

2019

Министерство науки и высшего образования РФ

ИФХЭ РАН, МГУПП

Е.В. Белова, К.Э. Герман, Д.И. Ярыкин,
А.А. Бездомников, В.Г. Глухов, П.Г. Зеленин,
Ю.П. Курнышева, А.В. Макаров, М.Г. Миронова,
Ю.В. Никитина, Г.М. Сударев, А.О. Шкирдова

СОВРЕМЕННЫЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Монография

**Издательский дом Граница
Москва
2019**



ББК Ес25я73

К 14

УДК 543.87

Рецензенты: гл. н. сотр. ИФХЭ РАН, д-р хим. наук, проф., заслуж. работник науки В.Ф. Перетрухин, доцент Я.А. Обручникова (РХТУ им. Д.И.Менделеева)

**Е.В. Белова, К.Э. Герман, Д.И. Ярыкин, А.А. Бездомников, В.Г. Глухов,
П.Г. Зеленин, Ю.П. Курнышева, А.В. Макаров, М.Г. Миронова, Ю.В. Никитина,
Г.М. Сударев, А.О. Шкирдова А.В.,**

**СОВРЕМЕННЫЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В ФИЗИЧЕСКОЙ
ХИМИИ:** Монография. Москва, Издательский дом «Граница», 2019, 308 с.

Под редакцией проф. К.Э. Германа

Данная монография продукт семестровой работы преподавателей и аспирантов в соответствии с содержанием Государственных образовательных стандартов и программой дисциплин «Физическая химия», «Органическая химия», «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии», «Радиохимия» и «Педагогика» по соответствующим специальностям. В ней изложен анализ современного состояния науки по темам их диссертаций.

Предназначено для студентов химиков, аспирантов, научных работников и преподавателей.

ISBN 978-5-9933-0226-3

©ИФХЭ РАН. Москва, Издательство «Граница», 2019,. 308 с.

© Е.В. Белова, К.Э. Герман, Д.И. Ярыкин, А.А. Бездомников, В.Г. Глухов, П.Г. Зеленин, Ю.П. Курнышева, А.В. Макаров, М.Г. Миронова, Ю.В. Никитина, Г.М. Сударев, А.О. Шкирдова., 2019.

Компьютерный дизайн: Легкодимова Н.С.

Подписано в печать 23.12.2019 г. Формат 60х84/16. Бумага тип. Усл. печ. л. 37,2.
Уч.-изд. л. 36,9. Тираж 300 экз. Заказ № 1332.

Оригинал-макет подготовлен в «Издательский дом «Граница»
Москва, ул. 1905 года, д. 7, стр. 1
Эл.почта : granica_publish@mail.ru.
телефоны: +7 (499) 259-88-13 , +7 (495) 971-00-75

Глава VIII.

Извлечение технеция-99 природными углеродосодержащими материалами

Макаров А.В.

Первые литературные поиски я проводил на четвёртом курсе при подготовке учебной научно-исследовательской работы. Для этого использовал ресурс elibrary.ru, где необходима регистрация для просмотра найденных статей. Однако на данном ресурсе в основном находятся только статьи российских и СНГ журналов, что сильно сужало поиск. Поэтому для дальнейшего поиска были использованы сайты зарубежных издательств, такие как sciencedirect.com, pubs.acs.org и link.springer.com, где были представлены статьи большинства международных высокорейтинговых журналов.

При написании дипломной работы по теме «Извлечение технеция-99 природными углеродосодержащими материалами» на шестом курсе в основном использовались вышеприведённые сайты. Поисковые запросы содержали такие ключевые слова, как: технеций, извлечение технеция, иммобилизация технеция, *technetium immobilization*, *technetium in carbons* и другие. При нахождении старых (до 2010 года) публикаций, производился поиск по авторам статьи с целью выявления последних результатов по необходимой тематике. Журнал, который выпустил ту или иную статью, обязательно проверялся на сайте scimagojr.com для оценки его наукометрических показателей.

Для ознакомления с полным текстом публикации периодически приходилось пользоваться ресурсом sci-hub.se, так как скачивание некоторых статей предлагался только за дополнительную плату даже при наличии доступа ко многим библиотекам от РАН.

После успешной защиты дипломной работы и начала научной деятельности в академическом институте были освоены более удобные поисковые ресурсы, такие как Web of Science и Google Академия.

Введение

При обращении с радиоактивными отходами их опасность определяется исходя из удельной активности и способности к накоплению внутри человеческого организма. Однако при проектировании подземного хранилища отходов основными факторами риска становятся те свойства, из-за которых возможно поступление радионуклидов в окружающую среду. Периоды полураспада изотопов с высокой удельной активностью (^{90}Sr , ^{137}Cs) не превышают десятков лет, благодаря чему возможна их изоляция от контакта с подземными водами с помощью стойких металлических контейнеров вплоть до полного распада [1]. Большую опасность представляют долгоживущие радионуклиды, которые могут быть вынесены в биосферу после разрушения инженерных барьеров. В основном долгоживущие радионуклиды присутствуют в облучённом ядерном топливе, которое является основным материалом для переработки и дальнейшего захоронения.

Среди продуктов деления, образующихся в атомных реакторах, ^{99}Tc является наиболее радиозэкологически опасным. Это связано с большим содержанием в ОЯТ (0,8–1,0 кг в тонне ОЯТ), длительным периодом полураспада (213000 лет), низкой сорбционной способностью и высокой подвижностью в аэробных условиях. За весь период эксплуатации реакторов атомной энергетики и оборонного комплекса образовалось почти 300 т технеция. Из них свыше 200 т находится в составе ОЯТ и около 60 т извлечены при его переработке и хранятся в виде соединений Tc(VII) . Общая наработка ^{99}Tc составляет 8–10 т в год, из которых две трети остаются в ОЯТ, а остальная часть выделяется при переработке [2]. Очевидно, что дальнейшее развитие атомной энергетики требует решения проблемы захоронения радиоактивных отходов. Альтернативой долгосрочному хранению РАО является создания сети объектов их окончательной изоляции. Для обеспечения такой изоляции в последние годы разрабатываются методы захоронения РАО в приповерхностные или глубинные геологические формации с целью предотвращения неконтролируемого распространения радионуклидов в окружающую среду [3]. Для обеспечения безопасности хранилищ отходов, содержащих технеций, необходима подходящая матрица с восстановительной средой, а также геохимический барьер, способный локализовать радионуклиды в ограниченном объёме геологической среды даже несмотря на доступ к хранилищу подземных вод.

Обзор литературы

1. Радиоактивные отходы

В настоящее время радиоактивные изотопы некоторых элементов широко применяются в науке, медицине, промышленности и энергетике. Благодаря ним возможно решение колоссального спектра задач, но в то же время прибавляется пока нерешённая проблема радиоактивных отходов, которые повсеместно образуются после использования радиоактивных материалов.

При превышении предельно допустимой концентрации радионуклидов в отходах их переводят в разряд радиоактивных, так как они становятся опасными для биосферы. Поэтому с радиоактивными отходами (РАО) необходимы дополнительные процедуры их обработки и хранения для минимизации возможного ущерба для человека и окружающей среды на весь период возможной опасности. Для безопасного обращения с РАО в настоящее время разработаны комплексы мер, определяющиеся законодательством страны, в которой происходит переработка и хранение. Благодаря этому возможно распределение обязанностей и ответственности в данной отрасли.

Радиоактивные отходы образуются в разных агрегатных состояниях и характеризуются различными физико-химическими свойствами, активностью, концентрацией и периодом полураспада радионуклидов. Это могут быть:

- газообразные РАО, включающие вентиляционные выбросы предприятий, использующих или производящих радиоактивные материалы;
- жидкие РАО, от сцинтилляционных жидкостей в исследовательских лабораториях до высокоактивных жидких отходов от переработки ядерного топлива;
- твердые РАО, начиная с простого лабораторного мусора и заканчивая высокоактивными составляющими отработавшего ядерного топлива и активной зоны реактора.

Активность РАО может быть как низкой (отходы медицинских центров и научных институтов), так и высокой (отходы от утилизации облучённого ядерного топлива, детали ядерных энергетических установок (ЯЭУ) и ядерных боеголовок). Отличаться может химический и радионуклидный состав, а также объём РАО. С целью облегчить переработку такого разнообразия РАО и стандартизировать методы образующиеся отходы необходимо разделять на категории исходя из их свойств и радиоэкологической опасности [4].

1.1 Классификация радиоактивных отходов

Возникающие радиоактивные отходы могут быть различных типов, которые могут зависеть как от исходных материалов, так и от вида деятельности предприятия.

Классификация, основанная на различии в агрегатном состоянии отходов, удобна и понятна, однако в данной случае не учитываются особенности обращения с отходами различной природы. Например, твёрдые отходы могут быть металлические и органические (бумага, полимеры), и в зависимости от этого различается их методы переработки: одни необходимо прессовать, другие сжигать [5].

Для повышения эффективности обращения с РАО необходима более разветвлённая классификация, учитывающая их химические, радиологические, физические и биологические характеристики. Также необходимо учитывать целесообразность и имеющуюся возможность или невозможность переработки или захоронения отходов.

В настоящее время наиболее популярна классификация отходов по уровню активности. Таким образом их делят на низкоактивные, для которых нет необходимости в защите при обращении, среднеактивные, требующие применения защитных и дистанционно управляемых средств обращения, и высокоактивные, которые помимо требований к среднеактивным отходам характеризуются большим тепловыделением ввиду саморазогрева под воздействием собственной радиации.

В соответствии с классификацией международного агентства по атомной энергетике (МАГАТЭ) (таблица 1.1) отходы разделяются в зависимости от способа захоронения РАО. Так как принципы захоронения определяются в основном временем, то основным признаком классификации служит время распада радионуклида, за который отходы остаются радиотоксичными [6].

Табл. 1.1

Классификация радиоактивных отходов МАГАТЭ

Классы отходов	Типичные характеристики	Метод захоронения
1. Освобождаемые от контроля отходы (CW)	Уровни активности равны или ниже уровней, основанных на годовой дозе для населения не более 0,01 мЗв.	Нет радиологических ограничений
2. Низко- и среднеактивные отходы (LILW)	Уровни активности выше величин для CW и тепловыделение ниже 2 Вт/м ³ .	
2.1. Короткоживущие отходы (LILW-SL)	Ограниченная концентрация долгоживущих радионуклидов (меньше 4000 Бк/г в отдельных упаковках отходов и в среднем 400 Бк/г для всех упаковок).	Приповерхностные или глубинные геологические хранилища
2.2. Долгоживущие отходы (LILW-LL)	Концентрация долгоживущих радионуклидов выше пределов для короткоживущих отходов.	Глубинные геологические хранилища
3. Высокоактивные отходы (HLW)	Тепловая мощность выше 2 Вт/м ³ и концентрация долгоживущих радионуклидов выше пределов для короткоживущих отходов	Глубинные геологические хранилища

В Российской Федерации классификация радиоактивных отходов по уровню содержания радионуклидов дана в ОСПОРБ-99/2010 [7] и приведена в таблице 1.2.

Табл. 1.2

Классификация жидких и твердых радиоактивных отходов в России

	Удельная активность, кБк/кг			
Категория отходов	Тритий	β-излучающие (исключая тритий)	α-излучающие (исключая трансурановые)	Трансурановые радионуклиды
Низкоактивные	от 10 ⁶ до 10 ⁷	менее 10 ³	менее 10 ²	менее 10 ¹
Среднеактивные	от 10 ⁷ до 10 ¹¹	от 10 ³ до 10 ⁷	от 10 ² до 10 ⁶	от 10 ¹ до 10 ⁵
Высокоактивные	более 10 ¹¹	более 10 ⁷	более 10 ⁶	более 10 ⁵

1.2 Радионуклидный состав

Так как радиоактивные материалы используются во многих отраслях науки, медицины и промышленности, то и радионуклидный состав РАО имеет свои особенности в зависимости от своего источника.

Для описания источников радиоактивных отходов можно воспользоваться схемой разделения сфер их происхождения:

- отходы, образующиеся на всех стадиях ядерного топливного цикла (ЯТЦ);
- отходы, не связанные с ЯТЦ (отходы научных и исследовательских центров, медицинских учреждений, отраслей промышленности, отходы от хозяйственной деятельности, в том числе бытовые, и т.п.);
- отходы, возникающие при выводе из эксплуатации ЯЭУ;
- отходы, образующиеся при ликвидации радиационных аварий.

Радиоактивные отходы ядерно-топливного цикла включают:

- отходы при добыче и переработке урановых руд – в основном α -излучающие радионуклиды урана и трансурановых элементов;
- отходы, возникающие при эксплуатации АЭС и её выводе из эксплуатации – ^{90}Sr , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{144}Ce , T , ^{131}I , ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe ;
- отходы от переработки облученного ядерного топлива – ^{99}Tc , ^{129}I , ^{90}Sr , ^{60}Co , ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{144}Ce , Pu , Np , Am , Cm .

В медицине РАО образуются при различных условиях. Во время диагностических исследований пациентов радионуклиды содержатся в моче и экскрементах, а также в постельном белье, однако эти активности не велики. Например, широко используемый $^{99\text{m}}\text{Tc}$ имеет период полураспада всего лишь 6 часов. Более высокоактивные отходы жизнедеятельности образуются при терапевтическом применении радиофармацевтических препаратов. В них содержатся такие радионуклиды, как ^{131}I , ^{32}P , ^{90}Y и ^{153}Sm .

В связи с разнообразием научных исследований, в которых могут использоваться любые радионуклиды различной активности, возможно образование отходов сложного химического, нуклидного и фазового состава. Поэтому необходимо разделение отходов на местах для повышения эффективности их переработки [4].

1.3 Способы обращения с РАО

В целях минимизации возможных инцидентов, связанных с хранением отходов, в настоящее время принята концепция перевода РАО в твёрдое состояние и их последующее захоронения в специально обустроенных инженерных сооружениях. Из-за длительной потенциальной опасности данных хранилищ не допускается какая-либо иная форма отходов, кроме как твёрдых монолитов. Однако важно выделить радионуклиды из отходов и перевести их в твёрдое состояние. Для этого необходимо выполнить следующие действия:

- Сбор и сортировка РАО – начальная стадия обращения с РАО. Здесь происходит разделение отходов различной активности и химического состава для облегчения последующей обработки;

- Переработка отходов, направленная на снижение потенциальной опасности посредством изменения механических и физико-химических характеристик отходов. К этим операциям относят: фильтрование, выпаривание, коагуляцию и осаждение, обессоливание, прессование и сжигание. Зачастую эти процессы сочетают друг с другом для максимальной эффективности обработки;
- Кондиционирование отходов – комплекс операций, в результате которых образуется устойчивая упаковка, готовая к транспортировке, хранению или окончательному захоронению. Кондиционирование зачастую включает размещение полученных отходов в специальных контейнерах с целью придания им свойств, отвечающих установленным нормам и требованиям безопасности;
- Временное хранение – транспортировка отходов в специальные хранилища с обеспечением изоляции, защиты окружающей среды и контроля (мониторинга) с целью последующего извлечения для дальнейшей переработки, освобождения от контроля (в случае радиоактивного распада до граничного предела) или захоронения;
- Захоронение РАО – размещение отходов в приповерхностных или расположенных в глубоких геологических формациях пунктах захоронения без намерения их последующего извлечения.

В Российской Федерации обращение с РАО регламентируется НП 019-15, в которых прописаны требования, касающиеся обеспечению безопасности при сборе, переработке, хранении и кондиционировании ЖРО [8].

При захоронении важно предотвратить возможность выхода радионуклидов за пределы хранилища в биосферу. Поэтому необходимо иммобилизовать отходы в прочные компаунды, способные снизить или предотвратить миграцию радионуклидов в случае разгерметизации хранилища. Для этого низко- и среднеактивные отходы включают в затвердевающий цементный компаунд, а высокоактивные ветриффицируют в боросиликатные или алюмофосфатные стёкла. Однако данные матрицы имеют некоторые недостатки, которые можно ликвидировать при использовании более дорогостоящих синтетических керамик [9].

1.4 Захоронение РАО

Заключительной стадией обращения с РАО является их окончательное захоронение. Данная мера предполагает размещение отходов в специальном хранилище (могильнике) без запланированного извлечения в будущем и какого-либо наблюдения и обслуживания. Для этого отходы, прежде всего, необходимо захоранивать в твёрдом или отверждённом виде. Это означает, что ЖРО иммобилизуются в твёрдую фазу (матрицу) и кондиционируются в подходящую ёмкость перед изоляцией на объектах окончательно-

го захоронения в соответствии с законодательством государства. Для различных отходов существуют различные хранилища – в глубинных геологических формациях и поверхностные.

Глубинное захоронение. Предполагает изоляцию отходов в инженерных сооружениях в стабильных геологических формациях на глубине нескольких сотен метров. Предназначено, в основном, для захоронения высокоактивных и долгоживущих радиоактивных отходов.

Приповерхностное захоронение. Предполагает размещение отходов в инженерных сооружениях на поверхности или ниже поверхности земли, а также в шахтах на глубине несколько десятков метров от поверхности. При захоронении под землей необходимо учитывать метеорологические особенности местности: отходы должны располагаться ниже уровня промерзания грунта. Предназначено для захоронения короткоживущих, низко и среднеактивных отходов [4].

1.5 Защитные барьеры

В настоящее время для сведения нештатных ситуаций в могильниках к минимуму их проектирование ведётся в соответствии с концепцией многоэшелонированной изоляции РАО от биосферы. Помимо естественных барьеров существуют ещё и инженерные искусственные барьеры, которые могут дополнять природные. Это необходимо для учёта особенностей захораниваемых отходов, так как для каждого РАО необходимы определённые барьеры. Кроме этого, для локализации нештатных ситуаций данные системы проектируются заведомо избыточными, что повышает безопасность хранилища.

Первым защитным барьером является твёрдая матрица, которую включены радиоактивные отходы. К данным матрицам применяются такие требования, как высокая механическая прочность, химическая совместимость с отходами, низкая степень выщелачивания радионуклидов, низкий коэффициент увеличения объёма отходов, возможное сохранение проектных свойств на весь период эксплуатации хранилища и так далее. Для низко- и среднеактивных отходов как правило используются различные цементные компаунды, а для высокоактивных (ОЯТ) – боросиликатные и алюмофосфатные стёкла. Помимо данных материалов, существуют различные керамические и металлические матрицы, но они не нашли широкого применения на объектах переработки РАО.

Вторым инженерным барьером является контейнер, в котором размещаются твёрдые или отверждённые отходы. Использование того или иного типа контейнера зависит от отходов, которые предполагается туда поместить. Низкоактивные отходы достаточно поместить в пластиковые мешки, среднеактивные – в герметичные металличе-

ские бочки, а высокоактивные необходимо помещать только в специальные толстостенные металлические контейнеры. Период эксплуатации данных контейнеров зависит от таких условий внутри хранилища, как: температурный режим, окислительно-восстановительный потенциал среды, давление, pH внутри хранилища и так далее. Для улучшения эксплуатационных свойств контейнеры могут заключить в дополнительный барьер – бетонный суперконтейнер, в который можно заключить несколько контейнеров.

Третьим инженерным барьером является конструкция хранилища, которая должна препятствовать проникновению воды к отходам и обеспечить безопасность при возможном влиянии различных антропогенных факторов. В зависимости от типа захораниваемых отходов и условий внутри хранилища к барьеру предъявляются различные требования. Основную роль в данном рубеже безопасности исполняет буферный материал, удовлетворяющий требованиям данного хранилища [10].

Очевидно, что третий барьер играет важную роль так как является последним защитным инженерным барьером, и за его пределы радиоактивные отходы распространяться не должны. Основными характеристиками, предъявляемыми к буферному материалу, являются:

- низкая водопроницаемость на время эксплуатации хранилища;
- необходимая прочность;
- высокая сорбционная способность по отношению к радионуклидам РАО;
- пластическая деформируемость;
- способность к набуханию для заполнения пространства между контейнерами и стенами хранилища или вмещающей породной средой;
- устойчивость к тепловым, химическим и радиационным воздействиям;
- высокая теплопроводность;
- постоянство проектных характеристик на протяжении всего периода эксплуатации хранилища [10].

Этим требованиям в большей степени удовлетворяют природные материалы, эволюция которых прогнозируется по результатам термодинамического моделирования процессов минералообразования.

1.6 Углеродосодержащие материалы

Рассмотрим такие материалы с высоким содержанием углерода, как шунгитовые породы и активированные угли, применяемые в промышленности.

Шунгитовые породы являются минеральным сырьем, значительные запасы которого сосредоточены в Карелии. Впервые шунгитовая порода была обнаружена в начале XVIII века вблизи селения Шуньга Карелии, в честь которого и была названа. Согласно современным представлениям, шунгитовая порода, сформировавшаяся примерно 2 млрд. лет назад, является микрогетерогенным комплексом, включающим в себя глобулярный некристаллический углерод, микроэлементы ($\sim 2\%$), минеральную составляющую ($\sim 5\%$), битумоиды ($0,2\%$) и воду ($2-7\%$). Свойства шунгитовых пород в основном определяется количеством углерода, содержание которого колеблется чаще всего от 1 до 70 %. В отдельных жилах, вкраплениях и небольших линзовидных образованиях содержание углерода может достигать 98 % и более.

По содержанию углерода различают пять разновидностей пород:

- разновидность I является почти чистым элементарным углеродом (98,5% и выше);
- разновидность II характеризуется наличием 55-80 % углерода;
- разновидность III содержит углерод в количестве 25-55 %;
- разновидность IV, имеющая в своем составе 5-25% углерода, мало изучена;
- разновидность V, называемая лидитом, содержит менее 5 % углерода. Это кремнистая порода, в которой углерод образует непрерывные цепочки по граням кристаллов кварца [11].

Среди шунгитоносных практическое применение нашли высокоуглеродистые породы – максовиты и шунгиты. Установлено, что максовиты в Онежской структуре распространены более широко по сравнению с шунгитами. По текстурным признакам выделены: слоистые, массивные, трещиноватые и брекчированные максовиты.

Специфичная структура шунгитового вещества (ШВ) и пород обуславливает их многие практически ценные свойства. Шунгитовое вещество обладает высокой активностью в окислительно-восстановительных процессах, которая близка или даже превосходит активность коксов. В то же время оно обладает исключительной стойкостью по отношению к агрессивным средам, высокой электропроводностью, значительной механической прочностью и малой теплопроводностью. Тонкая дисперсность минерального вещества пород, его равномерное распределение создают предельно развитую контактную поверхность с ШВ с площадью удельной поверхности нескольких квадратных метров на 1 г породы. Данный фактор обуславливает быстрое протекание твердофазных реакций в процессах взаимодействия углерода ШВ с различными оксидами [12].

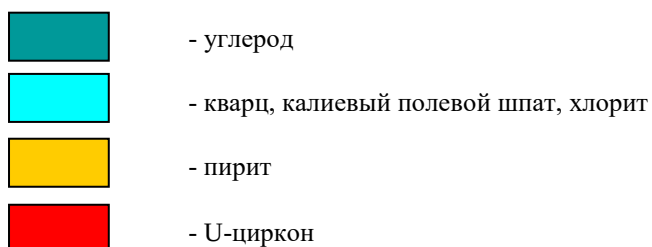
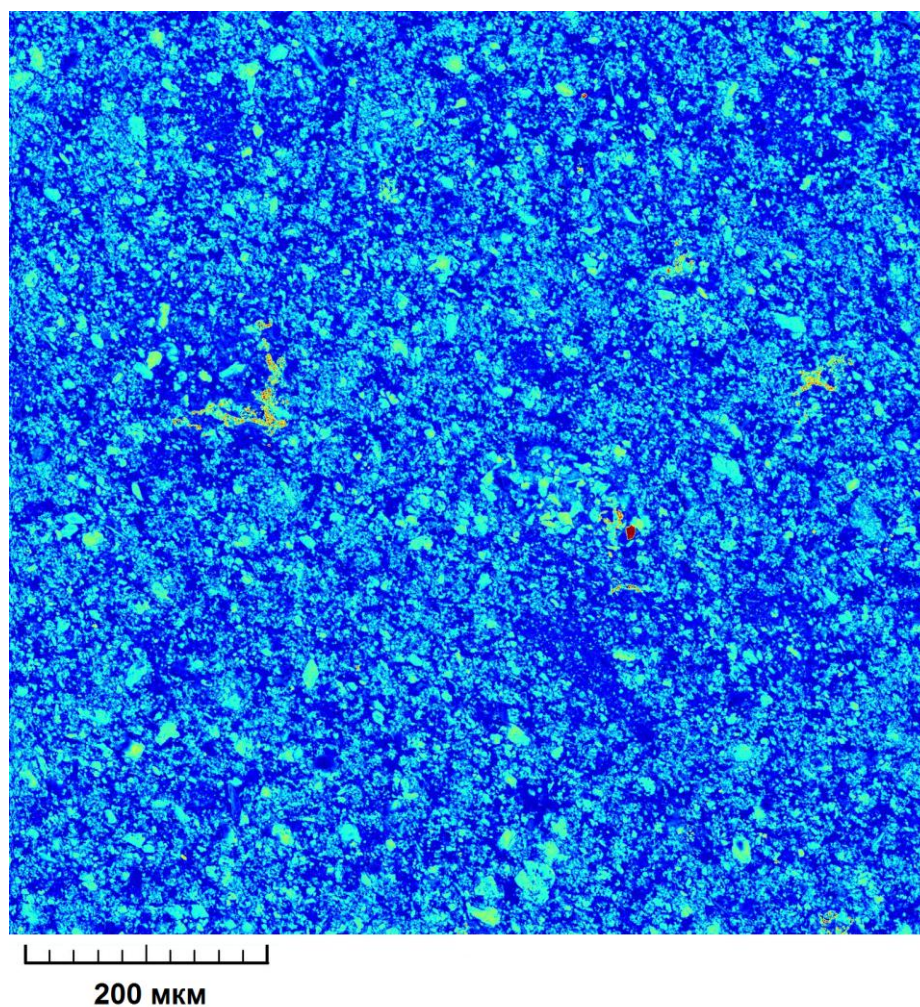


Рис. 1.1 СЭМ-изображение образца максовита (элементная карта).

Табл. 1.3

Химический состав максовита

Мас. %	M gO	A l ₂ O ₃	S iO ₂	S O ₃	K 2O	T iO ₂	F eO	B сего	O ст. (C)
300х 300 мкм	0 ,7	4 ,49	4 4,57	1 ,55	1 ,6	0 ,92	0 ,84	5 4,67	4 4,33

Активированные угли широко применяются в промышленности на очистных сооружениях для удаления из технологических водосбросов тяжёлых металлов. Благодаря большой площади удельной поверхности возможна сорбция широкого спектра веществ,

как органических, так и неорганических. Активированные угли получают из различных углеродосодержащих материалов органического происхождения: древесного угля (марки активированного угля БАУ-А, ОУ-А, ДАК и др.), каменноугольного кокса (марки активированного угля АГ-3, АГ-5, АР и др.), нефтяного кокса, скорлупы кокосовых орехов и других материалов.

1.7 Геохимический анализ

Для прогнозирования поведения радионуклидов в сорбенте и биосфере используют такие методы, как сорбционные эксперименты, последовательное выщелачивание и определение точки нулевого заряда.

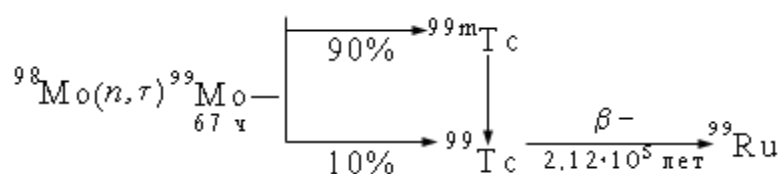
Сорбционные эксперименты необходимы для изучения возможности использования того или иного материала как эффективного сорбента. Данные опыты проводят также и со смесями подходящих материалов. Последовательное выщелачивание показывает формы нахождения элемента в сорбенте, что позволяет установить не только надёжность фиксации, но и возможные физико-химические превращения, протекающие внутри материала. Определение точки нулевого заряда помогает установить такое значение pH, при котором его сорбционная ёмкость будет максимальна.

2. Технеций и его формы в природных системах

2.1 Открытие и ядерно-физические свойства технеция

Технеций – первый искусственно полученный элемент, в природе встречается лишь в урановых рудах в следовых количествах, стабильных изотопов не имеет. Существование данного элемента было вычислено Д. И. Менделеевым при составлении периодической системы. В таблице оставалась пустая клетка с неизвестным элементом, который тогда называли «экамарганец». Синтез данного элемента был осуществлён при облучении молибденовой мишени ядрами дейтерия посредством реакций $^{92}\text{Mo}(d,n)^{93}\text{Tc}$ и $^{92}\text{Mo}(d,2n)^{92}\text{Tc}$ в национальной лаборатории им. Лоуренса в США. Выделение и идентификация нового элемента под атомным номером 43 произвели итальянский учёный Эмилио Сегре с коллегами в 1936 году и 13 июня 1937 года данная заметка вышла в журнале «Nature». Современное название было дано только в 1947 году от латинского слова «Technetium» - искусственный.

Технеций можно получить только при осуществлении ядерных превращений. Основной источник производства изотопа ^{99}Tc – деление ^{235}U на тепловых нейтронах с выходом по технецию 6,2%. Таким образом, в реакторе ВВЭР-1000 за год накапливается примерно 10 кг технеция. Изотоп $^{99\text{m}}\text{Tc}$ нашёл широкое применение в медицинской диагностике различных заболеваний внутренних органов. Так как период полураспада всего лишь 6 часов, то для его клинического использования был разработан изотопный генератор, который работает по следующей схеме:



В настоящее время получено и исследовано более 50 изотопов с массовыми числами 85 – 120. Основные изотопы представлены в таблице 1.4.

Табл. 1.4

Основные изотопы и изомеры технеция

Изотоп	Период полураспада	Тип излучения	Энергия излучения
$^{95\text{m}}\text{Tc}$	61 сутки	Э.З.	0,038 МэВ
^{97}Tc	$2,6 \cdot 10^6$ лет	Э.З.	0,32 МэВ
$^{97\text{m}}\text{Tc}$	91 сутки	Э.З.	0,097 МэВ

Tc			
^{99}Tc с	211100 лет	β^-	0,293 МэВ
^{99m}Tc Tc	6 часов	γ	0,142 МэВ

2.2 Химические свойства технеция

Технеций может изменять степень окисления от -1 до +7. Он растворяется в кислотах, являющихся окислителями: хлорной, азотной, серной, бромной воде, царской водке, а также в растворах пероксида водорода с $\text{pH} > 7$. Tc_2O_7 , TcO_2 и Tc_2S_7 являются важнейшими соединениями данного металла.

Гептаоксид Tc_2O_7 летуч, при растворении в воде образует технециевую кислоту HTcO_4 . Пертехнетаты (соли технециевой кислоты) крайне устойчивы в водных растворах из-за высокого сродства пертехнетат-иона к воде, что определяет данное соединение как самое стабильное при нормальных условиях.

Диоксид технеция TcO_2 представляет собой нерастворимые в воде чёрные кристаллы. Данный оксид устойчив в воздухе, но постепенно окисляется в кислороде до гептаоксида. По химическим свойствам близок к диоксиду рения ReO_2 и рутения RuO_2 .

При добавлении сульфидов к растворам пертехнетатов выпадает тёмно-коричневый осадок сульфида Tc_2S_7 , что используется при анализе технеция.

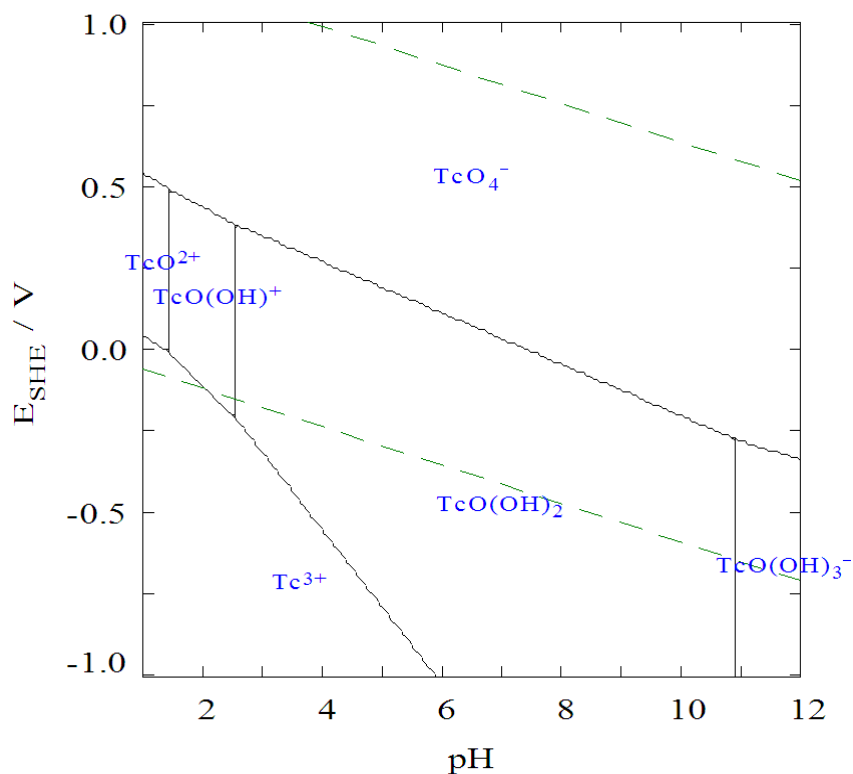


Рис. 1.2 Eh–pH-диаграмма системы Tc–O₂–H₂O

При нормальных условиях самой стабильной формой является Tc(VII). Пертехнетат-ион TcO_4^- может быть восстановлен многими восстановителями до Tc(IV), достаточно стабилен в кислых и щелочных растворах; лишь в 44% растворе соляной кислоты переходит в TcCl_6^{2-} . Возможно восстановление до металла в кислых средах в присутствии свинца, олова, меди или никеля. Пертехнетаты щелочных металлов обладают высокой термической устойчивостью – разложение происходит при температурах выше 600°C.

Другой относительно устойчивой степенью окисления является +4, которая распространена в виде оксида TcO_2 . Данное соединение можно получить пиролизом оксида технеция(VII), пертехнетата аммония или гидролизом хлорида технеция(IV). Данный оксид обладает повышенной термической устойчивостью в сравнении с оксидами рения и марганца. Наибольшая устойчивость данной валентной формы достигается при его комплексообразовании с галогенами с образованием $\text{Tc}\Gamma_6^{2-}$, где Γ — F, Cl, Br.

Для других степеней окисления технеция характерны реакции диспропорционирования, гидролиза и комплексообразования, играющие важную роль в химии этого элемента. Для технеция, так же как и для марганца и рения, характерно образование карбонильных и циклопентадиенильных соединений. Производные технеция, отвечающие низшим степеням окисления, известны только в форме комплексных соединений [13].

2.3 Поведение технеция при переработке ОЯТ

Основным процессом при переработке ОЯТ в России принят PUREX. Он заключается в растворении топлива в концентрированной азотной кислоте с последующим экстракционным разделением трансурановых элементов и продуктов деления при помощи трибутилфосфата (ТБФ) [14].

На этапе растворения технеций переходит в раствор азотной кислоты в виде пертехнетат-ионов, которые потом переходят в органическую фазу при первой стадии экстракции. Так как в растворе присутствует U(VI), происходит коэкстракция урана и технеция с образованием комплекса $\text{UO}_2(\text{TcO}_4)(\text{NO}_3)(\text{ТБФ})_2$. На данном этапе извлекается около 95% технеция в соответствии со схемой завода РТ-1 предприятия ПО «Маяк».

Вторая стадия заключается в восстановительной реэкстракции плутония для его отделения от урана. При этом образуется Pu(III) в водной фазе, а в органической остаётся U(VI). Реагентами служат U(IV) или Fe(II) в присутствии гидразина.

В зависимости от используемого реагента возможно различное поведения технеция. При обработке водным раствором U(IV) лишь часть технеция переходит в вод-

ную фазу, в то время как Fe(II) практически полностью переводит технеций в водную фазу. Далее при очистке плутония возможно количественное выделение технеция из водных среднеактивных отходов, потери технеция при этом не превышают 6% [15].

В схеме SuperPUREX предусматривается экстракция U, Pu, Np, Tc и Zr, а затем совместная реэкстракция Zr вместе с Tc и Np действием гидразина при соответствующей концентрации HNO_3 . Таким образом, возможно как глубокое разделение урана и плутония, так и их совместная реэкстракция при переработке MOX-топлива для реакторов на быстрых нейтронах. Следует отметить, что выведение Zr совместно с Tc и Np создаёт основу для их последующего включения в матрицы для захоронения.

Также возможен перевод технеция в состояние (IV) на стадии растворения в азотной кислоте путём введения восстановителя, а затем проводят осаждение при помощи гидразингидрата [16].

2.4 Переработка и захоронение технеция

Технеций-99 из-за большого периода полураспада постоянно накапливается при работе атомных станций и использовании $^{99\text{m}}\text{Tc}$ в медицине, поэтому он должен быть выделен и надёжно изолирован от биосферы. Для решения данной проблемы существует 2 пути: трансмутация технеция или его иммобилизация.

Полностью технеций может быть ликвидирован только путём трансмутации в стабильные нуклиды при нейтронном облучении. Ядро ^{99}Tc имеет высокое сечение захвата тепловых нейтронов, поэтому тепловые реакторы могут считаться перспективными для «сжигания» этого радионуклида. При его трансмутации образуются стабильные изотопы ^{100}Ru , ^{101}Ru , ^{102}Ru , а также ^{103}Ru с периодом полураспада 39,3 сут, который распадается до стабильного ^{103}Rh . Получается, что после облучения и выделения остатка технеция из мишени продукт будет представлять собой стабильный рутений с примесями родия и палладия. Однако использование энергетических реакторов для решения данной проблемы оказалось нецелесообразным, так как необходимо создание специальных высокопоточных трансмутационных устройств.

Одним из возможных методов изоляции технеция является его цементирование в устойчивых матрицах. Впрочем, технеций в них находится в форме хорошо растворимого в воде пертехнетат-иона, из-за чего цементные матрицы не являются устойчивыми к выщелачиванию технеция. Поэтому при цементировании технеций необходимо перевести в нерастворимую в воде форму, например в TcO_2 . В качестве восстановителя используют FeS и Na_2S . Тем не менее Tc(VII) не полностью восстанавливается до Tc(IV), что делает процесс недостаточно эффективным.

При включении технеция в такую матрицу, как бентонит, также не приводит к высокой устойчивости. Уже через 20 суток контакта с водой выщелачивается до 40% технеция. Наилучшие результаты были получены при использовании отождённого в печи цемента, однако данный материал не обладает необходимой механической прочностью. В связи с этими факторами от цементирования пришлось отказаться [17].

В качестве матрицы для Тс-содержащих отходов предлагается водный фосфат магния и калия ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Фиксация в ней ^{99}Tc достигается введением восстановителя SnCl_2 с образованием малорастворимого $\text{TcO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Скорость выщелачивания составляет $10^{-3} \text{ г/м}^2 \cdot \text{сут}$, но содержание технеция в матрице составляет 0,02-0,09 масс.%, из-за чего невозможно использовать данные матрицы в промышленных масштабах.

Стёкла не годятся для иммобилизации технеция из-за его улетучивания при изготовлении, а также их низкой коррозионной устойчивости [18].

Очевидно, что для наиболее безопасного захоронения технеция необходимо использовать надёжный геохимический барьер, так как современные матрицы и контейнеры не способны обеспечить безопасность хранилища на миллионы лет.

2.5 Геохимические барьеры для иммобилизации технеция

Одним из главных свойств, предъявляемых к буферному материалу геохимического барьера, является высокая сорбционная способность по отношению к захороняемым радионуклидам.

Как было замечено ранее, наилучшая иммобилизация технеция достигается при восстановлении Тс(VII) до Тс(IV). Для этого в хранилищах необходимо создавать восстановительную среду даже при его разгерметизации и разрушении матриц водой. Одним из самых распространённых восстановителей является сульфид железа, который присутствует в различных формах в таких минералах, как пирит и пирротин.

Хорошими сорбционными характеристиками обладают пирротин и антимонит. Эти минералы содержат в себе сульфиды железа и сурьмы соответственно. Их высокая сорбционная способность может быть объяснена как химической сорбцией технеция с образованием его сульфида, так и восстановлением пертехнетат-иона до оксида технеция [19].

Другим перспективным материалом служит активированный уголь. Технеций может быть на нём эффективно им извлечён из больших объёмов природной воды. Механизм сорбции недостаточно изучен, но скорее всего он зависит от pH и процесс восстановления технеция до Тс(IV) играет в нём важную роль. Время достижения сорбционного равновесия составляет 5 часов, однако коэффициент распределения достаточно высок и при меньшем времени контакта [20]. В частности, активированные угли марок

БАУ, АГ-3 и КАУ показали высокую степень сорбции коэффициент межфазного распределения, а равновесие установлено менее, чем за сутки [21].

Высокими сорбционными характеристиками, а также гарантированным сохранением проектных свойств на долгий срок отличился шунгит месторождения Максово. В его состав входят такие минералы, как пирит, рутил и циркон. Время наступления сорбционного равновесия зависит от фракции и составляет от получала до 4 недель [22]. Другой шунгитоносный минерал с высоким содержанием кварца – лидит – показал умеренные результаты со степенью сорбции, равной 47% [23].

При рассмотрении таких углеродистых материалов, как наноалмазы, выявлена высокая степень сорбции по отношению к пертехнетат-иону даже в сильноокислых средах [24]. Другим перспективным наноматериалом является таунит, представляющий из себя углеродные нанотрубки длиной в несколько микрометров и наружным диаметром около 50 нм. Он показал высокую степень сорбции, однако равновесие было достигнуто только через 4 недели [25].

3. Выводы по литературному обзору

Исходя из приведённого выше литературного обзора, перед современной атомной энергетикой остро стоит не до конца решённая проблема обращения с радиоактивными отходами. Одним из решений может стать переход от длительного хранения РАО к их захоронению. В качестве наиболее действенного способа окончательной изоляции отходов может быть рассмотрено их захоронение в приповерхностные и глубинные геологические формации.

Таким образом, главной задачей будущих исследований в данном направлении станет изучение приемлемых геологических условий для обеспечения безопасности захоронения радиоактивных отходов.

Одной из проблем является безопасное захоронение ^{99}Tc , так как он является долгоживущим радионуклидом с чрезвычайно высокой способностью к миграции его пертехнетат-иона и низкой сорбционной активностью по отношению ко многим материалам.

Для решения данной задачи предлагались различные матрицы для его иммобилизации, однако в ходе исследований стало очевидно, что их недостаточно из-за высокой степени выщелачивания пертехнетат-иона. Чтобы повысить безопасность хранилища, необходимо создать вокруг него надёжный инженерный геохимический барьер, который будет препятствовать распространению технеция в случае разгерметизации матрицы.

Высокими сорбционными способностями по отношению к пертехнетат-иону обладает чрезвычайно мало материалов, поэтому необходимо переводить технеций в малоподвижную форму. В этом хорошо зарекомендовали себя минералы, содержащие пирит, а также активированные угли.

Литература

1. Д.В.Козырев – Планы Российской Федерации по созданию объектов приповерхностного захоронения.
2. Н. П. Лаверов, С. В. Юдинцев, Э. Е. Коновалов, Т. О. Мишевец, Б. С. Никонov, Б. И. Омеляненко – Матрица для иммобилизации радиоактивного технеция // Доклады академии наук, 2010, том 431, № 2, с. 196–200
3. Обливанцев Д.Ю., Щербакова Е.П. – Вопросы использования бентонита в качестве защитного барьера хранилищ радиоактивных отходов // Горный информационно-аналитический бюллетень, 2007.
4. Международное агентство по атомной энергии (МАГАТЭ). Технологические и организационные аспекты обращения с радиоактивными отходами. Серия учебных курсов № 27. – Вена, 2005. – 221с.
5. Бобович Б.Б. Переработка промышленных отходов: учеб. для технол. спец. вузов – М.: СП Интермет инжиниринг, 1999. – 445 с.
6. Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523-09. Нормы радиационной безопасности (НРБ-2009). – М.: Роспотребнадзор, 2009. – С. 72.
7. Санитарные правила и нормативы СП 2.6.1.2612-10 «Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010)». — М.: Роспотребнадзор, 2010. — 82 с.
8. Федеральные нормы и правила в области использования атомной энергии «Сбор, переработка, хранение и кондиционирование жидких радиоактивных отходов. Требования безопасности» (НП-019-15) №242 от 27.06.2015, Ростехнадзор.
9. Обращение с радиоактивными отходами : учебно-методическое пособие / В. П. Миронов, В. В. Журавков. – Минск : МГЭУ им. А. Д. Сахарова, 2009. – 172 с.
10. А.Э. Кокосадзе – Геомеханические аспекты захоронения опасных промышленных отходов/ Известия ТулГУ. Науки о Земле. 2010. Вып.2.
11. Голуб С.Л., Ульянов А.В., Буряк А.К., Луговская И.Г., Ануфриева С.И., Дубинчук В.Т. – Состав и сорбционные свойства шунгитового материала // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. т.6. Вып.5, с. 748-763
12. М.М.Филиппов. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН. 2002. 280 с.
13. Гелис В. М., Магомедбеков Э. П., Очкин А. В. Химия радионуклидов: учебное пособие. – РХТУ им. Д.И. Менделеева Москва, 2014. – 144 с.

14. А. В. Очкин – Проблемы переработки отработавшего топлива современных энергетических реакторов // Теоретические основы химической технологии, 2014, том 48, № 1, с. 37–42
15. M.Ozawa, M.Ishida, Y.Sano. In Proceedings of the 3rd Russian-Japanese Seminar on Technetium. Dubna, 2002. P. 82.
16. Алой А.С., Ахматов А.А., Блажева И.В., Зильберман Б.Я., Старченко В.А. // Патент №2201896 - Способ осаждения диоксида технеция из растворов от переработки облученного ядерного топлива атомных электростанций.
17. Н. П. Лаверов, С. В. Юдинцев, Б. И. Омеляненко – Об изоляции долгоживущего технеция-99 в консервирующих матрицах // Геология рудных месторождений, 2009, том 51, №4, с. 291-307.
18. K.E. German, V.F. Petrukhin, L.I. Belyaeva and O.V. Kuzina – Sorption of Long-Lived Technetium from Radioactive Wastes and Ground Water by Sulfides and Sulfide Rocks // Technetium and Rhenium in Chemistry and Nuclear Medicine, 4, 1994, pp. 93-97.
19. Н.Н. Попова, И.Г. Тананаев, С.И. Ровный, Б.Ф. Мясоєдов – Технеций: поведение в процессах переработки ядерного топлива и в объектах окружающей среды // Успехи химии 72 (2), Российская академия наук, 2003, с.115-137.
20. E. Holm, T. Gafvert, P. Lindahl, P. Roos – In situ sorption of technetium using activated carbon // Applied Radiation and Isotopes 53 (2000), pp. 153-157.
21. A. Makarov, N. Andryushchenko, A. Safonov, E. Zakharova, K. German - Sorption of ^{99}Tc on activated charcoal // Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 – Moscow, p. 315.
22. A. Makarov, N. Andryushchenko, A. Safonov, E. Zakharova, K. German - Sorption of ^{99}Tc on the shungite // Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 – Moscow, p. 312-313.
23. A. Makarov, N. Andryushchenko, A. Safonov, E. Zakharova, K. German - ^{99}Tc sorption on the carbon materials (lignite and shale) // Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 – Moscow, p. 314.
24. A. Makarov, N. Andryushchenko, A. Safonov, E. Zakharova, K. German - Sorption of ^{99}Tc on nanodiamonds // Proceedings and selected lectures of the 10th Interna-

tional Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 – Moscow, p. 316.

25. A. Makarov, N. Andryushchenko, A. Safonov, E. Zakharova, K. German - Sorption of ^{99}Tc on taunite // Proceedings and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium – Science and Utilization, October 3-6, 2018 – Moscow, p. 317.