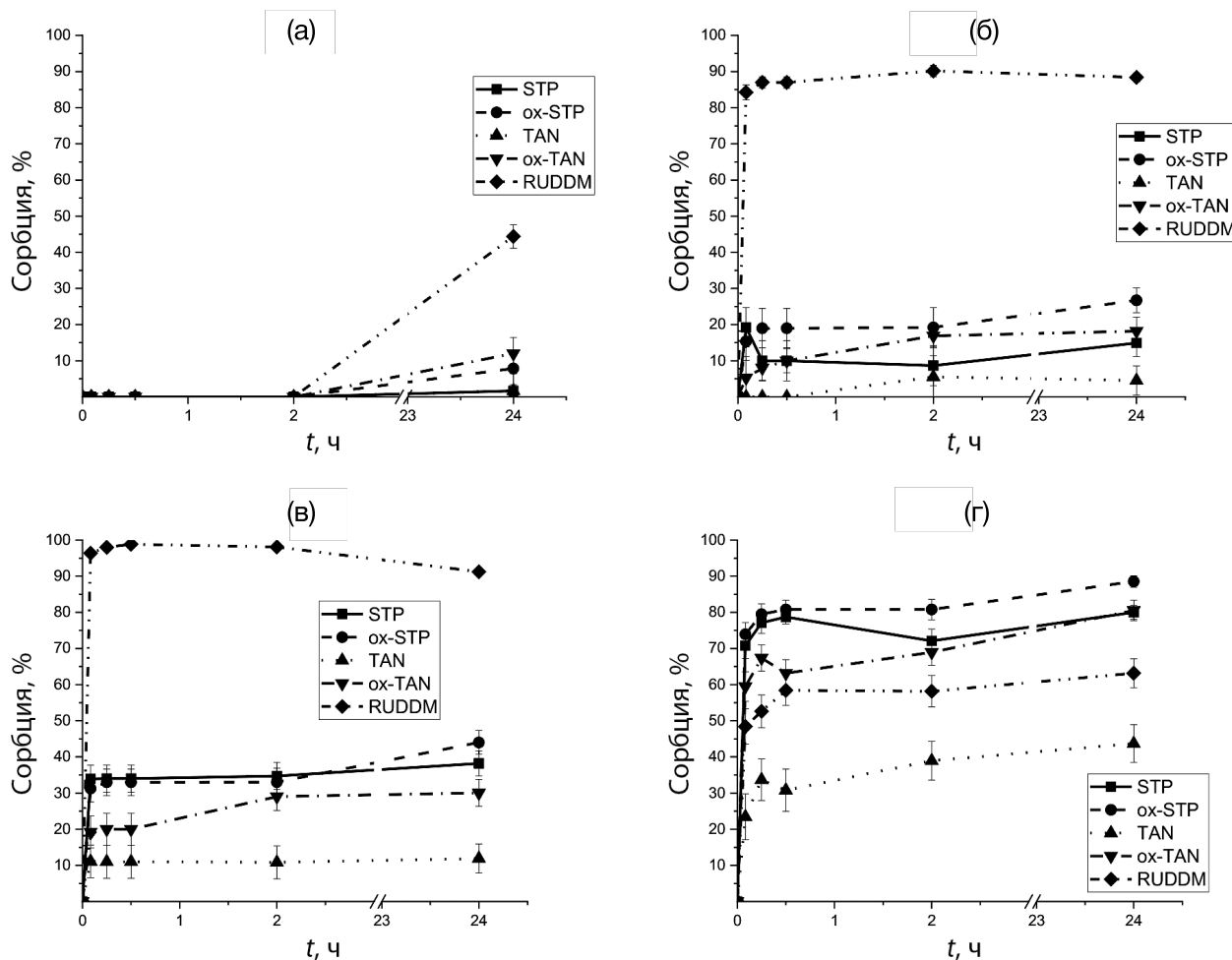


Рис. 1. Кинетика сорбции скандия (440 нг) образцами НА (100 мкг/мл) при pH 2, 3, 4 и 5 (а–г соответственно).

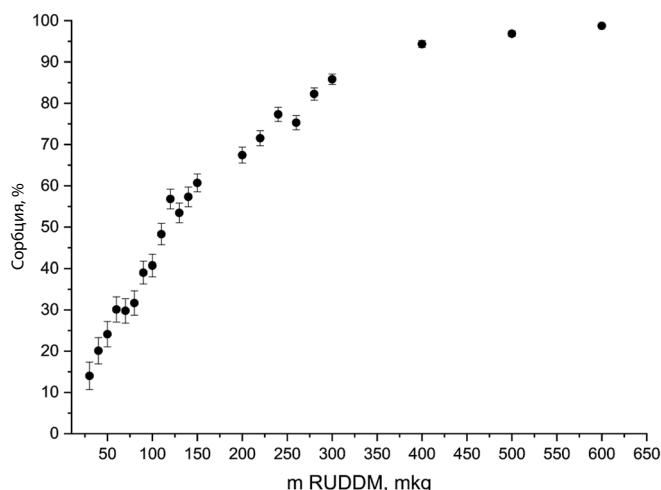


Рис. 2. Равновесные значения степени сорбции скандия (5 мкг) образцом RUDDM при pH 4.0 в 0.9%-ном NaCl из 1 мл раствора.

удовлетворительно описываются обеими моделями (R^2 составляет 0.9329 и 0.9556 соответственно). В литературе встречаются сведения, что изотермы адсорбции катионов на НА из водных растворов могут плохо аппроксимироваться моделями Фрейндлиха и Ленгмюра, что объясняется мультidisперсностью агрегатов НА в суспензиях и тем, что сначала в процессе адсорбции заполняются микропоры, а затем мезопоры; в этом случае зависимость Q_e от C_e (рис. 4) имеет два плато [13]. Кроме того, на точность данных могла влиять точность отбора аликвот в процессе приготовления растворов (10–500 мкл), а также точность определения скандия в надосадочной жидкости методом гамма-спектрометрии. Тем не менее полученные данные позволяют оценить параметры изотерм, в частности сорбционную емкость RUDDM в исследованных условиях, составившую 26.0 мг/г в приближении монослойной адсорбции. При обработке данных также получены следующие параметры изотерм: $K_F = 16.1$, $n_F = 3.74$, $K_L = 1.81$ л/г.

В литературе на настоящий момент отсутствуют данные об изотермах адсорбции скандия НА, но есть ограниченное количество данных об изотермах

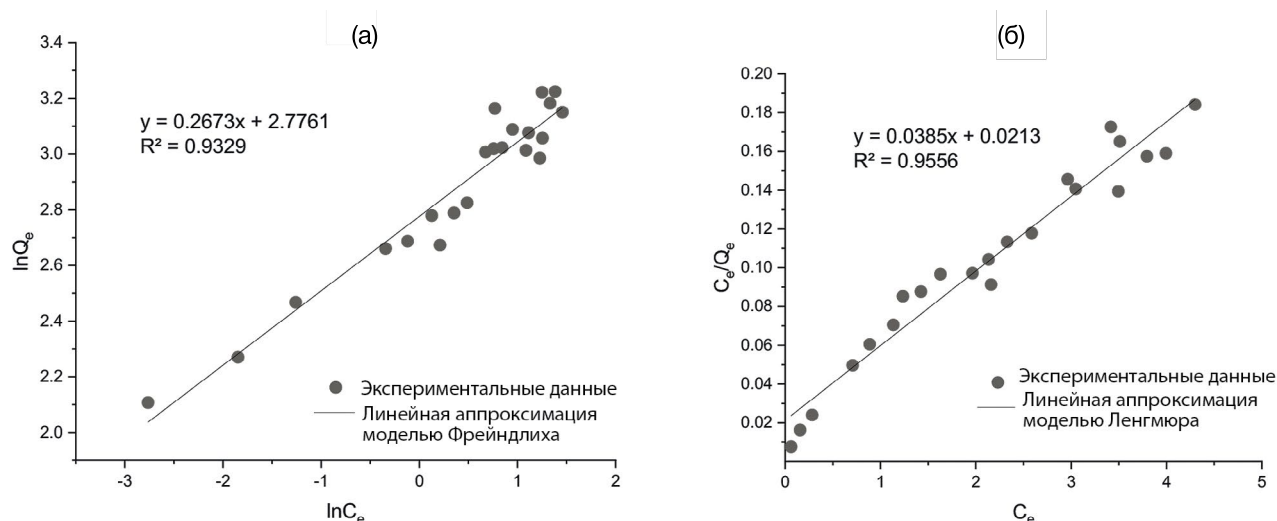


Рис. 3. Изотермы адсорбции Фрейндлиха (а) и Ленгмюра (б) для сорбции скандия образцом RUDDM в 0.9 % NaCl с pH 4.0.

адсорбции других катионов из водных растворов. Так, в работе [13] определены параметры изотерм адсорбции Cu, Zn, Ni и Cd образцом RUDDM при pH 2.5; установлено, что сорбционная емкость по меди составила 8.3 мг/г, а значения KF для перечисленных элементов составили от 0.01 до 1.5, nF — от 0.8 до 1.6. Известна емкость TAN по урану в растворе HClO₄ с pH 4, составившая 33.3 мг/г [14], и по пертехнетат-аниону при pH 6 — 8.3 мг/г [15]. В работе [16] исследовали емкость коммерческих и окисленных в жестких условиях НА при сорбции Fe, Cu и Cd, при этом показано, что до окисления емкость по этим элементам составляла от 20 до 60 мг/г, а после окисления возрастала до 203–238 мг/г. Значения KF для окисленных образцов составляли от 11 до 66, nF — от 1.5 до 3.5. Отметим, что в перечисленных

работах химический состав сред и количество НА отличались (иногда на порядки) от условий, исследованных нами, однако можно заключить, что найденные нами значения параметров соответствуют диапазону параметров других работ, при этом являясь одними из самых высоких среди параметров для коммерческих НА, что также подтверждает перспективность применения RUDDM для медицинского применения.

Определено значение ΔG адсорбции, составившее -12.6 кДж/моль (данные приведены на рис. 5), что подтверждает самопроизвольность и энергетическую выгодность процесса адсорбции в исследованных условиях. При этом R^2 составил 0.9836, что говорит о достаточно высокой точности определения. Сведения о ΔG адсорбции катионов НА крайне

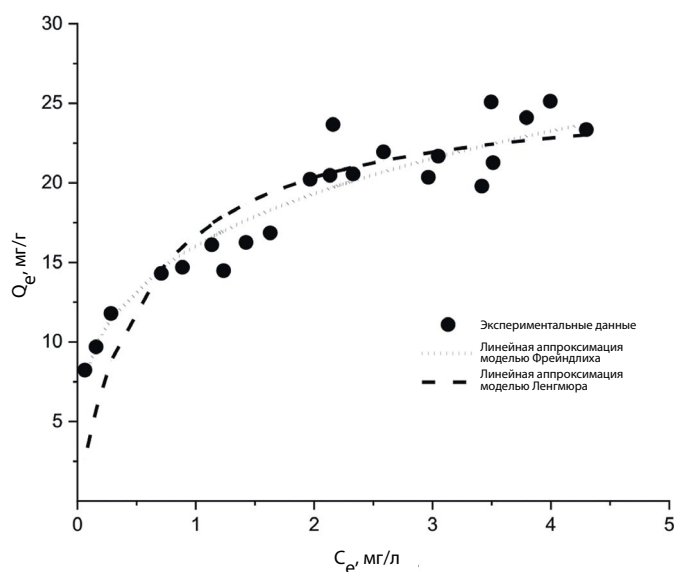


Рис. 4. Представление экспериментальных данных и полученных изотерм адсорбции в координатах Q_e – C_e .

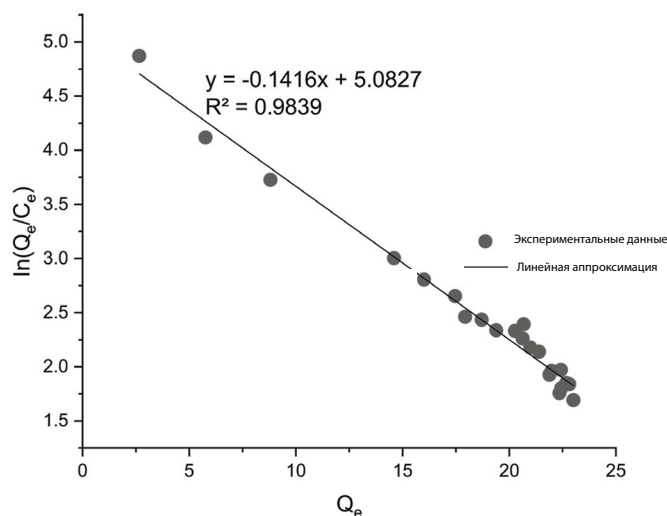


Рис. 5. Зависимость $\ln(Q_e/C_e)$ от Q_e при сорбции скандия RUDDM в 0.9%-ном NaCl с pH 4.0.

ограничены в литературе: в работе [16] определили значение ΔG адсорбции Cd окисленными НА, составившее -4.44 кДж/моль при 25°C . Представляется интересным нахождение энтальпии и энтропии адсорбции, для чего необходимо в дальнейшем провести эксперименты при других температурах.

С учетом полученного значения сорбционной емкости RUDDM оценили максимальное количество изотопов ^{44}Sc и ^{47}Sc , которое возможно сорбировать на единице массы RUDDM. Так, при максимальной удельной активности изотопов ^{44}Sc и ^{47}Sc (6.5×10^{17} и 3.1×10^{16} Бк/г) на 1 мкг RUDDM сорбируется 17.0 и 0.8 ГБк соответственно. Такая активность на порядки превышает необходимую для доклинических исследований со ^{44}Sc или сопоставима с той, которая может быть применена в терапии со ^{47}Sc .

В работе [17] обобщены сведения об исследовании токсичности НА при внутривенном введении: отсутствие видимого воздействия на организм мышей установлено при дозах до 0.8 мг/кг веса. Даже в случае использования изотопов скандия с более низкой удельной активностью в сравнении с теоретической нами предполагается применение единиц или десятков мкг НА как носителей, что на порядки ниже 0.8 мг/кг веса. Таким образом, при выборе условий синтеза РФП возможно варьировать объем раствора, количество частиц, способ разбавления, приготовления растворов для инъекции и другие параметры в широком диапазоне.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При подготовке для введения в организм раствора, содержащего изотопы скандия на RUDDM, необходимо выполнить ряд требований к свойствам этого раствора. Так, в настоящей работе показано, что оптимальной средой для количественной сорбции является 0.9%-ный раствор NaCl, подкисленный до pH 4.0. Полученное значение сорбционной емкости указывает на возможность варьирования количества RUDDM в широком диапазоне — от единиц мкг и выше, причем как для *in vivo* исследований, так и для терапии. Кроме того, возможно варьировать объем раствора для введения, сохраняя необходимое отношение m/V для достижения количественной сорбции изотопов скандия. Нами также установлено, что суспензия, содержащая 100 мкг/мл RUDDM в 0.9%-ном NaCl при pH 4.0, устойчива к седиментации в течение минимум 2 ч, что позволяет провести все необходимые операции — сорбцию скандия, отбор аликвоты для введения и непосредственно введение. Таким образом, нами учтены все требования к раствору для его введения в организм, и, руководствуясь полученными данными, можно проводить дальнейшие *in vivo* исследования с RUDDM с иммобилизованными изотопами ^{44}Sc или ^{47}Sc .

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена за счет средств бюджетного финансирования ГЕОХИ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giri P.M., Banerjee A. // *Cancers*. 2023. Vol. 15. ID 2256.
2. Elumalai K., Srinivasan S., Shanmugam A. // *Biomed. Technol.* 2024. Vol. 5. P. 109–122.
3. Yun W.S., Kim J., Lim D.-K., Kim D.-H., Jeon S.I., Kim K. // *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13. ID 2225.
4. Kazakov A.G., Babenya J.S., Ekatova T.Y., Vinokurov S.E., Khvorostinin E.Y., Ushakov I.A., et al. // *Radiochemistry*. 2024. Vol. 66. № 2. P. 191–197.
5. Kazakov A.G., Babenya J.S., Ekatova T.Y., Vinokurov S.E., Khvorostinin E.Y., Ushakov I.A., et al. // *Radiochemistry*. 2024. Vol. 66. N 2. P. 198–204.
6. Kazakov A.G., Ekatova T.Y., Vinokurov S.E., Khvorostinin E.Y., Ushakov I.A., Zukau V.V., et al. // *Radiochemistry*. 2024. Vol. 66. № 2. P. 205–210.
7. Skotland T., Iversen T.G., Llorente A., Sandvig K. // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2022. Vol. 186. ID 114326.
8. Yakovlev R.Y., Dogadkin N.N., Kulakova I.I., Lisichkin G.V., Leonidov N.B., Kolotov V.P. // *Diamond. Relat. Mater.* 2015. Vol. 55. P. 77–86.
9. Karpukhin A.V., Avkhacheva N.V., Yakovlev R.Y., Kulakova I.I., Yashin V.A., Lisichkin G.V., Safronova V.G. // *Cell. Biol. Int.* 2011. Vol. 35. № 7. P. 727–733.
10. Dolmatov V.Y., Rudenko D.V., Burkat G.K., Aleksandrova A.S., Vul' A.Yu., Aleksenskii A.E., et al. // *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41. N 3. P. 169–177.
11. Qaim S.M. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2024. Vol. 333. P. 3577–3584.
12. Государственная фармакопея Российской Федерации. XV изд. Раздел 3.5: Радиофармацевтические лекарственные препараты. <https://pharmacopoeia.regmed.ru/pharmacopoeia/izdanie-15/3/3-5/>
13. Volkov D.S., Krivoshein P.K., Mikheev I.V., Proskurnin M.A. // *Diamond Relat. Mater.* 2020. Vol. 110. ID 108121.
14. Buchatskaya Y., Romanchuk A., Yakovlev R., Shiryayev A., Kulakova I., Kalmykov S. // *Radiochim. Acta*. 2015. Vol. 103. N 3. P. 205–211.
15. Казаков А.Г., Гаращенко Б.Л., Яковлев Р.Ю., Винокуров С.Е., Мясоедов Б.Ф. // *Радиохимия*. 2020. Т. 62. № 6. С. 519–525.
16. Ahmadijokani F., Molavi H., Peyghambari A., Shojaei A., Rezakazemi M., Aminabhavi T.M., Arjmand M. // *J. Environ. Manag.* 2022. Vol. 316. ID 115214.
17. Liu J.-H., Yang S.T., Chen X.-X., Wang H. // *Curr. Drug Metab.* 2012. Vol. 13. P. 1046–1056.

Preparation of Suspension of Nanodiamonds with Immobilized Scandium Isotopes for *in vivo* Research

A. G. Kazakov^{a, *}, D. V. Pavlova^{a, b}, I. A. Ushakov^c, E. A. Nesterov^c, V. S. Skuridin^c,
E. A. Odintsova^d, S. E. Vinokurov^a, and B. F. Myasoedov^{a, e}

^a*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,*

RAS, ul. Kosygina 19, 119991 Moscow, Russia

^b*Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Miusskaya pl. 9, 125047 Moscow, Russia*

^c*National Research Tomsk Polytechnic University, pr. Lenina 30, 634050 Tomsk, Russia*

^d*Bentonit Company, Tverskaya ul. 12, str. 1, Moscow, 125009 Russia*

^e*Interdepartmental Center for Analytical Research in Physics, Chemistry, and Biology,*

RAS, ul. Profsoyuznaya 64, str. 6, 117997 Moscow, Russia

**e-mail: adeptak92@mail.ru*

Received November 22, 2024; revised November 27, 2024; accepted November 27, 2024

The conditions for preparing a suspension of detonation synthesis nanodiamonds (NDs) with immobilized scandium in solutions that meet the requirements to solutions for intravenous administration of radiopharmaceuticals (RPs) based on ⁴⁴Sc and ⁴⁷Sc are determined. The possibility of quantitatively binding scandium by ND samples in isotonic solutions with the required pH, containing a minimum amount of NDs, is demonstrated. The parameters of the Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and ΔG of adsorption under optimal conditions for the most promising ND sample are determined. The conditions found for obtaining NDs with immobilized scandium isotopes will allow further *in vivo* researches.

Keywords: scandium isotopes, nanodiamonds, adsorption isotherms, scandium-44, scandium-47, nuclear medicine

УДК 546.100.02.3:547.15/17

ВВЕДЕНИЕ ДЕЙТЕРИЯ В ДОФАХИН

© 2024 В. П. Шевченко^а, И. Ю. Нагаев^{а, *}, К. В. Шевченко^а, Н. Ф. Мясоедов^а^аНациональный исследовательский центр “Курчатовский институт”,
пл. Курчатова, д. 2, 123182, Москва, Российская Федерация

*e-mail: nagaev.img@yandex.ru

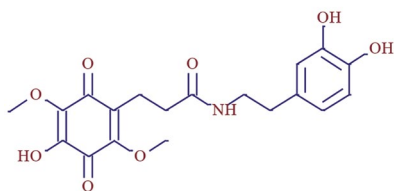
Поступила в редакцию 22.10.2024 г., после доработки 22.10.2024 г., принята к публикации 26.11.2024 г.

Изучена возможность введения дейтерия в дофахин — соединение, состоящее из хинонового и дофаминового фрагментов. Установлено, что изотопный обмен может быть осуществлен с дейтериевой водой в присутствии трифторуксусной кислоты (ТФУК) и HCl. Оптимальные условия — использование ТФУК при температуре 80°C. Для активации изотопного обмена в реакционную смесь в дополнение к кислотной компоненте добавляли катализаторы на основе иридия или палладия (5% Pd/Al₂O₃, 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионат циклоокта-1,5-диенилиридия(I)). Препаративный синтез [D]дофахина проводили при изотопном обмене с дейтериевой водой (D₂O : ТФУК 5 : 1, 80°C, 3 ч). Получен [D]дофахин с выходом 20% и содержанием дейтерия в молекуле 1.2–1.4 атома. Содержание дейтерия в дофаминовом фрагменте находится в интервале 1.2–1.3 атома. Хиноновый фрагмент содержал примерно 4–7% изотопа.

Ключевые слова: дейтерий, дофахин, изотопный обмен

DOI: 10.31857/S0033831124060101

Введение изотопов водорода в соединения, содержащие хиноны, проблематично. Ядро хинонов не является ароматическим, вклад резонансных структур ароматического типа для них невелик. Поэтому свойства 1,4-хинонов ближе к ненасыщенным 1,4-дикетонам [1]. Они неустойчивы в восстановительной среде, например при нагревании в атмосфере изотопов водорода. В случае получения меченых дейтерием соединений можно воспользоваться тяжелой водой. Но даже при этом нагревание выше 100°C приводит к низким выходам меченых препаратов. В связи с этим для каждого препарата такого рода необходимо оптимизировать условия синтеза в температурном и временном режиме индивидуально. Для этого необходимо применить весь арсенал подходов, который имеется на сегодняшний день [2–10]. В данной работе дейтерий вводили в дофахин:



[D]Дофахин необходим для проведения важных биологических экспериментов, связанных с изучением соединений, обладающих антирадикальной активностью. [11].

Целью работы является получение [D]дофахина.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы, растворители, реагенты — коммерческие препараты. Дофахин синтезирован по методу [11].

Для анализа реакционных смесей использовали методы высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии. ВЭЖХ проводили на хроматографе Милихром А-02 с использованием колонки ProntoSIL-120-5-C₁₈ AQ (2 × 75 мм, размер частиц 5 мкм). Подвижная фаза: А — 200 мМ LiClO₄+5 мМ HClO₄, Б — MeOH, линейный градиент концентрации метанола в буфере от 10 до 100% за 12 мин. Скорость подачи элюента — 0.15 мл/мин. Температура колонки 35°C. Время удерживания дофахина — 9.11 мин.

Масс-спектрометрические данные получали на приборе LCQ Advantage MAX (Термоэлектрон, США), с ионизацией электрораспылением, прямым вводом раствора образца с концентрацией 10 мкг/мл в метаноле и дальнейшей фрагментацией молекулярного пика в анализаторе методом ионных соударений при 35 эВ.

Варианты введения дейтерия в дофахин (выход и содержание дейтерия приведены в табл. 1–3) описаны ниже.

Методика 1

Приготовление смеси 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–дофахин (5 : 20 : 1). Раствор 10 мг дофахина в 0.1 мл метанола добавляли к 200 мг Al₂O₃. Метанол удаляли

упариванием на ротормном испарителе и остаток лиофилизировали. Затем 50 мг 5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ тщательно перетирали со смесью пептида и Al_2O_3 .

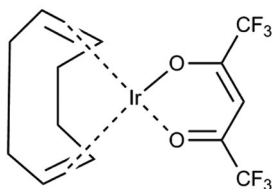
Проведение твердофазной реакции.

а) 13 мг смеси 5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — Al_2O_3 —дофахин помещали в ампулу, которую вакуумировали до давления 0.1 Па, заполняли газообразным дейтерием до давления 400 гПа и выдерживали при комнатной температуре 10 и 18 ч. Избыток газообразного дейтерия удаляли вакуумированием. Вещество с катализатора экстрагировали метанолом (5×2 мл). Лабильный дейтерий удаляли несколько раз, растворяя вещество в метаноле (5×2 мл) и упаривая последний. Анализировали методами ВЭЖХ и масс-спектрометрии.

б) Смесь 5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — Al_2O_3 —дофахин (5 : 20 : 1) выдерживали при комнатной температуре в течение 1 ч в атмосфере газообразного дейтерия (давление 400 гПа). Затем газообразный дейтерий удаляли и заполняли реакционный сосуд аргоном. К насыщенной дейтерием смеси 5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — Al_2O_3 —дофахин (5 : 20 : 1) добавляли 0.2 мл дейтериевой воды или дейтериевой воды с трифторуксусной кислотой (соотношение 100 : 1) и выдерживали 0.5, 1, 2 ч при 70°C или 18 ч при 23°C. Затем обрабатывали, как описано выше.

Методика 2

а) Дофахин (1.4 мг) помещали в ампулу и растворяли в 0.4 мл дейтериевой воды с ДМФА (7 : 1), вносили $\text{CODIrF}_6\text{Acac}$ (1.4 мг):



1,1,1,5,5,5-Гексафторпентан-2,4-дионат циклоокта-1,5-диенилиридия(I) ($\text{CODIrF}_6\text{Acac}$).

Ампулу запаивали и выдерживали 1, 2, 3 ч при 90°C или 18 ч при 23°C. Затем обрабатывали, как описано выше.

б) Дофахин (3.5 мг) помещали в ампулу и растворяли в 0.4 мл смеси дейтериевая вода—трифторуксусная кислота (соотношение 100 : 1), вносили $\text{CODIrF}_6\text{Acac}$ (1.6 мг). Реакцию вели 3 ч при 70°C и 18 ч при 23°C. Аналогично проводили реакцию при соотношении D_2O : ТФУК 200 : 1, 3 ч при 70°C и D_2O : ТФУК 5 : 1, 3 ч при 80°C. Затем обрабатывали, как описано выше.

Методика 3

а) Раствор дофахина (6.9 мг) в 0.7 мл смеси D_2O —ТФУК (200 : 1) выдерживали при 125°C в течение 15 мин. Затем обрабатывали, как описано выше.

б) Раствор дофахина (6.0 мг) в 0.6 мл смеси D_2O — N HCl (1 : 1) или D_2O —ТФУК (1 : 1) выдерживали 5 ч при 60°C. Затем обрабатывали, как описано выше. Выход [D]дофахина в присутствии ТФУК — менее 2%, в присутствии HCl — менее 1%.

в) Дофахин (7.0 мг) растворяли 0.7 мл смеси дейтериевая вода—концентрированная соляная кислота (соотношение 1 : 1 или 9 : 1) и помещали в ампулы (по две каждого раствора). Ампулы заполняли аргоном, запаивали и грели в термостате при 60°C в течение 2 и 4 ч. Затем растворитель упаривали. Сухой остаток лиофилизировали и растворяли в метаноле для удаления лабильного дейтерия. Затем обрабатывали, как описано выше.

г) Дофахин (5.0 мг) растворяли 0.5 мл смеси D_2O —ТФУК (20 : 1) или D_2O —ТФУК (1 : 1) и помещали в ампулы. Ампулы заполняли аргоном, запаивали и грели в термостате первый раствор при 60°C в течение 2 и 4 ч, второй — при 70°C в течение 0.5, 1 и 3 ч. Затем растворитель упаривали. Сухой остаток лиофилизировали и растворяли в метаноле для удаления лабильного дейтерия. Затем обрабатывали, как описано выше.

д) Дофахин (24 мг) растворяли в 2.4 мл смеси D_2O —ТФУК (5 : 1). По 0.2 мл раствора помещали в 12 ампул. Ампулы заполняли аргоном и запаивали. Реакцию вели при 60°C в течение 1, 3 и 4 ч, при 70°C в течение 0.5, 1 и 3 ч, при 80°C в течение 0.5, 1 и 3 ч, при 90°C в течение 1, 2 и 3 ч. Затем обрабатывали, как описано выше.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Устойчивость хиноновых структур можно ожидать только при относительно мягких условиях проведения изотопного обмена с дейтерием. Все попытки провести изотопный обмен с газообразным дейтерием даже при комнатной температуре приводили к полной деградации вещества. Выход дофахина при изотопном обмене с дейтериевой водой при температурах выше 100°C также оказался неудовлетворительным. Так, при 125°C дофахин, растворенный в дейтериевой воде, практически полностью деградировал в течение 15 мин (выход 0.3%, среднее включение дейтерия 0.18 атома).

Для активизации изотопного обмена использовали катализаторы на основе иридия или палладия (5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионат циклоокта-1,5-диенилиридия(I)). Но оказалось, что в случае использования 5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ без добавления кислоты дофахин быстро деградировал. Даже при комнатной температуре в растворе D_2O дофахин в течение 18 ч претерпевал полное разрушение (перед добавлением D_2O смесь 5% $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — Al_2O_3 —дофахин выдерживали в течение 1 ч в атмосфере газообразного дейтерия).

При проведении реакции в тех же условиях с использованием в качестве растворителя D_2O —ТФУК

Таблица 1. Зависимость изотопного обмена дейтерия с протонами дофахина от времени проведения реакции при использовании катализаторов на основе иридия или палладия

Время, ч	T, °C	Среднее ΣD		Выход, %
		дофамин	хинон	
CODIrF ₆ Acac, D ₂ O—ДМФА (7 : 1)				
1.0	90	0.04	0.01	61
2.0		0.05	0.03	38
3.0		0.08	0.05	31
18.0	23	0.02	0.01	97
CODIrF ₆ Acac, D ₂ O—ТФУК (200 : 1)				
3.0	70	0.18	0.04	99
CODIrF ₆ Acac, D ₂ O—ТФУК (100 : 1)				
3.0	70	0.17	0.04	99
18.0	23	0.06	0.01	97
CODIrF ₆ Acac, D ₂ O—ТФУК (5 : 1)				
3.0	80	1.11	0.16	34
5% Pd/Al ₂ O ₃ —Al ₂ O ₃ —дофамин (5 : 20 : 1), D ₂ O—ТФУК (100 : 1)				
0.5	70	0.11	0.02	96
1.0		0.17	0.04	94
2.0		0.30	0.05	90
18.0	23	0.15	0.01	<5
5% Pd/Al ₂ O ₃ —Al ₂ O ₃ —дофамин (5 : 20 : 1), D ₂ O—ТФУК (5 : 1)				
0.5	80	0.55	0.05	57
1.0		0.83	0.07	36
18.0	23	0.21	0.02	11

(100 : 1) выход [D]дофахина оказался достаточным для его определения, но недостаточным для практического использования (табл. 1). При проведении реакции в смеси D₂O–ТФУК (5 : 1) выход увеличился, но включение дейтерия осталось неудовлетворительным. При проведении реакции в смеси D₂O–ТФУК (5 : 1) со смесью 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–дофамин (5 : 20 : 1) при 80°C в течение 0.5 и 1 ч среднее включение дейтерия в дофамин было менее одного атома на молекулу при высоком выходе (табл. 1). В дофамин включилось 92–93% дейтерия, хиноновый фрагмент содержал около 7–8% метки (табл. 1).

При использовании 1,1,1,5,5,5-гексафторпентан-2,4-дионата циклоокта-1,5-диенилиридия(I) (CODIrF₆Acac) без ТФУК катализатор увеличивал

устойчивость дофахина. В нейтральной среде даже при 90°C выход дофахина через 3 ч был выше 30%, но включение дейтерия составляло менее 0.1 атома на молекулу. При проведении реакции с этим катализатором в смеси дейтериевая вода–ТФУК при соотношении 5 : 1 и 70°C в течение 3 ч наблюдалось среднее включение дейтерия около 1.5 атомов на молекулу и выход около 30% (табл. 1). По-видимому, использование палладия или иридия в качестве катализатора в основном влияет на выход [D]дофахина, а изотопный обмен активируется кислотами (табл. 1).

Попытки добиться большего включения дейтерия за счет увеличения времени реакции оказались непродуктивными. За 5 ч при 60°C в присутствии ТФУК выход становился ниже 2%, с HCl – ниже 1%. Проводить реакцию имеет смысл в течение не более 3–4 ч.

Таким образом, оказалось, что набор приемов для введения дейтерия в это соединение был весьма ограничен. Пришлось варьировать соотношение D₂O–кислота, температуру в районе 23–90°C и время в диапазоне от 0.5 до 4 ч (табл. 2, 3). В качестве кислоты использовали ТФУК и HCl.

Проведенные исследования показали, что и выход, и включение дейтерия выше при использовании ТФУК (табл. 2). Повышение концентрации ТФУК меньше влияет на деградацию дофахина, чем использование HCl. Это позволило проводить изотопный обмен в присутствии ТФУК при более высокой температуре (табл. 2, 3). Повышение температуры не

Таблица 2. Зависимость изотопного обмена дейтерия с протонами дофахина от времени и температуры при разных соотношениях D₂O–кислота

Время, ч	T, °C	Среднее ΣD		Выход, %
		дофамин	хинон	
1. D2O–6 № HCl (9:1)				
2.0	60	0.59	0.13	29.8
4.0		0.91	0.15	19.5
2. D2O–6 № HCl (1 : 1)				
2.0	60	1.07	0.81	2.1
4.0		1.18	0.43	0.6
D ₂ O–ТФУК (20 : 1)				
2.0	60	0.18	0.02	66.0
4.0		0.43	0.07	56.0
D ₂ O–ТФУК (1 : 1)				
0.5	70	0.74	0.07	49.5
1.0		1.15	0.11	24.3
3.0		1.84	0.20	3.7

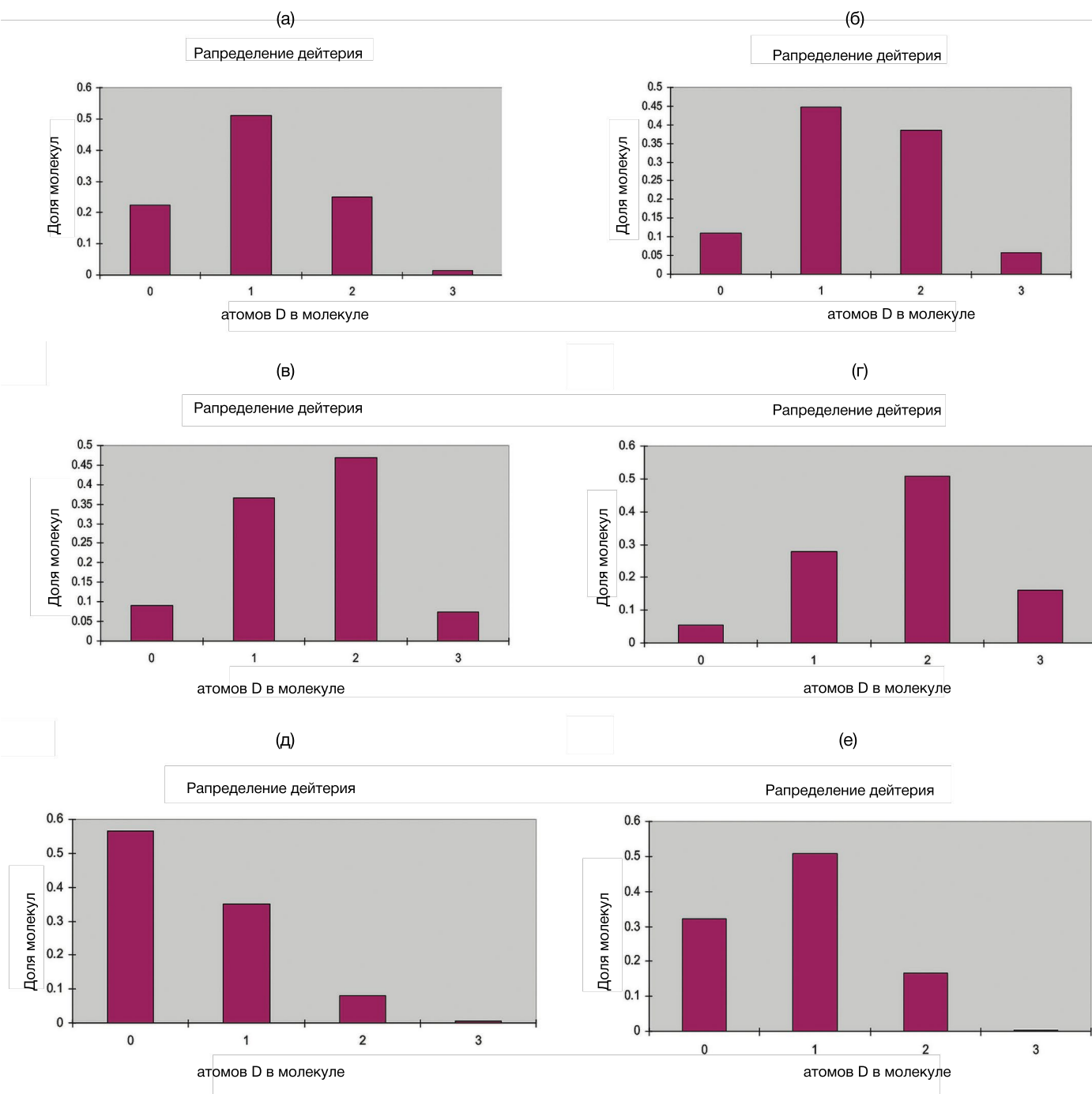


Рис. 1. Изотопмерный состав дофамина в зависимости от температуры (а, б, г), соотношения D₂O : ТФУК (а, в) и времени реакции (б, д, е). а – 70°C, 3 ч, D₂O : ТФУК 5 : 1; б – 80°C, 3 ч, D₂O : ТФУК 5 : 1; в – 70°C, 3 ч, D₂O : ТФУК 1 : 1; г – 90°C, 3 ч, D₂O : ТФУК 5 : 1; д – 80°C, 0.5 ч, D₂O : ТФУК 5 : 1; е – 80°C, 1 ч, D₂O : ТФУК 5 : 1.

только активирует включения дейтерия, но и снижает содержание недейтерированного дофамина, что повышает точность измерений при биологических исследованиях методами масс-спектрометрии (рис. 1).

Как видно из рис. 1, при повышении температуры и увеличении времени реакции растет содержание изотопмеров с большим количеством атомов

дейтерия, и только недостаточная стабильность дофамина не дает возможность получить препарат с большим содержанием дейтерия. На то, что кислотный катализ инициирует изотопный обмен, указывает рост содержания изотопмеров с большим количеством дейтерия при добавлении большего количества ТФУК в реакционную смесь.

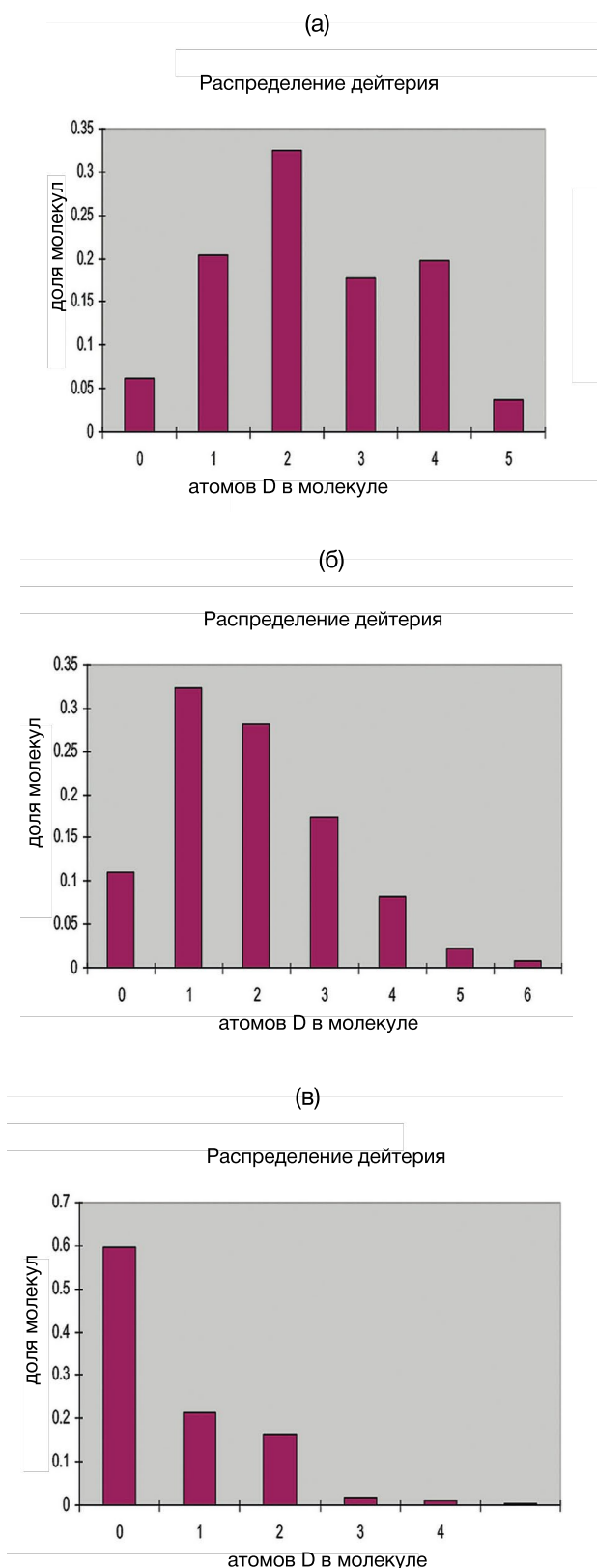


Рис. 2. Спектр изотопомеров при введении дейтерия в дофахин (80°C, D₂O : ТФУК 5 : 1): а – без катализатора; б – в присутствии CODIrF₆Acac; в – в присутствии 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃.

Таблица 3. Зависимость изотопного обмена дейтерия с протонами дофахина от времени и температуры при соотношении D₂O–ТФУК (5 : 1)

Время, ч	T, °C	Среднее ΣD		Выход, %
		дофамин	хинон	
1.0	60	0.39	0.04	54.3
3.0		0.84	0.13	39.4
4.0		0.92	0.14	29.7
0.5	70	0.29	0.05	83.4.0
1.0		0.48	0.09	74.1
3.0		1.58	0.28	27.2
0.5	80	0.53	0.05	64.3
1.0		0.86	0.13	58.7
3.0		1.85	0.39	18.5
1.0	90	1.43	0.13	7.1
2.0		1.67	0.09	2.0
3.0		1.78	0.25	0.4

По масс-спектрометрическим данным, дофамин, образовавшийся при гидролизе [D]дофахина, содержал столько же дейтерия, что и дофаминовый фрагмент, связанный с дофахином. Следовательно, низкое количество метки определяется тем, что температура, при которой проводится изотопный обмен, недостаточна для эффективного введения дейтерия в дофамин (в отработанных условиях введения дейтерия основная часть метки в дофахине включается в дофамин) (табл. 1–3). При 190°C (30 мин, D₂O : ТФУК 10 : 1) можно было ожидать включение в дофамин 2.5 атома дейтерия [12].

Интересно было проанализировать спектр изотопомеров при разных способах введения дейтерия (рис. 2).

Из приведенных данных (рис. 2) следует, что при использовании D₂O–ТФУК без катализатора остается наименьшее количество изотопомера, не содержащего дейтерий, а содержание изотопомеров с тремя, четырьмя и пятью атомами дейтерия в процентном содержании наибольшее. Оба эти фактора привлекательны в смысле использования в масс-спектрометрии. При использовании смеси 5% Pd/Al₂O₃–Al₂O₃–дофахин (5 : 20 : 1) наблюдается обратная картина. По-видимому, необходимая для стабилизации дофахина ТФУК в значительной степени дезактивирует катализатор.

Причина деградации дофахина при введении метки в основном связана с образованием целого ряда побочных продуктов, основным из которых является продукт гидролиза дофахина по амидной связи (рис. 3).

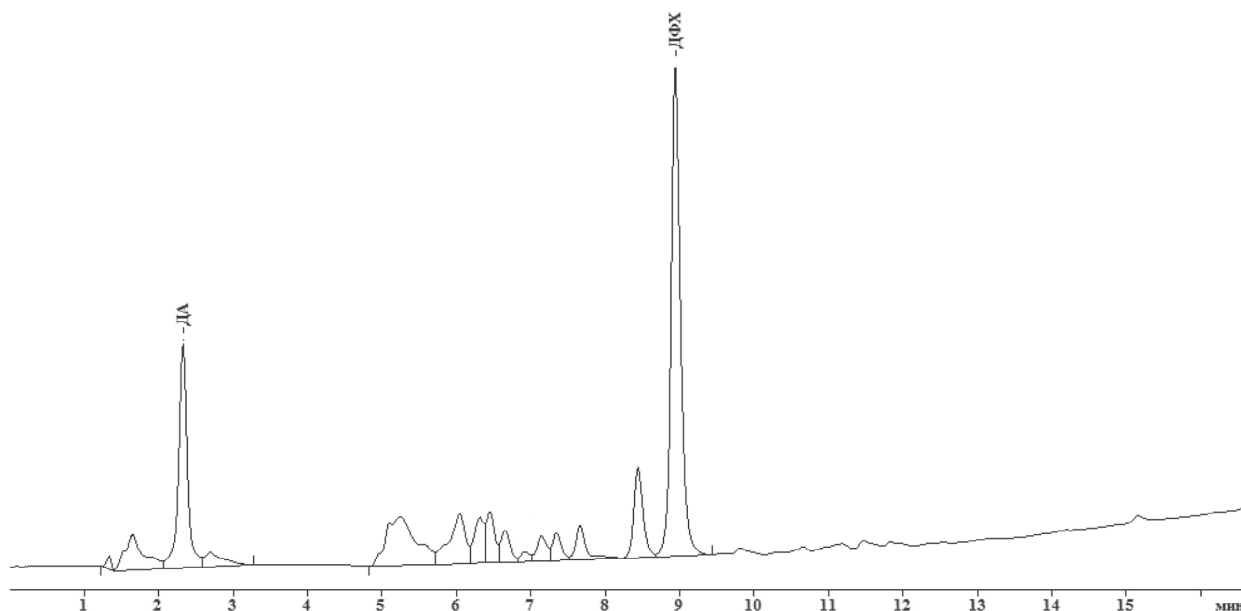


Рис. 3. Анализ на хроматографе Милихром А-02 реакционной смеси (первый обозначенный пик — время удерживания дофамина, второй — дофамина).

Препаративную очистку проводили с использованием колонки Reprosil-pur C18aq (20 × 150 мм, размер частиц 10 мкм) в системе метанол–вода–уксусная кислота (35 : 65 : 0.1), скорость подачи элюента 20 мл/мин.

Таким образом, можно считать оптимальным использование смеси дейтериевая вода–ТФУК в соотношении 5 : 1 и проведение реакции при 80°C в течение 3 ч. Среднее включение дейтерия при этом около 2 атомов на молекулу, выход — около 20% (табл. 3).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания по плану НИОКР НИЦ “Курчатовский институт”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: Мир, 1984. 478 с.
2. Rajak M., Kanska M. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2006. Vol. 49. N 12. P. 1061–1067. <https://doi.org/10.1002/jlcr.1123>
3. Kozłowska M., Kanski R., Kanska M. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2005. Vol. 48. N 3. P. 235–240. <https://doi.org/10.1002/jlcr.919>
4. Gerdes G., Chen P. // Organometallics. 2004. Vol. 23. N 12. P. 3031–3036. <https://doi.org/10.1021/om030685m>
5. Ziatdinov V.R., Oxgaard J., Mironov O.A., Young K.J.H., Goddard W.A., Periana R.A. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. N 23. P. 7404–7405. <https://doi.org/10.1021/ja060973k>
6. Lockley W.J.S. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2010. Vol. 53. N 11–12. P. 668–673. <https://doi.org/10.1002/jlcr.1806>
7. Kingston L.P., Lockley W.J.S., Mather A.N., Spink E., Thompson S.P., Wilkinson D.J. // Tetrahedron Lett. 2000. Vol. 41. N 15. P. 2705–2708. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)00244-6](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)00244-6)
8. Di Giuseppe A., Castarlenas R., Perez-Torrente J.J., Lahoz F.J., Polo V., Oro L.A. // Angew. Chem. Int. Ed. 2011. Vol. 50. N 17. P. 3938–3942. <https://doi.org/10.1002/anie.201007238>
9. Di Giuseppe A., Castarlenas R., Perez-Torrente J.J., Lahoz F.J., Oro L.A. // Chem. Eur. J. 2014. Vol. 20. N 27. P. 8391–8403. <https://doi.org/10.1002/chem.201402499>
10. Evchenko S.V., Kamounah F.S., Schaumburg K. // J. Label. Compd. Radiopharm. 2005. Vol. 48. N 3. P. 209–218. <https://doi.org/10.1002/jlcr.916>
11. Куликова О.И., Стволинский С.Л., Федорова Т.Н., Адаева О.И., Демчук Д.В., Семенов В.В. Патент RU 2814111. Оpubл. 22.02.2024 // Б.И. 2024. № 6.
12. Shevchenko V.P., Nagaev I.Yu., Myasoedov N.F. // Radiochemistry. 2024. Vol. 66. N 3. P. 372–376. <https://doi.org/10.1134/S1066362224030111>

Deuterium Labeling of Dopaquine

V. P. Shevchenko^a, I. Yu. Nagaev^{a, *}, K. V. Shevchenko^a, and N. F. Myasoedov^a

^a*National Research Centre Kurchatov Institute, pl. Kurchatova 2, 123182 Moscow, Russian Federation*

**e-mail: nagaev.img@yandex.ru*

Received October 22, 2024; revised October 22, 2024; accepted November 26, 2024

The possibility of introducing deuterium into dopaquine, a compound consisting of quinone and dopamine fragments, has been studied. It has been established that isotope exchange can be carried out with deuterated water in the presence of trifluoroacetic acid (TFA) and HCl. Optimal conditions are the use of TFA at a temperature of 80°C. To activate isotope exchange, catalysts based on iridium or palladium (5%Pd/Al₂O₃, cycloocta-1,5-dienyliridium(I) 1,1,1,5,5,5-hexafluoropentane-2,4-dionate) were added to the reaction mixture in addition to the acid component. The preparative synthesis of [D]dopaquine was carried out by isotope exchange with deuterated water (D₂O : TFA 5 : 1, 80°C, 3 h). [D]Dopaquine was obtained in 20% yield of with the deuterium content in the interval 1.2–1.4 atoms per molecule. The deuterium content in the dopamine fragment is 1.2–1.3 atoms per molecule. The quinone fragment contained approximately 4–7% of the isotope.

Keywords: deuterium, dopaquine, isotope exchange

УДК 550.47.502.55 621.039.73; 665.7

СОРБЦИЯ УРАНА, НЕПТУНИЯ И ПЛУТОНИЯ НА ПИРИТЕ, СИДЕРИТЕ И ГЕМАТИТЕ ПОСЛЕ ИХ МИКРОБНОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЕРХНИХ ВОДОНОСНЫХ ГОРИЗОНТОВ

© 2024 Г. Д. Артемьев^а, Ю. В. Коневник^а, А. П. Новиков^б, А. В. Сафонов^{а, *}

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский пр., д. 31, корп. 4, 119071, Москва, Российская Федерация

^бИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, д. 19, 119991, Москва, Российская Федерация

*e-mail: alexeysafonof@gmail.com

Поступила в редакцию 13.09.2024 г., после доработки 23.10.2024 г., принята к публикации 30.10.2024 г

Исследовано влияние микроорганизмов, отобранных из наблюдательных скважин в районе законсервированного хранилища жидких радиоактивных отходов (РАО) водоема Б-2 Сибирского химического комбината, на иммобилизацию урана, плутония и нептуния на пирите, сидерите и гематите. Результаты лабораторных экспериментов и термодинамического моделирования показали, что микробное преобразование железосодержащих минералов приводит к увеличению иммобилизации актинидов за счет появления новых биогенных железистых и сульфидно-железистых минеральных фаз.

Ключевые слова: уран, плутоний, нептуний, пирит, сидерит, гетит, микробное преобразование минералов, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0033831124060114

ВВЕДЕНИЕ

Бассейны-хранилища РАО использовались на предприятиях ЯТЦ России и других стран [1, 2] на начальных этапах развития атомной энергетики. На сегодняшний день подобные хранилища признаны небезопасными вследствие контакта отходов с окружающей средой при переливах и в результате инфильтрации растворимых компонентов через дно и стенки [3–5]. По этой причине в соответствии с современными требованиями к безопасности они подлежат консервации [6]. Наибольшую опасность в биосфере представляют радионуклиды с длительным периодом полураспада, обладающие высокой растворимостью в высших степенях окисления, к которым относятся актиниды: U, Pu, Np. Попадание актинидов в верхние водоносные горизонты является наиболее сложной проблемой на этапе эксплуатации и консервации хранилищ, поскольку приводит к их неконтролируемой миграции и создает риски их попадания в водозаборы и открытую гидросеть [5]. Важным фактором, влияющим на миграцию актинидов в подземных водах, является геохимический. Наличие растворенного органического вещества и гидрокарбонатов природной или техногенной природы способствует образованию высококислородных актинидных комплексов, а доступ кислорода и высокий нитратный фон способствуют

миграции актинидов в окисленной, более растворимой форме [7, 8]. Кроме того, наличие в подземных водах железистых и глинистых взвесей может способствовать миграции актинидов в виде псевдоколлоидных частиц [9–10]. Важным фактором, обеспечивающим иммобилизацию актинидов, является геологический, который обусловлен минеральным и элементным составом вмещающих пород. Особую роль в иммобилизации актинидов играют глинистые и железистые минералы в составе пород. Железо в водоносных горизонтах может находиться в составе глинистых минералов, слюд или в мономинеральных формах в зависимости от окислительной обстановки. Наиболее распространенными железистыми минеральными фазами являются сульфидные (пирит, пирротин), карбонатные (сидерит) или оксидные (гетит, гематит, магнетит). Иммобилизация актинидов происходит, как правило, в оксидных пленках на поверхности железистых минералов [11, 12].

Еще одним фактором, влияющим на подвижность актинидов, являются биогеохимические процессы, стимулированные попаданием макрокомпонентов отходов (преимущественно нитрат- и сульфат-ионов) в подземные воды, которые на сегодняшний день остаются наименее изучены [13, 14]. Ранее было установлено, что снижение редокс-потенциала системы при развитии микрофлоры может привести

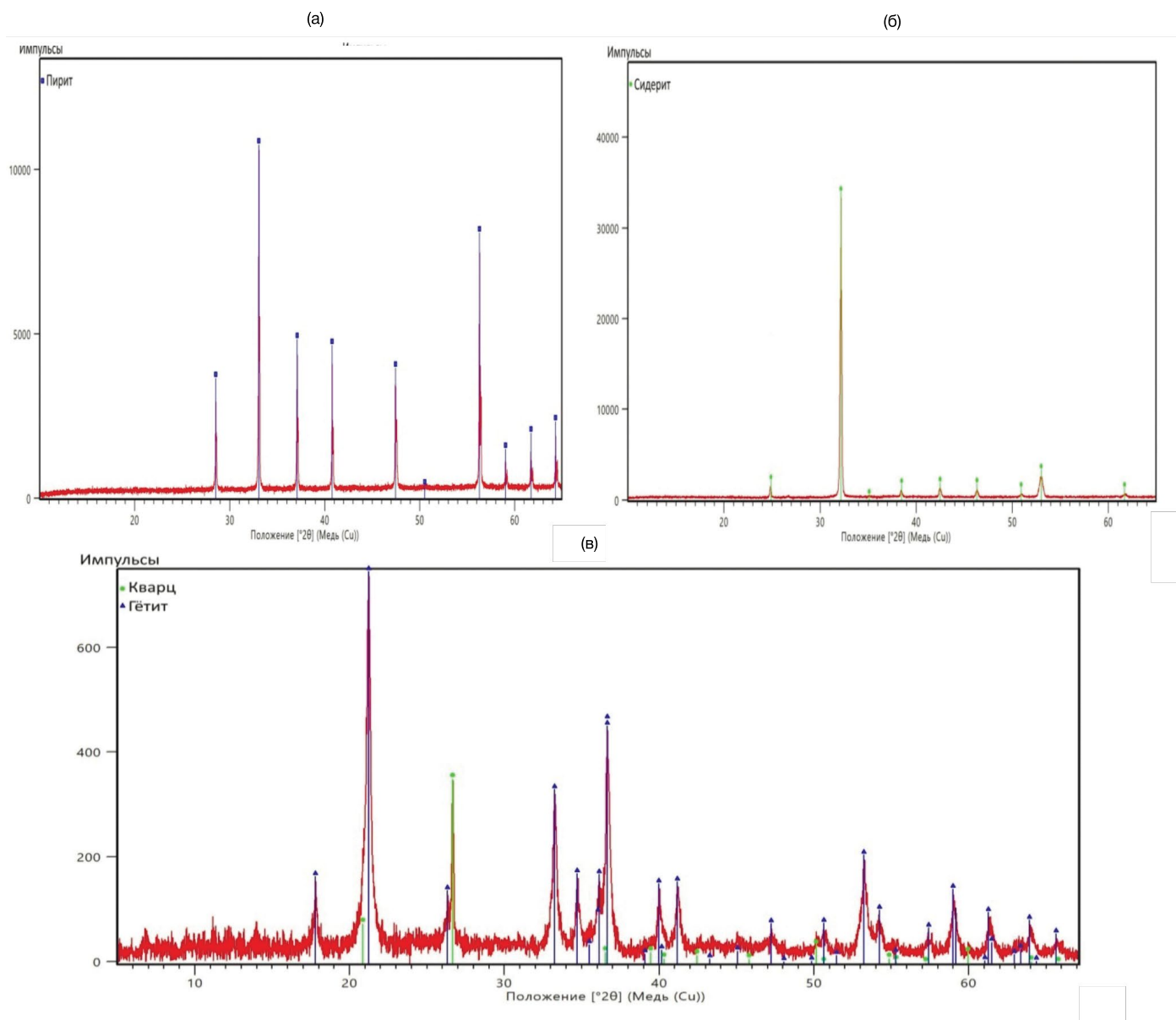


Рис. 1. Дифрактограммы: а – пирит (красная линия) и данные для пирита из базы данных PDF-2 (синяя линия); б – сидерит (красная линия) и данные для сидерита из базы данных PDF-2 (зеленая линия); в – гетит (красная линия) и данные для гетита (синяя линия) и кварца (зеленая линия) из базы данных PDF-2.

к созданию восстановительных условий, оптимальных для иммобилизации актинидов (урана, нептуния) в малорастворимых восстановленных фазах [15]. Кроме того, функционирование микроорганизмов цикла железа в условиях дефицита органических доноров электронов может приводить к изменению железистых минералов, восстановительному растворению железа или его окислению и дальнейшему переотложению окисленных железистых фаз (ферригидрит, аморфные оксигидроксиды железа), обладающих высокой сорбционной емкостью по актинидам [16, 17]. Немаловажным фактором является то, что железистые минералы, в том числе гетит, сидерит, пирит, могут иметь биогенное происхождение.

Скорости и степени их микробного преобразования обуславливаются особенностями кристаллических решеток минералов и степенью окисления в них железа. Анализ генов 16S рРНК микробного сообщества в пробах подземных вод, отобранных вблизи бассейна Б2 на Сибирском химическом комбинате (СХК), позволил выявить высокое разнообразие микроорганизмов цикла железа. Обнаружены бактерии рода *Gallionella* и *Thiobacillus*, известные способностью окислять железо. В пробах верхнего горизонта 30% от общего числа бактерий представлены бактериями родов *Pseudomonas* и *Acidovorax Shewanella*, восстанавливающих железо [18].

Целью данной работы была оценка влияния микробного преобразования железистых минералов на сорбцию урана, нептуния и плутония с использованием микробного сообщества, выделенного из подземных вод бассейна Б2 СХК.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Материалы

В работе использованы сульфидный железистый минерал пирит (Красноярский край), карбонатный железистый минерал сидерит (Курская обл.), а также гетитсодержащая порода (Кемеровская обл.). Методом порошковой рентгеновской дифракции установлен фазовый состав исследуемых образцов (рис. 1а–в) и подтвержден мономинеральный состав пирита и сидерита. В составе гетитсодержащей породы содержалось 73% гетита и 27% кварца.

Методическая часть

Эксперименты по микробному преобразованию пирита, сидерита и гематита проводили при температуре 20°C в герметично закрытых флаконах объемом 50 мл, в которые помещали навески минералов (10 г). Предварительно минералы дробили и просеивали через сита. В экспериментах использовали фракцию частиц с размером 300–100 мкм. Жидкой фазой служила подземная вода, отобранная из скважины Б2-45, имеющая состав, мг/л: Na^+ 760, Mg^{2+} 63.4, NH_4^+ 9.25, Ca^{2+} 375, NO_3^- 3280, HCO_3^- 140.3, SO_4^{2-} 460, Fe 27.2. Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) составлял +120 мВ, pH 6.2. При культивировании для предотвращения развития органотрофных бактерий концентрация глюкозы как источника органического вещества составляла 25 мг/л. В аликвотах, отобранных в разные временные интервалы, определяли содержание железа в растворе. На поверхности минералов оценивали микробное биообрастание. После 45 сут биологического преобразования образцов минералов проводили сорбционные эксперименты.

Сорбционные эксперименты проводили в полипропиленовых виалах, в которые вносили по 20 мл модельной воды состава, мг/л: Ca^{2+} 94.0, Mg^{2+} 21.6, Na^+ 45.4, $\Sigma(\text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-)$ 465.4, SO_4^{2-} 30.0, Cl^- 10.0; pH 7.3–7.5. Модельная вода содержала радионуклиды в концентрации, моль/л (Бк/л): ^{233}U (UO_2^{2+}) 4.8×10^{-7} (4.0×10^4), ^{237}Np (NpO_2^+) 1.5×10^{-5} (9.3×10^4), ^{238}Pu (Pu^{4+}) 6.0×10^{-10} (9.0×10^4). Сорбцию проводили при периодическом перемешивании (встряхивание 1 раз в сутки). Через 28 сут из раствора отбирали аликвоты жидкой фазы, в которой анализировали содержание радионуклидов жидкосцинтилляционным методом с применением радиометра Tri-Carb-3180 TR/SL (PerkinElmer, США). Перед анализом аликвоты центрифугировали 5 мин при 5000 об/мин для осаждения взвешенных частиц.

По уменьшению активности в растворе рассчитывали степень сорбции радионуклида (S , %) по формуле:

$$S = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100\%,$$

где C_0 и C — соответственно начальная и конечная удельная активности радионуклида в растворе, Бк/мл.

Соответствующий коэффициент распределения (K_d) рассчитывали по формуле:

$$K_d = \frac{N}{C} = \frac{C_0 - C}{C_0} \times \frac{V}{m},$$

где N — количество радионуклида в образце, Бк/г; V — объем жидкой фазы, мл; m — масса образца, г.

Содержание железа в растворе определяли с помощью масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) X Series2 (Thermo Fisher Scientific, Массачусетс, США).

Ионный состав пробы воды и содержание анионов в пробе в экспериментах определяли на системе капиллярного электрофореза нового поколения Capel-205. Идентификацию и количественное определение анализируемых катионов и анионов проводили косвенным методом путем измерения УФ поглощения при 254 нм. Электрофорез проводили в необработанных капиллярах из плавленого кварца длиной 60 см (эффективная длина 50 см) и внутренним диаметром 75 мкм. Капилляр выдерживали при температуре 20°C, а приложенное напряжение составляло +13 кВ для катионов или –17 кВ для анионов.

pH определяли с помощью pH-метра-иономера pH-150МИ (Россия), снабженного комбинированным электродом.

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) определяли с помощью многофункционального приборного комплекса “Эксперт-001” (Россия), снабженного комбинированным электродом.

Рентгенофазовый анализ (РФА) исходных образцов проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре Panalytical Aeris (Malvern, Великобритания, <https://www.malvernpanalytical.com/en>) с медным анодом (излучение CuK_α , 40 кВ, 15 мА) в Центре коллективного пользования Института физической химии и электрохимии РАН. Образцы высушивали и измельчали в корундовой ступке до порошкообразного состояния. Съемку проводили в диапазоне 2θ от 2° до 65° с шагом 0.002° и дивергентный щелью 1/4 рад. Полученные результаты интерпретировали с помощью программы HighScore Plus (<https://www.malvernpanalytical.com/en/products/category/software/x-ray-diffraction-software/highscore-with-plus-option>), базы данных PDF2 (<https://www.icdd.com/pdf-2/>).

Рост микроорганизмов на минералах определяли с использованием МТТ-теста [13], показывающего дыхательную активность прикрепленных клеток.

Таблица 1. Коэффициенты распределения радионуклидов на минералах до и после микробного выщелачивания (30-е сутки), см³/г (погрешность измерения не превышала 10%)

Минерал	Pu		Np		U	
	до	после	до	после	до	после
Сидерит	1450	1010	60	40	50	330
Пирит	1020	4080	100	260	20	250
Гетит	1140	2040	30	50	35	450

В моделировании применяли расчетный код геохимического моделирования PHREEQC 2.18 [19]. Программа PHREEQC основана на решении систем уравнений закона действия масс и материального баланса. При моделировании оценивали индексы насыщения для твердых минеральных фаз исследуемых радионуклидов. Индекс насыщения SI представляет собой разность между десятичными логарифмами текущих произведений ионной активности *i*-й фазы и константы растворимости соответствующего минерала. Отрицательные значения индекса насыщения (SI) указывают на то, что фаза растворима, при положительных значениях SI фаза образует нерастворимое соединение:

$$SI = \lg \text{ПАИ} - \lg K_p,$$

где ПАИ — произведение активности ионов в растворе, K_p — константа растворимости минеральной фазы. Для геохимического моделирования были использованы три базы термодинамических данных (БТД): LLNL, PSINA и NEA.

В каждом случае проводили три параллельных эксперимента, статистический анализ результатов осуществляли с использованием программ, реализованных в Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Оценка изменения сорбции актинидов на минералах в результате микробных процессов

В табл. 1 приведены значения коэффициентов распределения, полученные на образцах до и после их микробиологической обработки. Обнаружено, что изменение коэффициентов распределения для Pu, Np и U происходит разнонаправленно на каждом образце. Для сидерита отмечено снижение коэффициентов распределения для Pu и Np в 1.5 раза, при этом для U отмечается шестикратное увеличение. Для образцов пирита после обработки наблюдается четырехкратное увеличение сорбции плутония, для нептуния наблюдается увеличение сорбции в 2.5 раза, для урана — в 10 раз. Для гетитсодержащего образца отмечается двукратное увеличение сорбции плутония, для U значения коэффициента распределения

увеличивается более, чем в 12 раз, для нептуния сорбция возрастает незначительно.

Кинетика сорбции урана для микробных и исходных образцов заметно отличалась (рис. 2). Для исходных образцов сорбционное равновесие достигалось к 5-м суткам, для микробно-преобразованных — к 20-м суткам, что говорит о значительном вкладе восстановления урана во взаимодействие с материалами. Характер сорбции нептуния и плутония для исходных и микробно-преобразованных образцов принципиально не изменялся, и после 1 ч эксперимента степень сорбции достигала 98–99% (рис. 2б, в).

Оценка биообрастания минералов и кинетика выщелачивания железа

Для оценки интенсивности микробного преобразования проводили анализ микробной активности на поверхности образцов (рис. 3). Максимальная интенсивность микробного дыхания отмечалась к 30-м суткам для пирита, поскольку помимо железа в его составе содержится сера, необходимая для развития микроорганизмов. Мы полагаем, что в данном случае в биообрастании участвовали как железо, так и сероокисляющие микроорганизмы.

Минимальное микробное обрастание отмечено для сидерита. В этом минерале железо находится, как и в пирите, в восстановленном виде, при этом в случае сидерита оно менее подвержено микробному выщелачиванию. В случае сидерита можно предполагать развитие железоокисляющих бактерий на первом этапе (в окислительных условиях) и железовосстанавливающих — на втором этапе (в восстановительных условиях.) Микробная активность на поверхности гетитсодержащего образца была чуть ниже, чем на пирите. Микробное обрастание гетита можно объяснить наличием в нем разных форм железа из-за его сравнительно низкой устойчивости к окислению.

Важно отметить, что на 5-е и 10-е сутки эксперимента интенсивность микробного дыхания на гетите была выше, чем на пирите. Кроме того, на 35–45-е сутки интенсивность микробного дыхания на гетитсодержащей породе также превышала таковую на пирите. Высокую интенсивность биообрастания

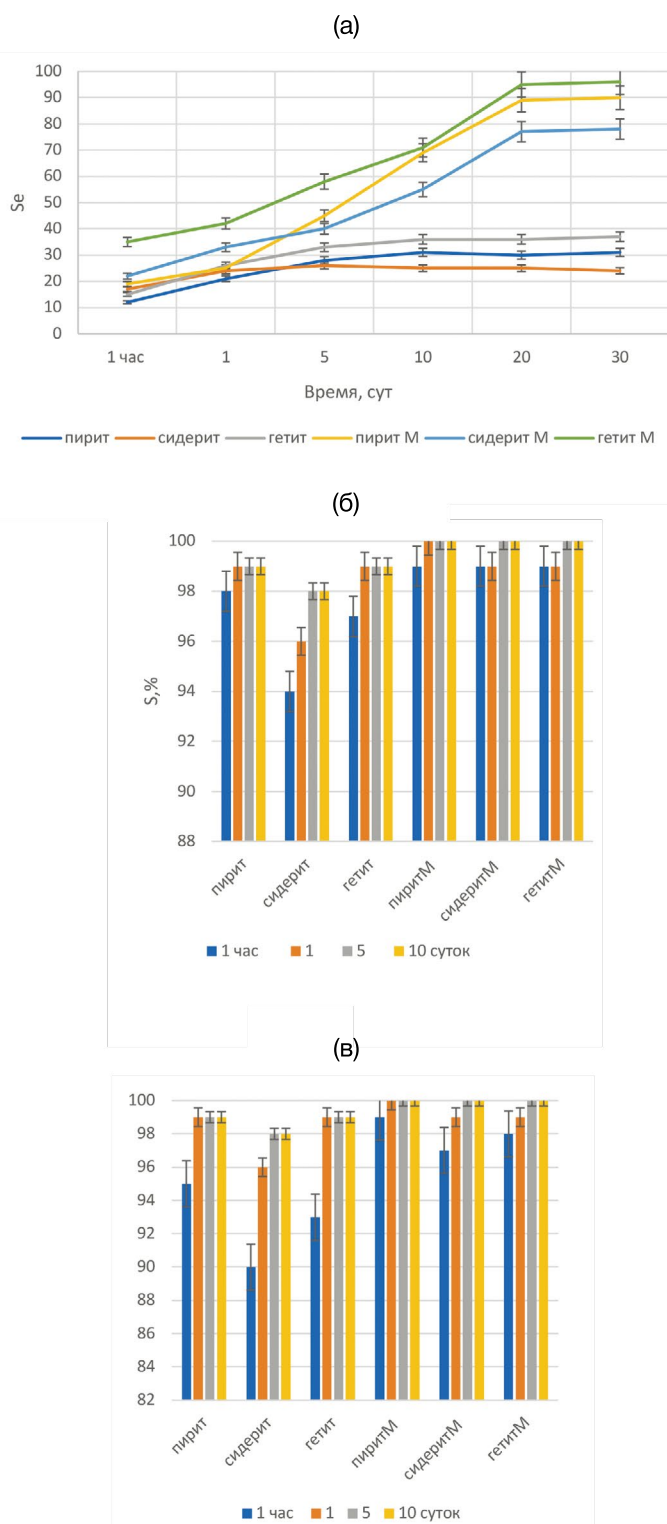


Рис. 2. Кинетика сорбции урана (а), плутония (б) и нептуния (в) на исходных и микробно-преобразованных образцах (М).

гетитсодержащей породы можно объяснить развитием железокисляющих микроорганизмов на начальном этапе и железовосстанавливающих на последующих этапах.

Анализ процесса выщелачивания железа из минералов (рис. 4) показывает, что наиболее активно выщелачивание железа происходит из образца гетита к 20-м суткам, когда значения Eh установились на уровне -150 мВ за счет активности анаэробных железовосстанавливающих бактерий. При этом на 25-е сутки и далее содержание железа в растворе стало резко снижаться, несмотря на восстановительные условия. Это, по нашему мнению, свидетельствует об образовании вторичных аутигенных железистых минеральных фаз. Для системы с сидеритом, где микробная активность была значительно ниже, снижение редокс-потенциала системы протекало не так значительно.

В окислительных условиях наблюдали небольшое снижение концентрации железа в растворе. На 15–20е сутки, когда значение ОВП находилось в диапазоне $+(5–10)$ мВ, наблюдали увеличение содержания железа за счет активации анаэробной железовосстанавливающей микрофлоры. Общий выход железа в раствор был не столь активный, как случае с гетитом. В системе, содержащей пирит, сдвиг редокс-потенциала в восстановительную область произошел к 15-м суткам, что сопровождалось увеличением содержания железа в растворе до 6 мг/л к 25-м суткам, после чего, как и в случае двух других систем, наблюдалось снижение содержания железа за счет его переотложения.

Оценка биогенного изменения минеральных образцов

Изменение сорбции актинидов на минеральных образцах после микробного преобразования можно объяснить процессом выщелачивания и последующего биогенного переотложения железа в виде новых минеральных фаз. Минеральный состав данных фаз трудно анализировать инструментальными методами по причине их мелкой дисперсности на поверхности минерала и рентгеноаморфности. Поэтому для понимания их состава был использован расчетный подход с помощью программного кода PHREEQC (табл. 2). В основе расчета лежали данные изменения Eh , полученные в эксперименте по выщелачиванию минералов (рис. 4).

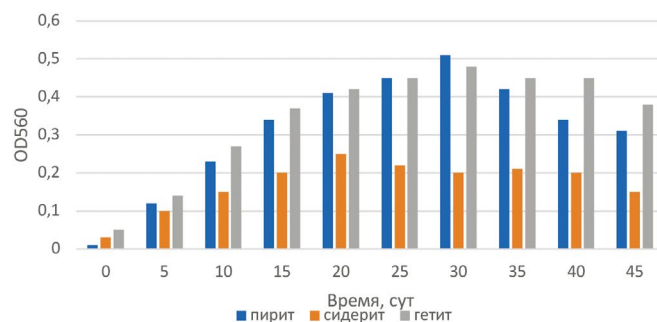


Рис. 3. Микробная дыхательная активность на образцах минералов, отн. ед.

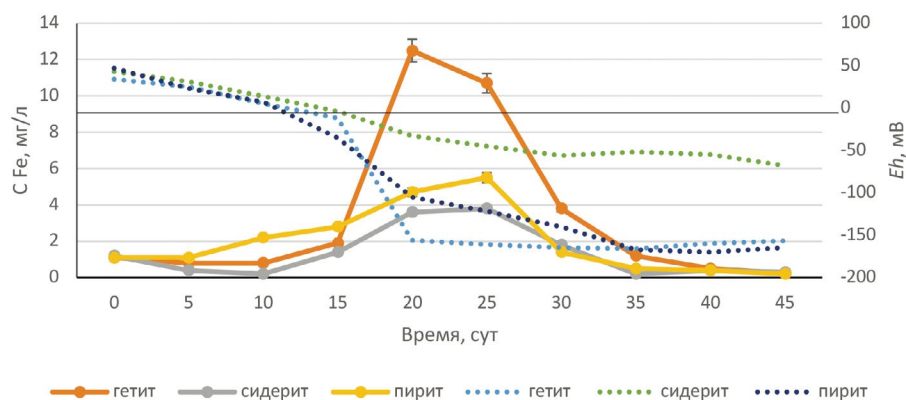


Рис. 4. Концентрация железа, мг/л, и значения Eh , мВ, (пунктирная линия) при преобразовании минеральных образцов микробным сообществом.

Таблица 2. Значения индекса насыщения (фаза образуется при $SI \geq 0$) биогенных форм железа в экспериментах

Eh , мВ	$Fe(OH)_2$	$Fe(OH)_3$	Гематит	Пирротин	Троилит	Гидротроилит
+50	0.2	15.9	0.2	-6.7	-1.3	-2.3
0	2.1	1.0	-1.1	-6.0	-0.8	0.1
-50	-0.2	-0.2	-2.2	-0.3	3.6	1.6
-150	-0.7	-1.2	-4.7	0.8	4.8	2.4

На первом этапе при в окислительных значениях редокс-потенциала в твердой фазе могут присутствовать преимущественно гидроксиды железа(III), после биогенно-опосредованного снижения редокс-потенциала до 0 мВ на поверхности минералов могут образовываться гидроксиды железа(II), при дальнейшем снижении редокс-потенциала можно ожидать образование как железисто-оксидных, так и железисто-сульфидных минеральных фаз (троилита, гидротроилита, а также с некоторой вероятностью пирротина). Полученные расчетные данные согласуются с результатами опытов в лабораторных и полевых условиях [19, 20].

Таким образом, значительное увеличение коэффициентов распределения урана (табл. 1) на всех образцах после микробного воздействия можно объяснить его сорбцией на биогенных новообразованных восстановленных железистых фазах и возможным восстановлением за счет восстановленного железа и сульфидной серы. Для плутония и нептуния увеличение коэффициентов распределения на пирите (табл. 1) можно объяснить наличием серосодержащих биогенных фаз, образовавшихся за счет деятельности железовосстанавливающих и сульфатвосстанавливающих микроорганизмов. Увеличение коэффициентов распределения для нептуния в

2.5 раза на пирите после микробного преобразования можно объяснить процессом восстановления нептуния сульфидными биогенными фазами [14, 20, 21]. Для остальных минералов, не содержащих серу, характерно не столь интенсивное биообращение, приводящее к накоплению преимущественно железисто-гидроксидных минеральных фаз. При этом перекрывание естественных сайтов связывания микробными биопленками может является причиной снижения коэффициентов распределения плутония, как это происходит на примере сидерита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В подземных водах вблизи бассейна хранилища радиоактивных отходов Б2 на территории СХК деятельность микроорганизмов циклов серы и железа может оказывать влияние на мобильность актинидов за счет преобразования железистых и сульфидно-железистых минеральных фаз. В результате лабораторных модельных экспериментов установлено, что на образцах гетита, сидерита и пирита, подвергшихся микробному воздействию, значительно увеличивается иммобилизация урана. Для нептуния и плутония наиболее значимую роль микробные процессы играют при преобразовании пирита. В случае

сидерита и гематита микробные процессы могут снижать сорбцию нептуния и плутония за счет перекрывания сорбционных центров микробными биопленками. Микробное преобразование железистых минералов зависит от их элементного состава. Так, для минералов, имеющих в составе серу и железо в различных степенях окисления, развитие микробных процессов происходит более интенсивно, что приводит к выщелачиванию железа из состава минерала и его дальнейшему переотложению преимущественно в сульфидных фазах. Полученные данные показывают важность учета вклада биогеохимических процессов при создании моделей миграции радионуклидов в геосфере.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана грантом РФФ 23-24-00381.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамов А.А., Дорофеев А.Н., Тяжкороб Ж.В., Савкин М.Н., Ведерникова М.В., Линге И.И., Уткин С.С., Дорогов В.И., Самойлов А.А., Бирюков Д.В., Крышев И.И., Бочкарев В.В., Непейниво М.А., Абакумова А.С., Барчуков В.Г., Кочетков О.А., Касаткин В.В., Поцяпун Н.П., Репин В.С., Курындина Л.А. Особые радиоактивные отходы / Под общей ред. И.И. Линге. М.: САМ полиграфист, 2015. 240 с.
2. Цебаковская Н.С., Уткин С.С., Иванов А.Ю., Сахаров В.К., Полунин К.Е. Лучшие зарубежные практики вывода из эксплуатации ядерных установок и реабилитации загрязненных территорий / Под общей ред. И.И. Линге, А.А. Абрамова. М.: ИБРАЭ РАН, 2017. Т. 1. 336 с.
3. Глинский М.Л., Ветров В.А., Абрамов А.А., Чертков Л.Г. Объектный мониторинг состояния недр на предприятиях атомной отрасли / Под ред. д.г.-м.н. В.А. Ветрова. М.: Б.С.Г. Пресс, 2015. 264 с.
4. Богуславский А.Е., Гаськова О.Л., Шемелина О.В. // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 279–283.
5. Boguslavsky A.E., Gaskova O.L., Naytushina O.S., Popova N.M., Safonov A.V. // Appl. Geochem. 2020. Vol. 119. ID 104598.
6. Захарова Е.В., Андрющенко Н.Д., Родыгина Н.И., Ермолаев В.М. Инженерные барьеры безопасности при выводе из эксплуатации объектов ядерного топливного цикла // Тез. докл. конф. ArgillaStudium-2017. М., 27.11–01.12.2017. С. 50–54.
7. Nolan J., Weber K.A. // Environ. Sci. Technol. Lett. 2015. Vol. 2. P. 215–220.
8. Novikov A.P., Vlasova I.E., Safonov A.V., Ermolaev V.M., Zakharova E.V., Kalmykov S.N. // J. Environ. Radioact. 2018. Vol. 192. P. 334–341.
9. Novikov A.P., Kalmykov S.N., Utsunomiya S., Ewing R.C., Horreard F., Merkulov A.A., et al. // Science. New Ser. 2006. Vol. 314. N. 5799. P. 638–641.
10. Maher K., Bargar J.R., Brown G.E., Jr. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. N 7. P. 3510–3532.
11. Pearce C.I., Rosso K.M., Pattrick R.A., Felmy A.R. Redox-Reactive Minerals: Properties, Reactions and Applications in Clean Technologies 2017 / Eds. I.A.M. Ahmed, K.A. Hudson-Edwards. Eur. Mineralogical Union, 2017
12. Сафонов А.В., Андрющенко Н.Д., Иванов П.В., Болдырев К.А., Бабич Т.Л., Герман К.Э., Захарова Е.В. // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 1. С. 63–71.
13. Lloyd J.R., Renshaw J.C. // Metal Ions in Biological Systems: Book Ser. 2005. Vol. 44. P. 205–240.
14. Новиков А.П., Сафонов А.В., Бабич Т.Л., Болдырев К.А., Крючков Д.В., Лавринович Е.А., Кузовкина Е.В., Емельянов А.М., Горяченкова Т.А. // Геохимия. 2020. Т. 65. № 2. С. 145–152.
15. Borch T., Kretzschmar R., Kappler A., Cappellen P. V., Ginder-Vogel M., Voegelin A., Campbell K. // Environ. Sci. Technol. 2010. Vol. 44. N 1. P. 15–23.
16. Anderson C., Johnsson A., Moll H., Pedersen K. // Geomicrobiol. J. 2011. Vol. 28. № 5–6. P. 540–561.
17. Safonov A.V., Babich T.L., Sokolova D.S., Grouzdev D.S., Tourova T.P., Poltarau A.B., et al. // Front. Microbiol. 2018. Vol. 9, N AUG. P. 1985.
18. Parkhurst D.L., Appelo C.A.J. // User's Guide to PHREEQC (Version 2)—A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. Denver, Colorado, 1999.
19. Li D., Kaplan D.I. // J. Hazard. Mater. 2012. Vol. 243. P. 1–18.
20. Safonov A.V., Popova N.M., Boldyrev K.A., Lavrinovich E.A., Boeva N.M., Artemiev G.D., et al. // J. Geochem. Explor. 2022. Vol. 240. ID 107052.
21. O'Loughlin E.J., Boyanov M.I., Antonopoulos D.A., Kemner K.M. // Aquatic Redox Chemistry. Am. Chem. Soc., 2011. P. 477–517.

Sorption of Uranium, Neptunium, and Plutonium onto Pyrite, Siderite, and Hematite after Their Microbial Transformation under the Conditions of Upper Aquifers

G. D. Artem'ev^a, Yu. V. Konevnik^a, A. P. Novikov^b, and A. V. Safonov^{a, *}

^a*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, RAS,
Leninskii pr. 31, korp. 4, 119071 Moscow, Russia*

^b*Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,
RAS, ul. Kosygina 19, 119991 Moscow, Russia*

**e-mail: alexeysafonov@gmail.com*

Received September 13, 2024; revised October 23, 2024; accepted October 30, 2024

The effect that microorganisms taken from observation wells in the region of the decommissioned liquid radioactive waste (RW) repository, B-2 reservoir, of the Siberian Chemical Combine exert on the immobilization of uranium, plutonium, and neptunium on pyrite, siderite, and goethite was studied. The results of laboratory experiments and thermodynamic modeling show that the microbial transformation of iron-containing minerals leads to an increase in the immobilization of actinides due to the appearance of new biogenic ferriferrous and sulfide-ferriferrous mineral phases.

Keywords: uranium, neptunium, plutonium, pyrite, siderite, goethite, microbial transformation of minerals, thermodynamic modeling