

На правах рукописи

**ОБРУЧНИКОВА ЯНА АНДРЕЕВНА**

**ХИМИЧЕСКИЕ ФОРМЫ ТЕХНЕЦИЯ ПРИ ЕГО  
ВОССТАНОВЛЕНИИ И ОСАЖДЕНИИ В  
АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ**

02.00.01 – Неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва - 2013

Работа выполнена в лаборатории химии технеция  
Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук

Научный руководитель:

кандидат химических наук  
**Герман Константин Эдуардович**  
Институт физической химии и  
электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук,  
заведующий лабораторией химии технеция

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор  
**Алиханян Андрей Сосович**  
Институт общей и неорганической химии  
имени Н.С. Курнакова  
Российской академии наук,  
заведующий лабораторией физических  
методов исследования строения и  
термодинамики неорганических соединений

доктор химических наук  
**Юсов Александр Борисович**  
Институт физической химии и  
электрохимии имени А.Н. Фрумкина  
Российской академии наук,  
главный научный сотрудник лаборатории  
химии трансурановых элементов

Ведущая организация: Московский государственный университет имени  
М.В. Ломоносова.

Защита состоится 12 декабря 2013 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании  
диссертационного совета Д 212.204.07 в Российском химико-технологическом  
университете имени Д.И. Менделеева по адресу: 125047 г. Москва, Миусская пл., 9  
в конференц-зале.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре  
Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «    » ноября 2013 г.

Просьба отправлять отзывы по адресу: d20407@mustr.ru

Ученый секретарь диссертационного  
совета Д 212.204.07,  
кандидат химических наук

Шаталов К.И.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность проблемы.** Углубление знаний особенностей химического поведения элементов в наукоёмких процессах переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) способствует обеспечению стабильности, безопасности и эффективности их осуществления. В настоящее время при переработке ОЯТ как в России, так и за рубежом используется Пурекс-процесс, ключевой операцией которого является выделение и разделение экстрагированных трибутилфосфатом урана и плутония путем восстановления последнего. Присутствие в азотнокислых растворах, полученных при растворении ОЯТ макрокомпонента – технеция, образующегося при делении урана (~ 1 кг на тонну U), оказывает негативное влияние на протекание процесса восстановления плутония гидразином, что вызвано каталитическими свойствами пертехнетат-иона. Сложность в управлении процессом восстановления плутония в присутствии технеция связана с тем, что технеций, способный проявлять степени окисления от 0 до +7, частично находится в растворах в виде неточно идентифицируемых, труднорастворимых, полимерных химических форм.

Несмотря на имеющиеся модели поведения технеция при экстракции трибутилфосфатом, его распределение в реальных многокомпонентных системах зависит от наличия неучтенных экстрагируемых форм технеция в различных окислительных состояниях (V и VI) в водной и органической фазах. В связи с этим исследование природы и поведения химических форм технеция, имеющих место при осуществлении Пурекс-процесса, весьма актуально для совершенствования описания и управления этим процессом.

Хранение радиоактивных отходов, содержащих технеций – долгоживущий радионуклид, является потенциально опасным в связи с высокой миграционной способностью однозарядного пертехнетат-иона. Для уменьшения опасности хранения отходов необходимо количественно выделить из них технеций для его дальнейшей трансмутации в ядерных реакторах или иммобилизации в устойчивые матрицы. Технеций может быть осажден из раствора в виде труднорастворимых соединений с большими по размеру органическими катионами, например, с различными катионами тетраалкиламмония, с последующим переводом их в металлический технеций или его карбид. Однако, данные по растворимости пертехнетатов тетраалкиламмония противоречивы, что определяет актуальность детального изучения физико-химических характеристик этого процесса.

**Цель работы.** Исследование валентных форм технеция и определение их физико-химических характеристик при его восстановлении в азотнокислой среде в присутствии ионов тория и циркония, как аналогов плутония(IV); исследование и

термодинамическое описание процесса образования труднорастворимых соединений технеция с тетраалкиламмонием в азотнокислых растворах.

### **Направления и задачи работы.**

1. Исследовать последовательность превращений химических форм технеция в окислительно-восстановительных реакциях в азотнокислой среде в присутствии ионов тория и циркония и азотсодержащих восстановителей (гидразина и гидроксиламина).

2. Определить кинетические параметры последовательных реакций восстановления ионных форм технеция(VII, V, IV) гидразин нитратом в азотнокислых растворах в присутствии тория и циркония и установить состав образующихся комплексов и факторы, влияющие на их устойчивость.

3. Провести систематический анализ и изучение физико-химических свойств малорастворимых пертехнетатов тетраалкиламмония.

4. Сформулировать рекомендации для усовершенствования Пурекс-процесса при переработке ОЯТ с целью оптимизации разделения урана и плутония, а также улучшения их очистки от технеция и методов выделения технеция для его захоронения или трансмутации.

### **Научная новизна работы** заключается в следующем:

1. Установлено, что восстановление Tc(VII) азотсодержащими восстановителями (гидразином и гидроксиламином) в растворах азотной кислоты при повышенной температуре ( $55 \div 60$  °C) проходит через несколько промежуточных стадий с образованием различных валентных форм технеция (V, IV и смешанных форм), в том числе ранее неизвестного комплекса, содержащего пятивалентный технеций.

2. Впервые показано, что присутствие тория(IV) или циркония(IV) в системе азотная кислота – гидразин / гидроксилламин – технеций(VII) приводит к увеличению времени жизни впервые обнаруженных комплексов технеция(V). Стабильность нового комплекса Tc(V) зависит от соотношения Tc(V):Me(IV) (Me = Th, Zr), время жизни может достигать нескольких суток и недель при повышенной ( $55 \div 60$  °C) и комнатной температурах соответственно. Впервые определены спектрофотометрические характеристики комплексов технеция(V).

3. Уточнены значения растворимости, произведения растворимости и энергии Гиббса растворения пертехнетата тетрапропиламмония при температуре 298 К в воде. Измерена растворимость пертехнетата тетрабутиламмония в воде при  $291 \div 303$  К, впервые определены температурная зависимость его произведения растворимости и стандартные термодинамические величины растворения  $\Delta_{\text{раст}}H^\circ$ ,  $\Delta_{\text{раст}}G^\circ$ ,  $\Delta_{\text{раст}}S^\circ$  этого соединения.

**Практическая значимость работы.** Установлено, что негативное влияние технеция на стадию восстановительного разделения урана и плутония при переработке ОЯТ может быть связано с образованием комплекса технеция(V) состава  $\text{MeO}(\text{TcO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Me}(\text{OH})_2(\text{TcO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Me} = \text{Th}, \text{Zr}$  и, возможно,  $\text{Pu}(\text{IV})$ ).

На основе полученных в работе данных по окислительно-восстановительному поведению технеция сформулированы рекомендации для усовершенствования Пурекс-процесса.

Получены справочные данные по растворимости и термодинамическим характеристикам пертехнетатов тетрапропил- и тетрабутиламмония в воде, азотнокислых и щелочных растворах.

Использование пертехнетата тетрапропиламмония по сравнению с осаждением пертехнетата калия позволяет значительно повысить выход технеция при выделении его из растворов, образующихся при переработке ОЯТ, сохранив высокие коэффициенты очистки технеция от  $^{239}\text{Pu}$  и  $^{106}\text{Ru} - (0,5 - 1,5) \cdot 10^2$  и  $(6,0 - 7,5) \cdot 10^2$  соответственно.

**Апробация работы и публикации.** По материалам диссертационной работы опубликована 1 печатная работа в журнале, включенном в перечень рекомендованных ВАК, а также 8 тезисов и материалов докладов на конференциях. Результаты работы были представлены в виде устных и стендовых докладов на 7 российских и международных конференциях, в том числе на 6-ом Международном симпозиуме по Tc-Re (ЮАР, 2008), 4-ой Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (Москва, 2009), 7-ом Международном симпозиуме по Tc-Re (Москва, 2011), 7-ой Европейской летней школе по супрамолекулярным, межагрегатным взаимодействиям и химии разделений для проблем радиохимии (Москва, 2012), 7-ой Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (Москва, 2012), конференции Ломоносов-2013 (Москва, 2013), 8-ой Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН (Москва, 2013).

**На защиту выносятся:**

1. Результаты изучения окислительно-восстановительного поведения технеция в реакции с гидразином или гидроксиламином в присутствии ионов тория или циркония при условиях, приближенных к условиям проведения Пурекс-процесса.

2. Кинетические характеристики реакции восстановления технеция(VII) гидразин нитратом в присутствии тория(IV) в азотной кислоте.

3. Условия стабилизации, вероятный состав и структура комплекса пятивалентного технеция, образующегося в реакции восстановления технеция(VII) гидразином и гидроксиламином в азотной кислоте.

4. Данные по растворимости и термодинамическим характеристикам растворения пертехнетатов тетраалкиламмония ( $C_nH_{2n+1})_4NTcO_4$  ( $n = 3, 4$ ).

**Личный вклад автора** состоит в проведении экспериментальной работы, обработке полученных данных, обсуждении и обобщении результатов экспериментов. Все эксперименты и расчеты выполнены непосредственно автором.

**Структура и объем диссертации.** Диссертационная работа изложена на 130 страницах печатного текста и состоит из введения, литературного обзора, методической части, трёх глав, в которых изложены основные результаты с их обсуждением, выводов, списка цитируемой литературы из 109 наименований и приложения с дополнительными рисунками. Работа содержит 19 таблиц и 51 рисунок.

### Содержание работы

**Глава 1. Обзор литературы.** Обобщены данные по поведению технеция в различных степенях окисления в водных растворах. Проанализированы литературные сведения по восстановлению технеция(VII) в азотнокислых растворах. Малая изученность химии промежуточных валентных форм технеция вероятно ответственна за неоптимальные режимы осуществления восстановительного разделения урана и плутония в Пурекс-процессе.

**Глава 2. Методы исследований.** Обнаружение и изучение комплексообразования технеция в растворе осуществляли с помощью спектрофотометрического метода. Для определения кинетических параметров последовательных окислительно-восстановительных реакций комплексов технеция при температуре от 55 до 60 °C был использован спектрофотометр марки SHIMADZU UV-VIS-NIR Recording Spectrophotometer UV-3100, укомплектованный термостатируемым кюветодержателем оригинальной конструкции и термостатом, обеспечивающими поддержание заданной температуры с точностью  $\pm 1$  градус. При отсутствии необходимости в постоянном поддержании повышенной температуры использовали спектрофотометр VARIAN CARY 50. Для измерения растворимости пертехнетатов тетраалкиламмония использовали относительные  $\beta$ -сцинтилляционные определения концентрации  $^{99}Tc$  с помощью сцинтилляционного счетчика Beckman-5000 в бескалиевых пробирках и GL сцинтилляционном коктейле.

**Глава 3. Восстановление технеция(VII) гидразином в азотнокислой среде.** Восстановление семивалентного технеция нитратом гидразина независимо от присутствующих в системе катионов тория(IV) или циркония(IV) в азотнокислой

среде при повышенной температуре ( $55 \div 60$  °C) протекает через несколько промежуточных стадий и завершается за 2 – 3 часа: 1) восстановление Tc(VII), который оптически невидим в изучаемой области 375 – 750 нм, с образованием промежуточной формы Tc(IV) с плечом при 400 нм (рис. 1а); 2) начало каталитического цикла с последующим разрушением гидразина азотной кислотой, сопровождающееся разрушением Tc(IV) и образованием неидентифицированной промежуточной формы Tc(X), внешне характеризующееся уменьшением значения оптической плотности и возможно содержащей технеций в смешанной степени окисления (IV-V) (рис. 1б); 3) образование конечной формы технеция, имеющей характерный пик поглощения при  $475 \pm 5$  нм и коэффициент экстинкции 80 л/моль·см (рис. 1в), которой наиболее вероятно является комплекс Tc(V), окрашивающий раствор в розовый цвет. Соотношение содержания различных валентных форм технеция во времени представлено на рис. 1г.

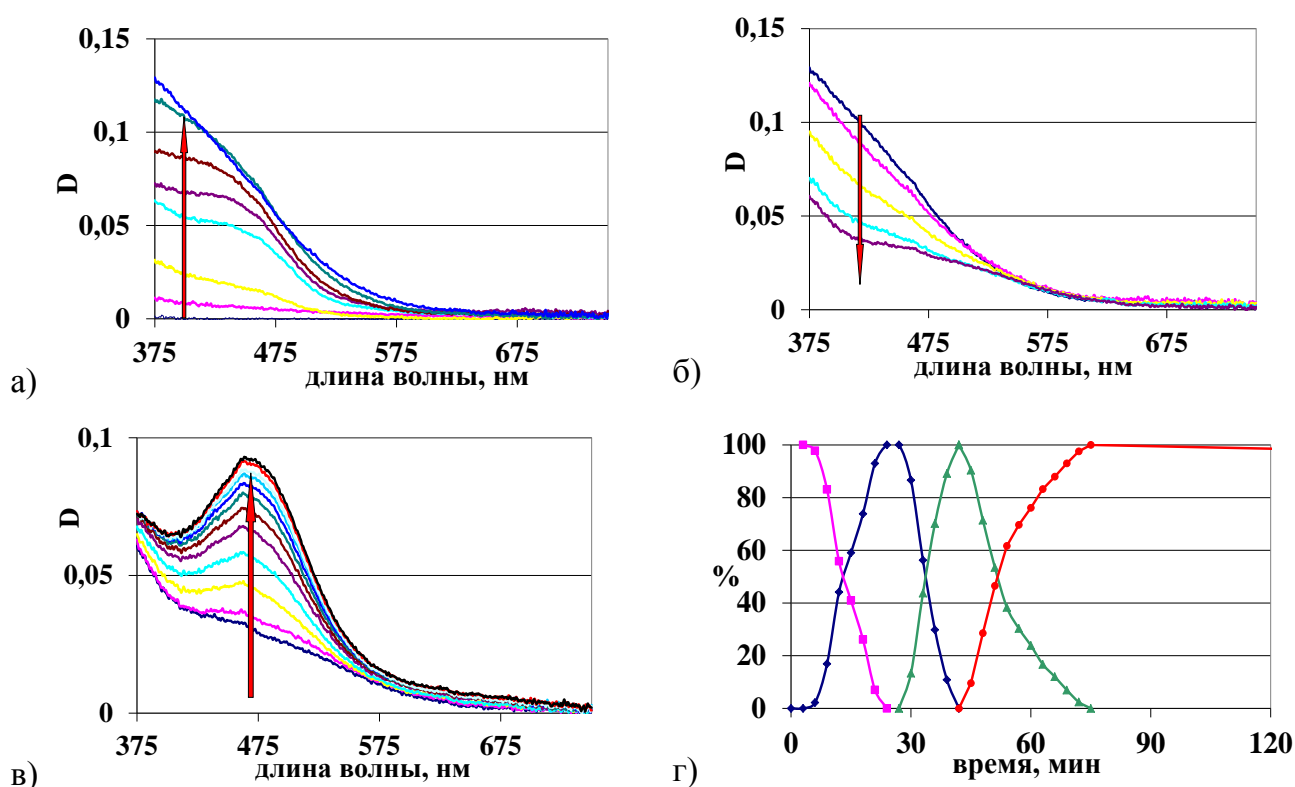


Рис. 1. Спектры поглощения раствора при концентрации, моль/л:  $\text{KTcO}_4 - 1,52 \cdot 10^{-3}$ ,  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 - 3,32 \cdot 10^{-3}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3 - 0,255$ ;  $\text{HNO}_3 - 1,5$ ; (температура –  $(55 \pm 1)$  °C). а) образование Tc(IV); б) разрушение Tc(IV); в) образование Tc(V). Интервал записи спектров поглощения составляет 2 мин. г) зависимость процентного соотношения количеств валентных форм технеция, одновременно присутствующих в растворе, от времени (■ – Tc(VII); ◆ – Tc(IV); ▲ – Tc(X); ● – Tc(V))

В отличие от других мгновенно диспропорционирующих соединений технеция(V) полученный комплекс более устойчив во времени. При постоянном поддержании повышенной температуры ( $55 \div 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ) его разрушение происходит в течение 5 суток, а при комнатной температуре комплекс стабилен неделями.

Катионы тория и циркония выбраны как аналоги плутония(IV) вследствие возможности существования комплекса пятивалентного технеция с плутонием(IV). Таким образом, по мере накопления технеция(V) закомплексованный плутоний будет восстанавливаться медленнее и может попасть в органическую фазу, загрязняя уран, в ходе Пурекс-процесса.

В отсутствие катионов тория или циркония в растворе спектры поглощения имеют аналогичный характер, и реакция завершается образованием комплекса Tc(V), который, однако, нестабилен и разрушается полностью за несколько часов.

Предположение об образовании пятивалентного технеция подтверждается полной обратимостью реакции восстановления технеция(VII) гидразином, характеризующейся разрушением конечного комплекса и последующим восстановлением до Tc(IV) через промежуточную форму Tc(X), а также отсутствием Tc(VI) в водных растворах из-за его мгновенного диспропорционирования.

По зависимости оптической плотности от времени для различных длин волн рассчитаны кинетические характеристики стадий процесса восстановления технеция(VII) в присутствии тория(IV) при температуре  $(55 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ . Для первой и второй стадий порядок реакции по технецию равен нулю, для третьей – единице. Константы скорости первой и второй стадий примерно равны и увеличиваются с ростом концентрации технеция (рис. 2) из-за его каталитических свойств.

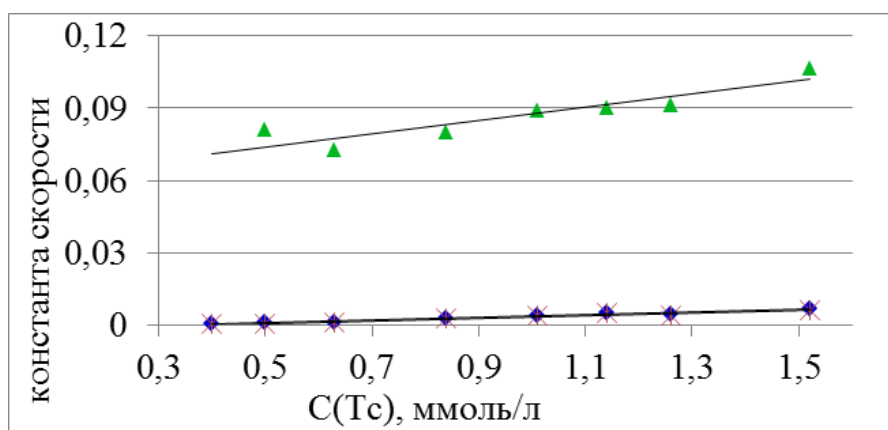


Рис. 2. Зависимость константы скорости от концентрации технеция для каждой стадии:  $\blacklozenge$  – первая (ммоль/л · мин);  $\blacktriangleright\blacktriangleleft$  – вторая (ммоль/л · мин);  $\blacktriangle$  – третья (мин<sup>-1</sup>) при концентрации, моль/л: Tc –  $(0,40 \div 1,52) \cdot 10^{-3}$ ; Th –  $3,32 \cdot 10^{-3}$ ; N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> – 0,255; HNO<sub>3</sub> – 1,5



Реакция восстановления технеция(VII) в присутствии циркония(IV) протекает очень медленно. На начальном этапе реакции образуются и разрушаются промежуточные соединения технеция с образованием соединения Tc(IV), которое разрушается медленно (рис. 3).

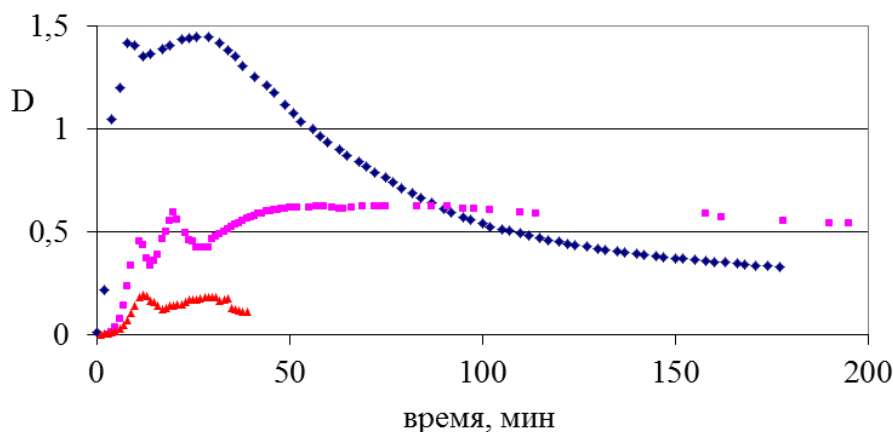


Рис. 3. Зависимость оптического поглощения от времени при 400 нм для раствора, содержащего Tc(IV), при концентрации, моль/л: Zr –  $3,32 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{HNO}_3$  – 1,5;  $\text{N}_2\text{H}_5\text{NO}_3$  – 0,255 (♦ – Tc –  $6,64 \cdot 10^{-3}$ ; ■ – Tc –  $3,32 \cdot 10^{-3}$ ; ▲ – Tc –  $1,52 \cdot 10^{-3}$ )

Спустя два дня с момента начала реакции при постоянном поддержании повышенной температуры ( $(60 \pm 1)^\circ\text{C}$ ) были получены спектры, которые свидетельствуют об одновременном присутствии нескольких валентных форм технеция. Для интерпретации полученных результатов применяли разложение спектров с использованием распределения Гаусса с помощью компьютерной программы ORIGIN (рис. 4).

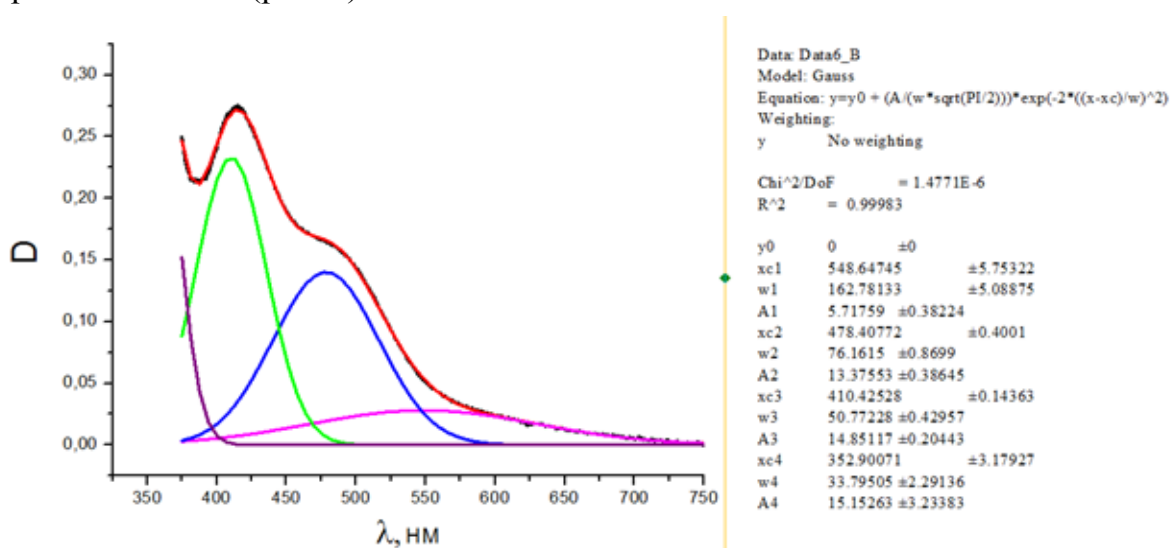


Рис. 4. Пример разложения спектров поглощения с учетом присутствия в растворе технеция в четырех состояниях

Получены зависимости оптической плотности при длине волны 475 нм, характеризующей положение пика поглощения комплекса, содержащего пентавалентный технеций, от его концентрации (рис. 5).

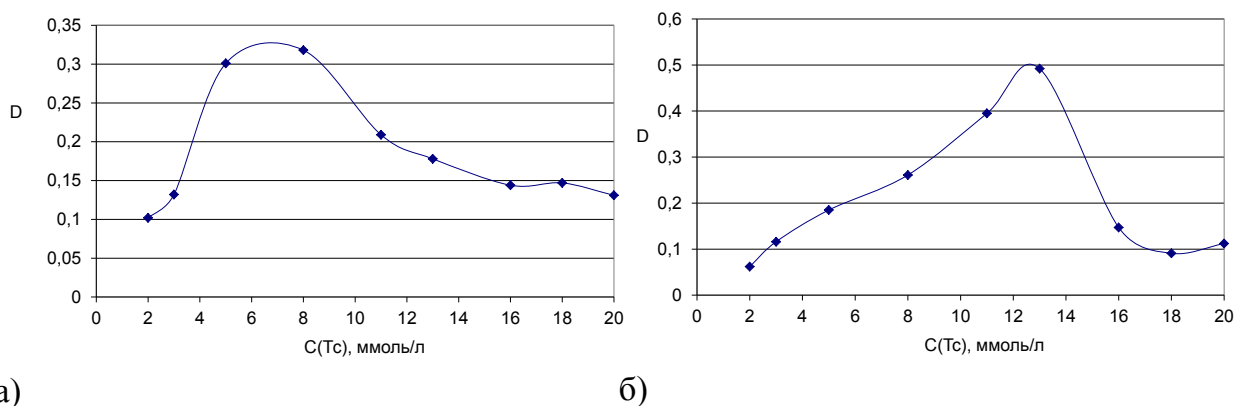


Рис. 5. Зависимость оптического поглощения раствора, содержащего Tc(V), при 470 нм от концентрации технеция при концентрациях, моль/л: а) Zr –  $3,32 \cdot 10^{-3}$ ; Tc –  $(2 \div 20) \cdot 10^{-3}$ ; HNO<sub>3</sub> – 1,5; N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> – 0,255; б) Zr –  $6,64 \cdot 10^{-3}$ ; Tc –  $(2 \div 20) \cdot 10^{-3}$ ; HNO<sub>3</sub> – 1,5; N<sub>2</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>3</sub> – 0,255

При соотношении Tc : Zr = 2 : 1 наблюдается максимальное значение оптической плотности, характерное для изучаемого комплекса, который стабилизируется при избытке циркония(IV) (тория(IV)). При недостатке циркония(IV) (тория(IV)) образующийся Tc(IV) выступает в роли эффективного катализатора реакции окисления гидразина азотной кислотой и по окончании разложения гидразина технеций(V) окисляется до Tc(VII).

На основании того, что пентавалентный технеций в растворах присутствует в виде аниона TcO<sub>3</sub><sup>-</sup>, а цирконий в виде цирконил-иона – ZrO<sup>2+</sup> (рис. 6а) либо гидролизованного иона Zr<sup>4+</sup> (рис. 6б), а также экспериментально полученного соотношения между технецием и цирконием, предложены простейшие структуры комплекса.

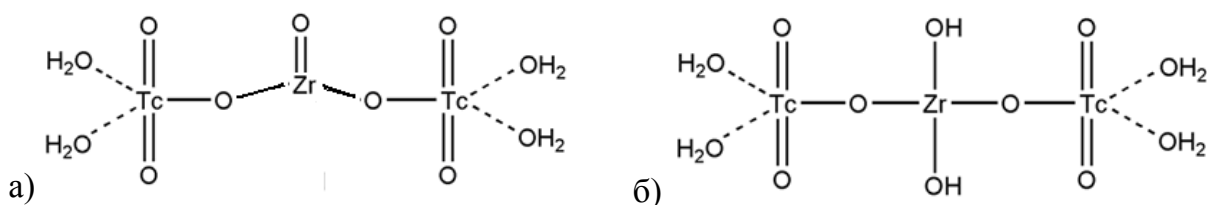
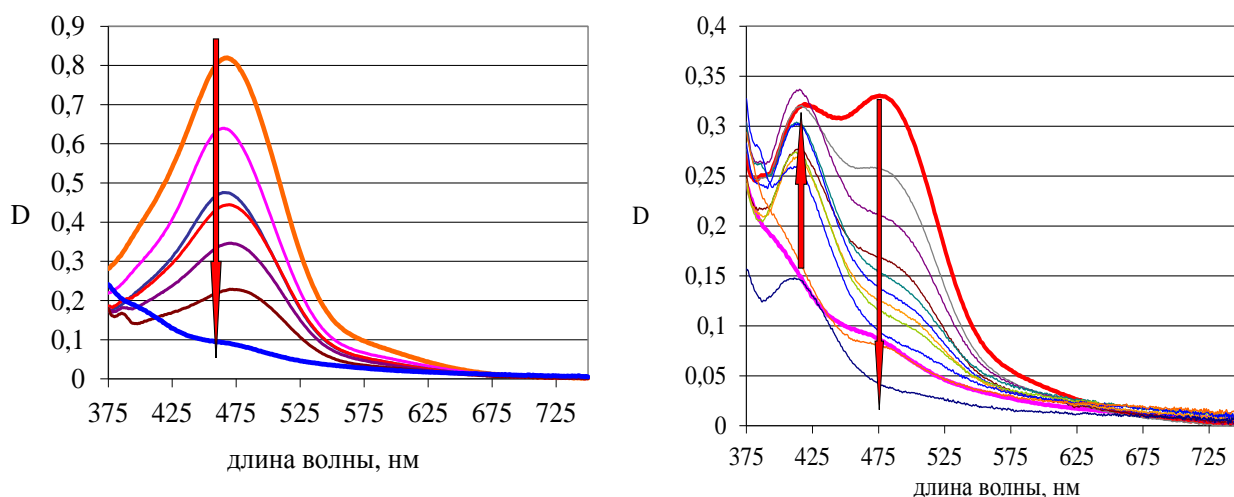


Рис. 6. Простейшая структура комплекса, содержащего Tc(V): а) с цирконил-ионом ZrO<sup>2+</sup>; б) с гидролизованным ионом Zr<sup>4+</sup>

Аналогичным способом были проанализированы спектры поглощения растворов, содержащих технеций и торий, с различной кислотностью, полученные спустя два месяца с начала реакции (рис. 7).



а) б)

Рис. 7. Спектры поглощения, полученные для растворов Тс – Тh – азотная кислота – гидразин с различным содержанием кислоты спустя 2 месяца с начала эксперимента при концентрации, моль/л: Тс –  $2,17 \cdot 10^{-3}$ ; Тh –  $3,32 \cdot 10^{-3}$ ;  $N_2H_5NO_3$  – 0,255; а)  $HNO_3$  – (0,8 ÷ 2,6); б)  $HNO_3$  – (2,6 ÷ 6,2)

При этом наиболее стабильный комплекс, содержащий Тс(V), формируется при кислотности 0,8 моль/л (рис. 8). Вероятно, количество накопленного комплекса при определенной кислотности зависит, в том числе, и от времени, прошедшего с начала реакции.

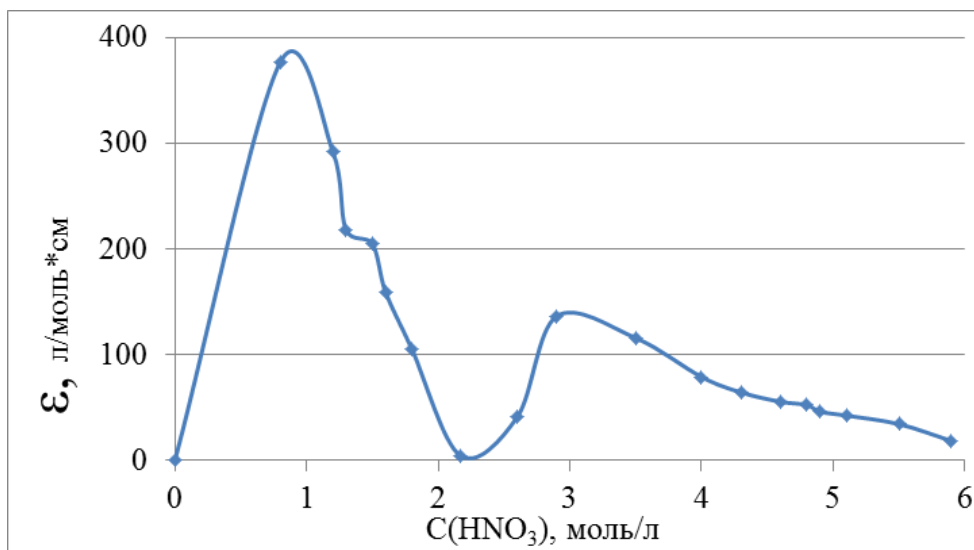


Рис. 8. Зависимость коэффициента экстинкции комплекса, содержащего Тс(V), от кислотности раствора спустя 2 месяца с начала реакции

**Глава 4. Восстановление технеция(VII) гидроксиламином в азотной кислоте.**

Процесс восстановления технеция(VII) гидроксиламином, обладающим меньшей

восстановительной способностью по сравнению с гидразином, протекает гораздо медленнее. При постоянном поддержании повышенной температуры ( $(60 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ ) в системе  $\text{Tc(VII)} - \text{Zr(IV)} - \text{NH}_2\text{OH} - \text{HNO}_3$  технеций последовательно восстанавливается, образуя несколько промежуточных соединений: форма технеция с пиком поглощения при 500 нм в течение нескольких дней переходит в иную форму с характерным широким пиком при 675 нм. Конечный раствор имеет зелено-желтую окраску, что в соответствии с литературными данными [Gong C.-M. S., Lukens W., Poineau F., Czerwinski K. Reduction of pertechnetate by acetohydroxamic acid: formation of  $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{AHA})(\text{HO})]$  and implications for the UREX process // Inorg. Chem. 2008. V. 47. № 15. P. 6281-6288] свидетельствует о наличии в нем  $\text{Tc(IV)}$ -дигидроксиламина. Для системы с аналогичными параметрами, содержащей торий(IV), затрачиваемое на реакцию время составляет несколько недель.

После двухдневного поддержания повышенной температуры и последующего понижения ее до комнатной реакция продолжает идти, при этом накапливается устойчивое месяцами соединение с пиком поглощения при 500 нм темно-красного цвета, присущего пятивалентным соединениям технеция (рис. 9). Вероятно эта форма предшествует образующейся при температуре  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  форме  $\text{Tc(IV)}$  с пиком при 675 нм.

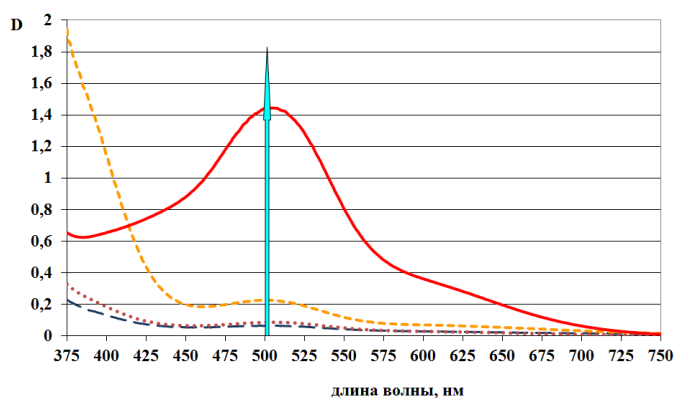


Рис. 9. Спектры поглощения, полученные для раствора при концентрации, моль/л:  $\text{Tc} - 4 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{Th} - 2 \cdot 10^{-3}$ ;  $\text{NH}_2\text{OH} - 0,22$ ;  $\text{HNO}_3 - 0,75$ . Температура –  $(60 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ . Время, прошедшее с начала реакции: - - - - 3,5 ч; ••• - 6,5 ч; - - - - 30 ч; — - - - 2 недели. Направление стрелки показывает увеличение времени, прошедшего с момента начала реакции

## **Глава 5. Применение малорастворимых соединений для выделения технеция из азотнокислых растворов и перевода его в металл.**

Для осаждения технеция из радиоактивных отходов (РАО) необходимо использовать катион органического соединения, не содержащий мышьяк или фосфор – элементы, негативно влияющие на остекловывание. Образующееся соединение с технецием не должно сокристаллизовываться с нитрат-ионами, чтобы не происходило

образование взрывоопасных соединений. Такими свойствами обладают катионы ряда тетраалкиламмония  $(C_nH_{2n+1})_4N^+$  ( $n = 3 \div 5$ ), образующие с пертехнетат-ионами труднорастворимые соединения  $(C_nH_{2n+1})_4NTcO_4$  ( $n = 3 \div 5$ ), представляющие собой легкосжигаемые отходы.

В работе изучены свойства пертехнетатов тетрапропил- и тетрабутиламмония.

Для определения произведения растворимости пертехнетатов тетрапропил- и тетрабутиламмония средний ионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}$  рассчитывали по уравнению Дэвиса (1), применимому для растворов с ионной силой, не превышающей 0,5 моль/кг  $H_2O$ .

$$\lg \gamma_{\pm} = -0,510 |Z_+ Z_-| (\sqrt{I} / (1 + \sqrt{I}) - 0,3I) \quad (1)$$

где  $Z_+$ ,  $Z_-$  - заряды ионов,  $I$  – ионная сила:

$$I = 0,5 \sum m_i Z_i^2 \quad (2)$$

где  $m_i$  – моляльность (концентрация),  $Z_i$  – заряд иона.

Произведение растворимости ПР найдено по уравнению (3), где  $n = 3, 4$ .

$$ПР = \gamma_{\pm}^2 [(C_nH_{2n+1})_4N^+][TcO_4^-] \quad (3)$$

Величина произведения растворимости  $(C_3H_7)_4NTcO_4$  (табл. 1) при больших концентрациях гидроксида тетрапропиламмония в растворе ( $[(C_3H_7)_4N^+] > 0,1$  моль/л) отклоняется от значений, полученных для растворов с небольшой ионной силой, даже при введении поправок на коэффициент активности по уравнению (1), что может быть обусловлено образованием ассоциатов, как и в случае с  $(C_4H_9)_4NTcO_4$ .

Таблица 1.

Растворимость  $(C_3H_7)_4NTcO_4$  и его произведение растворимости как функция концентрации  $[(C_3H_7)_4N^+]$  (расчет по уравнению Дэвиса)

Концентрация $[(C_3H_7)_4N^+]$ , моль/л	$[TcO_4^-] \cdot 10^3$ , моль/л	$\gamma_{\pm}$	ПР $\cdot 10^5$ , моль <sup>2</sup> /л <sup>2</sup>	$\Delta G$ , кДж/моль
0,0087	8,7	0,907	$6,2 \pm 0,5$	$24,0 \pm 0,5$
0,014	6,0	0,879	$6,5 \pm 0,6$	$23,9 \pm 0,5$
0,0172	5,0	0,871	$6,5 \pm 0,6$	$23,9 \pm 0,5$
0,041	2,9	0,831	$8,2 \pm 0,8$	$23,3 \pm 0,6$
0,128	1,5	0,767	$11,3 \pm 0,7$	-
0,182	1,2	0,750	$12,3 \pm 0,7$	-
0,25	1,1	0,738	$14,6 \pm 0,8$	-
0,49	0,87	0,733	$22,9 \pm 1,0$	-
0,98	0,66	0,788	$40,1 \pm 2,0$	-

Использование  $(C_3H_7)_4NTcO_4$  позволяет втрое повысить выход технеция при выделении его из хвостового раствора от переработки ОЯТ по сравнению с осаждением пертехнетата калия.

Определено влияние концентрации азотной кислоты (рис. 10) и гидроксида тетраалкиламмония на растворимость пертехнетатов тетрапропил- и тетрабутиламмония. Растворимость  $(C_nH_{2n+1})_4NTcO_4$  ( $n = 3, 4$ ), определяемая по концентрации пертехнетат-ионов, уменьшается с ростом концентрации неиндифферентного электролита  $(C_nH_{2n+1})_4NOH$  в растворе.

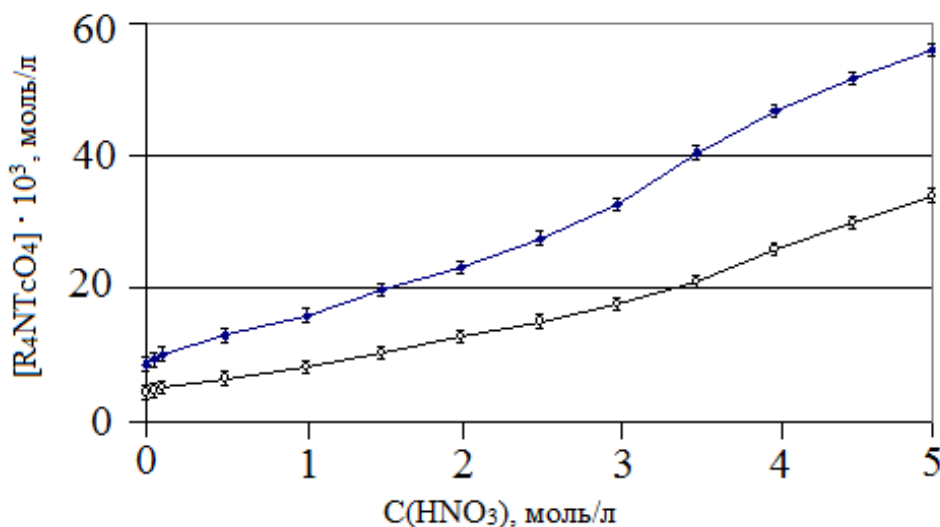


Рис. 10. Зависимость растворимости  $(C_3H_7)_4NTcO_4$  (●-●) и  $(C_4H_9)_4NTcO_4$  (○-○) от концентрации азотной кислоты.

Необходимость оценки коэффициентов очистки технеция от наиболее трудноудаляемых радионуклидов обусловлена тем, что для последующей трансмутации пригоден технеций, содержащий лишь незначительные примеси радионуклидов. При осаждении технеция гидроксидом тетрапропиламмония из модельных растворов  $((2,0 - 7,5) \cdot 10^{-2}$  моль/л Tc в  $(3 - 4)$  моль/л  $HNO_3$ ,  $(2,0 - 7,5) \cdot 10^{-8}$  моль/л  $^{239}PuO_2(NO_3)_2$  и  $5,7$  мКи/л  $^{106}Ru(NO)(NO_3)_3$ , денитрифицированных до  $(1 - 1,2)$  моль/л  $HNO_3$  при  $80$  °С коэффициенты очистки от  $^{239}Pu$  и  $^{106}Ru$  составили  $(0,5 - 1,5) \cdot 10^2$  и  $(6,0 - 7,5) \cdot 10^2$  соответственно. Выход Tc варьировал в пределах  $70 - 85$  %. В случае образцов, не предназначенных для трансмутации, значительное увеличение выхода было возможно введением небольших количеств рения в качестве носителя.

Получены температурные зависимости растворимости (рис. 11) и произведения растворимости (рис. 12) пертехнетата тетрабутиламмония в довольно узком температурном диапазоне (18 ÷ 30 °С).

Рекомендуемые значения стандартных термодинамических величин для растворимости пертехнетата тетрабутиламмония составляют:

$$\Delta_{\text{раст}}H_{298}^{\circ}((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NTcO}_4, \text{ крист}) = (14,88 \pm 0,35) \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_{\text{раст}}G_{298}^{\circ}((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NTcO}_4, \text{ крист}) = (27,38 \pm 0,45) \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_{\text{раст}}S_{298}^{\circ}((\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NTcO}_4, \text{ крист}) = (-41,95 \pm 0,70) \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

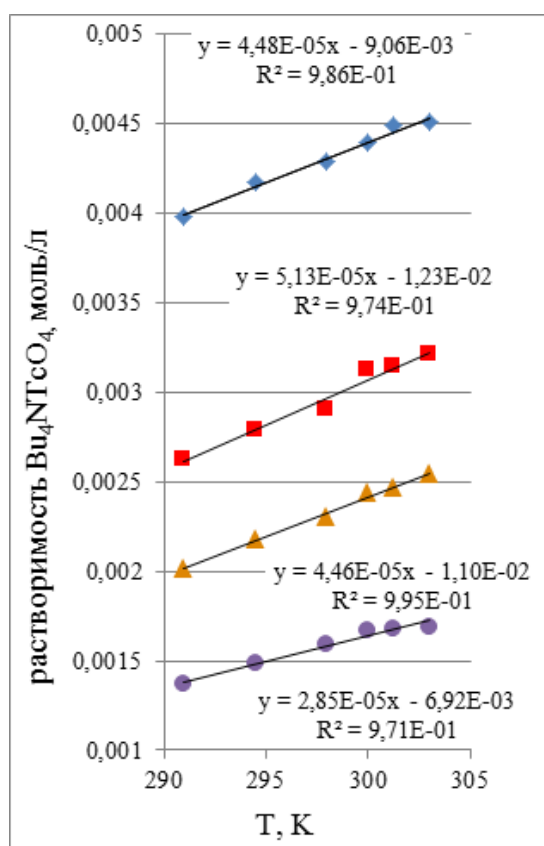


Рис. 11. Зависимость растворимости  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NTcO}_4$  от температуры при различном содержании  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NOH}$ , моль/л: ◆ - 0; ■ - 0,005; ▲ - 0,01; ● - 0,015

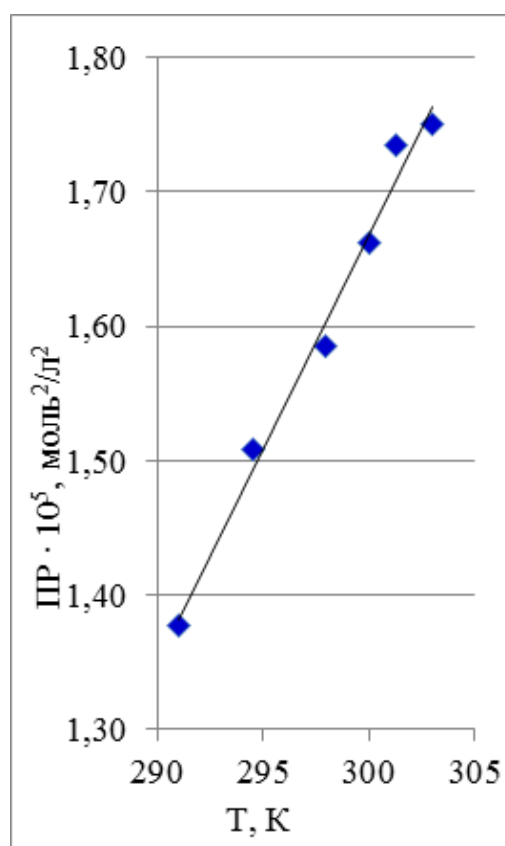


Рис. 12. Зависимость произведения растворимости  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NTcO}_4$  от температуры

Соединения, содержащие тетрапропил- и тетрабутиламмоний, могут быть использованы в качестве осадителей для перевода технеция из растворов переработанного ОЯТ в малорастворимую форму вследствие низких значений растворимости и взрывобезопасности образующихся пертехнетатов.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые обнаружено, что процесс восстановления Tc(VII) азотсодержащими восстановителями (гидразином и гидроксиламином) в азотнокислых растворах (0,75 – 1,5 моль/л) не заканчивается образованием Tc(IV), а протекает путем последовательных превращений ряда валентных форм технеция, зависящих от вида восстановителя.

2. Впервые найдено, что в ходе восстановления технеция гидразином в азотнокислом растворе при наличии тория(IV) или циркония(IV) происходит стабилизация комплекса технеция(V), имеющего характерный пик поглощения при  $475 \pm 5$  нм, определяющий розовую окраску раствора. Технеций(V) образует стабильные комплексы с Th(IV) и Zr(IV) в азотнокислых растворах с соотношением Tc(V) : Me(IV) = 2 : 1 состава  $\text{MeO}(\text{TcO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Me}(\text{OH})_2(\text{TcO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (Me = Th, Zr), которые в зависимости от свойств среды устойчивы от нескольких часов до нескольких месяцев.

3. Найдены порядки реакции и константы скорости для трех стадий реакции восстановления технеция(VII) гидразином в присутствии тория(IV) в азотнокислой среде при температуре  $(55 \pm 1)$  °С. Для первых двух стадий порядок реакции равен нулю, константы скорости варьируются в диапазоне  $((0,10 \div 6,65) \pm 0,09) \cdot 10^{-3}$  ммоль/л · мин при концентрации технеция  $(0,40 \div 1,52)$  ммоль/л. Для третьей стадии порядок реакции равен единице, константа скорости увеличивается с ростом концентрации технеция в интервале  $0,40 \div 1,52$  ммоль/л от  $(7,29 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$  до  $(10,65 \pm 0,09) \cdot 10^{-2}$  мин<sup>-1</sup>.

4. Установлено, что при использовании в качестве восстановителя гидроксиламина в условиях постоянного поддержания температуры  $(55 \div 60)$  °С образуется комплекс технеция(V), имеющий характерный пик поглощения при  $500 \pm 5$  нм, который затем восстанавливается до технеция(IV), имеющего пик поглощения при  $675 \pm 5$  нм. Установлено, что при поддержании температуры  $58 \pm 1$  °С в течение двух дней накапливается устойчивое при комнатной температуре месяцами темно-красное соединение пятивалентного технеция, имеющее характерный пик при  $500 \pm 5$  нм.

5. Уточнены значение растворимости и физико-химических параметров пертехнетата тетрапропиламмония. При температуре 298 К растворимость  $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NTcO}_4$  составляет  $(8,70 \pm 0,25) \cdot 10^{-3}$  моль/л; произведение растворимости при



ионной силе менее 0,05 моль/кг воды –  $(6,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>; энергия Гиббса растворения –  $24,0 \pm 0,5$  кДж/моль. Растворимости  $(C_nH_{2n+1})_4NTcO_4$  ( $n = 3, 4$ ) повышаются с увеличением кислотности раствора.

6. Установлено, что при повышении температуры от 291 К до 303 К значение растворимости пертехнетата тетрабутиламмония в водном растворе увеличивается от  $(3,98 \pm 0,50) \cdot 10^{-3}$  до  $(4,50 \pm 0,50) \cdot 10^{-3}$  моль/л. При температуре 298 К растворимость  $(C_4H_9)_4NTcO_4$  составляет  $(4,28 \pm 0,25) \cdot 10^{-3}$  моль/л; произведение растворимости –  $(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$  моль<sup>2</sup>/л<sup>2</sup>. Стандартные термодинамические величины растворения  $\Delta_{\text{раст}}H^\circ$ ,  $\Delta_{\text{раст}}G^\circ$ ,  $\Delta_{\text{раст}}S^\circ$  при температуре 298 К составляют  $(14,88 \pm 0,35)$  кДж/моль,  $(27,38 \pm 0,45)$  кДж/моль,  $(-41,95 \pm 0,70)$  Дж/моль · К соответственно.

7. Установлено, что образование впервые найденного в работе комплекса Tc(V) состава  $MeO(TcO_3)_2 \cdot nH_2O$  или  $Me(OH)_2(TcO_3)_2 \cdot nH_2O$  ( $Me = Th, Zr$ ) является причиной уменьшения коэффициентов очистки урана и плутония от технеция. Для улучшения очистки урана от технеция при проведении Пурекс-процесса рекомендуется использовать более сильный восстановитель, чем гидразин или гидроксилламин, способный перевести технеций в низкие степени окисления (II, III, IV).

8. Для осаждения технеция из растворов переработанного ОЯТ с целью перевода технеция в металл или карбид для дальнейшей трансмутации рекомендуется использовать тетрапропил- или тетрабутиламмоний.

#### **Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Герман К. Э., Григорьев М. С., Ден Овер К., Марук А. Я., Обручникова Я. А. Структура и растворимость пертехнетата и перрената тетрапропиламмония // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 58. № 6. С. 782–786.
2. German K. E., Obruchnikova Ya. A., Tumanova D. N., Peretruxhin V. F., Moisy Ph. Technetium catalytic effect and speciation in nitric acid solutions in presence of Np(V), Th(IV) and Zr(IV) and reducing nitrogen derivatives // Proceedings of the 7<sup>th</sup> International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, July 4-8, 2011, Moscow. P. 114–119.
3. Обручникова Я. А. Влияние многозарядных катионов металлов (Th и Zr) на стабилизацию комплексов технеция (IV и V) в присутствии азотсодержащих

восстановителей (гидразина и гидроксиламина) // Тезисы докладов 4-ой Конференции молодых ученых, аспирантов и студентов ИФХЭ РАН. Москва, 2009. С. 132.

4. Обручникова Я. А., Григорьев М. С., Перетрухин В. Ф., Герман К. Э. Синтез, кристаллическая структура и свойства перренатов и пертехнетатов тетрапропил- и тетрапентиламмония // Тезисы докладов 7-ой конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. ИФХЭ РАН, 2012. Москва. С. 80.

5. Обручникова Я. А., Марук А. Я., Герман К. Э., Григорьев М. С.. Структура и термодинамические характеристики растворимости пертехнетата и перрената тетрапропиламмония // Тезисы докладов XX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», секция Химия, подсекция «Радиохимия и радиоэкология», 8-13 апреля, 2013, Москва. С. 41.

6. Obruchnikova Ya. A. Speciation and separation chemistry of Tc for SNF reprocessing // Proceedings of the 7th European summer school on supramolecular, intermolecular, interaggregate interactions and separation chemistry, July 20-23, 2012, Moscow. P. 288-295.

7. German K. E., Obruchnikova Ya. A., Tumanova D. N., Peretruxhin V. F., Moisy Ph. Technetium catalytic effect and speciation in nitric acid solutions in presence of Np(V), Th(IV) and Zr(IV) and reducing nitrogen derivatives // 7<sup>th</sup> International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, Abstracts, July 4-8, 2011, Moscow. P. 62–63.

8. German K. E., Obruchnikova Ya. A., Moisy Ph., Lecomte M., Peretruxhin V. F. Stabilisation of Tc(V) ions in nitric acid and hydrazinium nitrate media in presence of Th(IV) // 6-th International Symposium on Technetium and Rhenium, October 7-10, 2008, NMMU-Port Elizabeth. P. 29.

9. Обручникова Я. А., Герман К. Э., Перетрухин В. Ф. Применение пертехнетатов тетрапропил- и тетрабутиламмония для выделения технеция из растворов ОЯТ // Тезисы докладов 8-ой конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. ИФХЭ РАН, 2013. Москва. С. 50.