

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТОВ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ Cs¹³⁷ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

И.А. Пивоваров

Научный руководитель – д.х.н., профессор И.И. Жерин

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, ivan271294@gmail.com*

При работе ядерных энергетических установок образуется большое количество отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). В настоящее время основным методом переработки ОЯТ является жидкостная экстракция. Образующиеся в процессе экстракции водные отходы (рафинаты) содержат в значительных количествах долгоживущий β-активный радионуклид Cs¹³⁷, который находит применение в различных отраслях науки и техники.

Выделение Cs¹³⁷ целесообразно проводить как для снижения радиотоксичности рафината, что в дальнейшем облегчит его хранение, переработку и захоронение, так и для получения препаратов радиоцезия.

Сорбционное извлечение Cs¹³⁷ имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. Сорбенты:

- обладают высокой селективностью к извлекаемому иону металла;
- устойчивы в сильноокислой среде;
- устойчивы к окислению и восстановлению среды;
- устойчивы к жесткому γ-излучению;
- отработавшие сорбенты могут быть остеклованы или цементированы до неотделимой твердой формы для окончательного безопасного захоронения.

Изучение химических свойств и кристаллической структуры ферроцианидов позволило установить неравноценность связи атомов тяжелого металла и комплексного иона [Fe(CN)₆]⁴⁻. Ионы водорода, щелочных металлов и ионы тяжелых металлов ферроцианидов способны к взаимному обмену в следующем порядке [1]:



Целью работы является проверка применимости ферроцианидных соединений для извлечения Cs¹³⁷ из высокоактивного рафината после экстракционной переработки ОЯТ.

Для экспериментов был использован модельный раствор высокоактивного рафината после экстракционной переработки ОЯТ, состав которого приведен в таблице 1.

Таблица 1. Модельный раствор высокоактивного рафината

Химическое соединение	Концентрация, мг/л
Азотная кислота	0,5 моль/л
Нитрат уранила	120
РЗЭ	1000
Нитрат цезия	350
Нитрат стронция	100

В качестве сорбента использовался двойной ферроцианид калия-меди K₂Cu[Fe(CN)₆].

Сорбционная колонка, заполненная сорбентом, предварительно промывалась 5 колоночными объемами раствора азотной кислоты с концентрацией 1,5 моль/л. Рабочая концентрация азотной кислоты для сорбционного выделения Cs¹³⁷ соответствовала 0,2–0,5 М. На основании данных [2], модельный раствор пропускали через сорбционную колонку в размере 3 колоночных объемов. После насыщения сорбционной колонки ионами Cs¹³⁷, производилась промывка колонки раствором 3 М азотной кислоты в количестве 5 колоночных объемов. Для десорбции Cs¹³⁷ в колонку подавали 8 М раствор азотной кислоты (не менее 15 колоночных объемов.). После этого проводился анализ десорбата на содержание цезия фотометрическим методом.

Установлено, что извлечение цезия двойным ферроцианидом калия-меди из модельного раствора высокоактивного рафината от экстракционной переработки ОЯТ составило до 99,2%.

По результатам работы можно сделать вывод о том, что двойной ферроцианид калия-меди может быть использован для сорбционного извлечения Cs¹³⁷ из высокоактивного рафината после экстракционной переработки ОЯТ.

Список литературы

1. Тананаев И.В. *Химия ферроцианидов* / И.В. Тананаев, Г.Б. Сейфер, Ю.Я. Харитонов.– М.: Наука, 1971.– 320с.
2. Несмеянов А.М. *Радиохимия*.– М.: Химия, 1978.– 560с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА $BaSO_4$ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ВОДНОГО РАСТВОРА BaS_2O_3

Е.А. Пивоварова

Научный руководитель – к.х.н., доцент Н.Б. Егоров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 30, 30, eap34@tpu.ru

Сульфат бария ($BaSO_4$) нашел применение в различных отраслях промышленности. Особое значение $BaSO_4$ имеет для радиохимии, где он используется для очистки различных растворов от радия. $BaSO_4$ может быть получен из тиосульфата бария ($BaS_2O_3 \cdot H_2O$) при его окислении в присутствии различных окислителей.

В настоящей работе для синтеза $BaSO_4$ использовали реакцию окисления водного раствора BaS_2O_3 с использованием пероксида водорода (H_2O_2) или УФ-излучения в присутствии кислорода воздуха.

При смешивании водных растворов, содержащих эквивалентное количество $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ (чда) и $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (чда), получали порошок $BaS_2O_3 \cdot H_2O$, который промывали спиртом и сушили на воздухе.

Полученный порошок $BaS_2O_3 \cdot H_2O$ массой 1 г растворяли в 500 мл дистиллированной воды при температуре $t = 60^\circ C$, охлаждали и получали насыщенный водный раствор BaS_2O_3 ($7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Растворы, полученные после окисления BaS_2O_3 , исследовали на нефелометре НАСН 2100АН и рН-метре ИТАН.

Окисление BaS_2O_3 с использованием H_2O_2 (хч) проводили следующим образом. К 30 мл раствора BaS_2O_3 приливали 3 мл H_2O_2 , перемешивали в течение 20 минут магнитной мешалкой. Концентрация H_2O_2 при этом составляла 36,5%, 30%, 25%, 20%, 15%, 10%, 7,5%, 5%, 2,5%, 1%, 0,5%.

Дифрактограммы осадков, полученных при окислении BaS_2O_3 пероксидом водорода в водных растворах, получали на дифрактометре Rigaku Miniflex600. На дифрактограмме присутствуют интенсивные линии, принадлежащие только $BaSO_4$. Однако исследование полученных осадков методом ИК-спектроскопии пока-

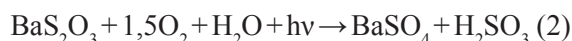
зало, что при добавлении H_2O_2 с концентрацией до 25% осадки содержат как $BaSO_4$, так и $BaSO_3$. Кроме этого результаты показывают, что наибольшая интенсивность рассеяния суспензии $BaSO_4$ наблюдается в случае добавления к раствору BaS_2O_3 25% раствора H_2O_2 . При уменьшении концентрации H_2O_2 интенсивность рассеяния суспензии уменьшается.

Измерение рН в суспензиях показало, что с увеличением концентрации H_2O_2 значения рН уменьшаются. Реакция окисления BaS_2O_3 с использованием H_2O_2 может быть описана уравнением:



Для окисления BaS_2O_3 с использованием УФ-излучения 30 мл водного раствора BaS_2O_3 помещали под лампу и облучали в течение от 1 до 20 минут при комнатной температуре. В качестве источников УФ-излучения использовали эксимерные и ртутно-кварцевые лампы, излучающие в следующем диапазоне длин волн: 207 нм (KrBr-эксиллампа), 222 нм (KrCl-эксиллампа), 254 нм (ртутно-кварцевая лампа низкого давления), от 240 до 400 нм (ртутно-кварцевая лампа высокого давления).

Измерение интенсивности рассеивания полученных в результате фотолиза суспензий $BaSO_4$ показало, что при использовании в качестве УФ-источника KrCl-эксиллампы наблюдаются наибольшие значения рассеяния. Также установлено, что с увеличением времени облучения рН раствора уменьшается. Окисление BaS_2O_3 кислородом воздуха при УФ-облучении может быть описано следующим уравнением:



Для исследования зависимости интенсивности рассеяния суспензии $BaSO_4$ при различных температурах была выбрана лампа с длиной