

На правах рукописи

Бойцова Татьяна Александровна

**ИММОБИЛИЗАЦИЯ ТЕХНЕЦИЯ В УСТОЙЧИВЫЕ К ВЫЩЕЛАЧИВАНИЮ СПЛАВЫ,
ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ПЕРТЕХНЕТАТОВ О-ФЕНАНТРОЛИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ
ЖЕЛЕЗА(II) И МЕДИ(II)**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Специальность:02.00.14

«Радиохимия»

Санкт-Петербург

2016

Работа выполнена в лаборатории технологий обращения с ОЯТ отделения прикладной радиохимии АО «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина».

Научный руководитель: **Бабаин Василий Александрович**
*кандидат химических наук,
старший научный сотрудник*

Официальные оппоненты: **Волк Владимир Иванович**
доктор технических наук, главный научный сотрудник АО
«Высокотехнологический научно-исследовательский инсти-
тут неорганических материалов имени академика А. А. Боч-
вара» (ВНИИНМ), г. Москва.

Герман Константин Эдуардович
кандидат химических наук, доцент, заведующий лаборато-
рией Института физической химии и электрохимии имени
А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва.

*

Ведущая организация: Федеральное Государственное Унитарное Предприятие
"Производственное объединение "МАЯК", г. Озерск, Челя-
бинская область.

Защита состоится **«15» марта 2017 года в 15 часов 30 минут** на заседании диссертационного со-
вета Д.501.001.42 по химическим наукам при Федеральном государственном бюджетном образова-
тельном учреждении высшего образования «Московский государственный университет имени М.В.
Ломоносова» (119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.10) на кафедре радиохимии в аудито-
рия 308.

С диссертацией можно ознакомиться в Фундаментальной библиотеке МГУ имени М.В. Ломоносо-
ва и на сайте химического факультета <http://www.chem.msu.ru/>.

Автореферат диссертации разослан « » февраля 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д.501.001.42
кандидат химических наук



Северин Александр Валерьевич

Актуальность темы. На сегодняшний день основной объем отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) перерабатывается на заводе РТ1, ПО «Маяк». Однако, в ближайшем времени, на базе Горно-химического комбината будет построен опытно-демонстративный центр (ОДЦ), где также будет возможна переработка ОЯТ, но уже по новой разработанной технологии.

В одном из разработанных вариантов технологических схем переработки ОЯТ на ОДЦ в рамках первого экстракционного цикла предусмотрен блок барьерной промывки, куда планируется выводить большую часть технеция, присутствующую в облученном топливе и затрудняющую выделение целевых компонентов. В блоке барьерной промывки локализованный технеций будет находиться в виде раствора пертехнетат-иона в $0,8 - 1$ моль/л HNO_3 .

Обычно для выделения технеция из растворов ОЯТ используют такие способы, как экстракция, сорбция, осаждение и электрохимическое выделение. Однако, для последующего захоронения технеция необходимо перевести в малорастворимую форму (металл, сульфид, оксид и т.п.) или включить в состав различных матриц (цемент, керамические матрицы, сорбенты, стекло). Вследствие сложности химических свойств и поведения технеция, его извлечение из растворов переработки ОЯТ сопряжено с рядом трудностей. Большинство применяемых для этой цели способов выделения либо не позволяют полностью извлекать технеций из растворов переработки ОЯТ, либо он извлекается в форме непригодной для длительного хранения. Например, сорбционные и экстракционные процессы для перевода извлекаемого компонента в твердую устойчивую форму требуют осадительного окончания. В связи с этим особый интерес представляют прямые осадительные методы выделения технеция, простые в своем аппаратном оформлении и позволяющие эффективно выделять технеций в твердой форме.

Все выше сказанное делает поиск универсального осадительного агента, позволяющего максимально полно выделять технеций из азотнокислых растворов с последующим переводом его в устойчивую металлическую форму, актуальной научной и практической задачей.

Цель работы. Целью работы была разработка методов локализация технеция путем получения малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых и бипиридилных комплексов железа(II) и меди(II) и превращению этих комплексов в технециевые сплавы, устойчивые к выщелачиванию.

Задачи работы:

1. Определение условий образования малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II)
2. Изучение состава и структуры малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II);
3. Изучение процесса термического разложения малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II);

4. Определение фазового состава сплавов полученных на основе пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) и их устойчивости к выщелачиванию;

Научная новизна:

1. Впервые получены малорастворимые пертехнетаты о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) переменного состава с мольным соотношением переходный металл/Tc, меняющимся от $0,5 \pm 0,02$ до $1,5 \pm 0,07$;
2. Обнаружено, что сплав Fe-Tc, представляет собой одну фазу состава $FeTc_{1,9}$;
3. Получены сплавы, содержащие железо-технеций-олово и медь-технеций-олово, в составе которых впервые обнаружены фазы состава $FeTcSn_{1,9}$ и $TcSn_2$, соответственно;
4. Обнаружено, что отсутствие в составе сплава фазы $FeTcSn_{1,9}$ или увеличение ее содержания до 50 % масс. приводит к увеличению скорости выщелачивания технеция. Минимальная скорость выщелачивания технеция, равная $6,6 \times 10^{-8}$ г/(см²•сут), характерна для сплава состава: 30 % масс. $FeTcSn_{1,9}$ и 70 % масс. $FeTc_{1,9}$;

Практическая значимость работы

- Впервые показано, что о-фенантролиновые комплексы железа(II) и меди(II), использованные в качестве осадительных агентов, позволяют выделять технеций из растворов с концентрацией азотной кислоты до 3 моль/л. При осаждении технеция из растворов с концентрацией азотной кислоты 0,5 и 1 моль/л может быть достигнута максимальная полнота осаждения технеция, равная 95 – 98 %;
- Разработан способ получения устойчивых к выщелачиванию сплавов технеция с медью и оловом, а также с железом и оловом термообработкой в восстановительной атмосфере пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II). Полученные сплавы могут быть использованы как матрицы для локализации технеция.

Методология и методы исследования. Для достижения сформулированной цели и решения, поставленных в работе задач применялись различные физико-химические методы исследования: спектрофотометрия в видимой и УФ областях спектра, элементный анализ, ИК спектроскопия, мессбауэровская, рентгенофазовый, рентгеноструктурный, рентгенофлуоресцентный микрозондовый и термогравометрический анализ. Устойчивость полученных сплавов исследовалась методом длительного выщелачивания в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003.

Основные положения, выносимые на защиту:

- Условия осаждения технеция из азотнокислых растворов в виде пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II);
- Образование малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) переменного состава с мольным соотношением переходный металл/технеций равным 0,5 - 1,6;

- Механизм термического разложения пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II);
- Способ получения устойчивых к выщелачиванию технецийсодержащих сплавов из пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II);
- Данные о фазовом составе полученных сплавов и их устойчивости к выщелачиванию.

Степень достоверности. Достоверность результатов подтверждается воспроизводимостью результатов, применением взаимодополняющих физико-химических методов, сопоставлением полученных результатов с результатами, представленными в научной литературе по рассматриваемой тематике.

Апробация работы и публикации: По материалам диссертационной работы опубликованы 3 работы в журналах, включенных в перечень рекомендованных ВАК, и получен 1 патент РФ.

Результаты работы представлены в виде устных докладов на 6 российских и международных конференциях: VII Российской конференции по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2012» (г. Дмитровград, 2012), Конференции посвященной 150-летию со дня рождения академика В.И. Вернадского «Развитие идей В.И. Вернадского в современной российской науке» (г. Санкт-Петербург, 2013), “The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry”, (г. Москва, 2013), “17th Radiochemical conference” (Mariánské Lázně, Czech Republic, 2014), “The 8th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization” (La Baule - Pornichet, France, 2014), VIII Российской конференции по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2015» (г. Железногорск, 2015).

Структура и объем работы: Диссертационная работа изложена на 118 печатных страницах текста и состоит из введения, литературного обзора, методической и экспериментальной части состоящей из 6 глав, выводов и списка цитируемой литературы из 206 наименований.

Диссертация содержит 28 таблиц и 28 рисунков.

Содержание работы

Глава 1. Литературный обзор. Рассмотрено поведение технеция в различных вариантах технологических схем 1-ого экстракционного цикла PUREX- процесса. Проанализированы литературные данные по существующим способам выделения технеция из азотнокислых растворов и растворов переработки ОЯТ. В результате обнаружено, что большинство применяемых методов непригодно для выделения технеция из растворов с высоким содержанием азотной кислоты. Также из описанных методов невозможно выбрать оптимальный и универсальный вариант, который позволил бы не только полностью выделить технеций из азотнокислых растворов, но и получить технеций в устойчивой форме, не прибегая к сложному аппаратурному оформлению и предварительной подготовке растворов. Рассмотрены различные матрицы и сплавы технеция с другими металлами, пригодные для его локализации на длительный срок. При этом основным недостатком большин-

ства описанных матриц является высокая скорость выщелачивания технеция, что делает их использование для его локализации нежелательным.

Глава 2. Методическая часть. Приведены реактивы и материалы, использованные в работе. Описаны способы их приготовления и методики проведения экспериментов. Перечислены физико-химические методы анализа, использованные для получения данных о протекании процессов осаждения и прокаливания, а также для изучения состава и строения полученных соединений и сплавов.

Глава 3. О-фенантролиновые и бипиридилные комплексы железа(II) и меди(II)

Были получены азотнокислые о-фенантролиновые (phen), бипиридилные (bipy) комплексы железа(II) и меди(II), а также комплексы с различным мольным соотношением, указанных органических лигандов. Характеристические полосы ИК спектров полученных комплексов совпадают с представленными ранее¹. В таблице 1 представлены температуры плавления и формулы комплексов, рассчитанные по данным элементного анализа.

Таблица 1. Характеристика органических комплексов железа(II) и меди(II).

Формулы, рассчитанные по данным элементного анализа	Характеристические ИК полосы, см ⁻¹	Температуры плавления, °С
[Fe(phen) ₃](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	1325 (NO ₃ ⁻); 510,560 (H ₂ O); 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen)	265 ± 5
[Fe(phen) ₂ (bipy)](NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	1335 (NO ₃ ⁻); 510 (bipy), 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)	254 ± 5
[Fe(phen)(bipy) ₂](NO ₃) ₂ ·2,3HNO ₃	1325 (NO ₃ ⁻); 560 (H ₂ O); 510, 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)	305 ± 5
[Fe(bipy) ₃](NO ₃) ₂ ·1H ₂ O	1350 (NO ₃ ⁻); 560 (H ₂ O); 510 (bipy), 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)	210 ± 5
[Cu(phen) ₃](NO ₃) ₂ ·1HNO ₃ ·4H ₂ O	1325 (NO ₃ ⁻); 510,560 (H ₂ O); 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen)	295 ± 5
[Cu(phen) ₂ (bipy)](NO ₃) ₂ ·HNO ₃	1335 (NO ₃ ⁻); 510 (bipy), 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)	335 ± 5
[Cu(phen)(bipy) ₂](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	1325 (NO ₃ ⁻); 560 (H ₂ O); 510, 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)	325 ± 5
[Cu(bipy) ₃](NO ₃) ₂ ·2H ₂ O	1350 (NO ₃ ⁻); 560 (H ₂ O); 510 (bipy), 610, 651, 710, 725, 775, 1045, 1539 (phen, bipy)	235 ± 5

Глава 4. Осаждение технеция из азотнокислых растворов о-фенантролиновыми, бипиридилными и «смешанными» комплексами железа(II) и меди(II).

Водные растворы приведенных выше комплексов использовались в качестве осадительных агентов для выделения технеция из азотнокислых растворов (рисунок 1).

¹Inskeep, R.G. / Infra-red spectra of metal complex ions below 600cm⁻¹ – I. The spectra of the tris complexes of 1,10-phenanthroline and 2,2'-bipyridine with the transition metals iron(II)though zinc(II) [Text] / R.G. Inskeep // Inorganic chemistry. – 1962. – Vol. 24. – P.763-776

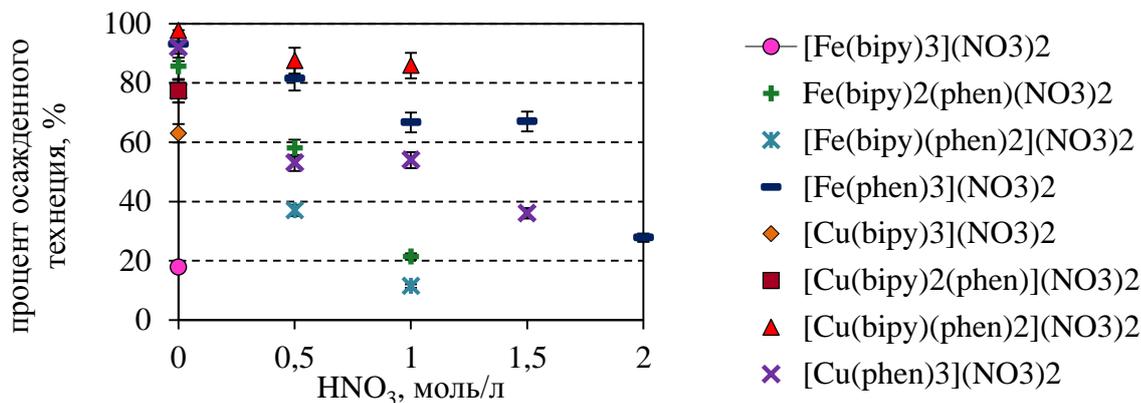


Рисунок 1 – Полнота осаждения TcO_4^- -о-фенантролиновыми, бипиридилными и «смешанными» комплексами железа (II) и меди(II) в зависимости от концентрации азотной кислоты в исходном растворе, содержащем 1 г/л технеция. Мольное соотношение комплекс/Тс равно 1/2. Температура растворов 20 °С.

Установлено, что максимальный процент осаждения технеция $87 \pm 2 \%$ достигается при использовании в качестве осадителя $[Cu(bipy)(phen)_2](NO_3)_2$. Однако, при увеличении концентрации азотной кислоты более 1 моль/л органические комплексы Fe(II) и Cu(II), в состав которых входит *bipy*, вследствие его большей склонности к окислению, не образуют с TcO_4^- малорастворимые соединения. Наиболее устойчивыми к окислению оказались о-фенантролиновые комплексы Fe(II) и Cu(II) ($[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ и $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$). В связи с этим именно эти комплексы в дальнейшем использовались для осаждения TcO_4^- из азотнокислых растворов.

Увеличение количества осадителя ($[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ и $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$) при осаждении TcO_4^- из азотнокислых растворов (мольное соотношение комплекс/Тс с 1/2 увеличилось до 1,5/1), позволило получить малорастворимые пертехнетаты о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II), соответствующие максимальной полноте осаждения Тс $95 \pm 3 \%$ при использовании $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ и $98 \pm 2 \%$ в случае $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ (рисунки 2 и 3).

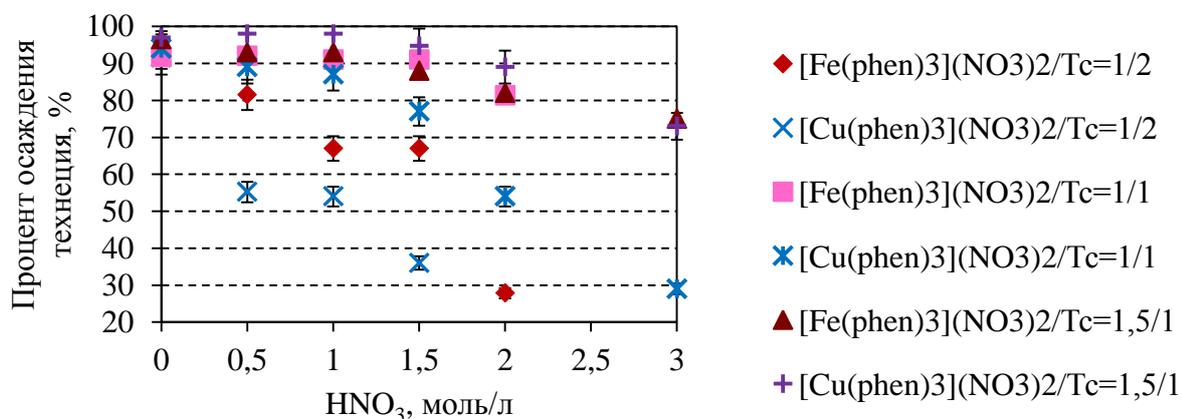


Рисунок 2 – Полнота осаждения TcO_4^- растворами $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ и $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ из раствора, содержащего 1 г/л Тс, в зависимости от концентрации азотной кислоты. Осаждение проводилось при мольных соотношениях комплекс/Тс равных 1/2, 1/1, 1,5/1.

Температура растворов 20 °С .

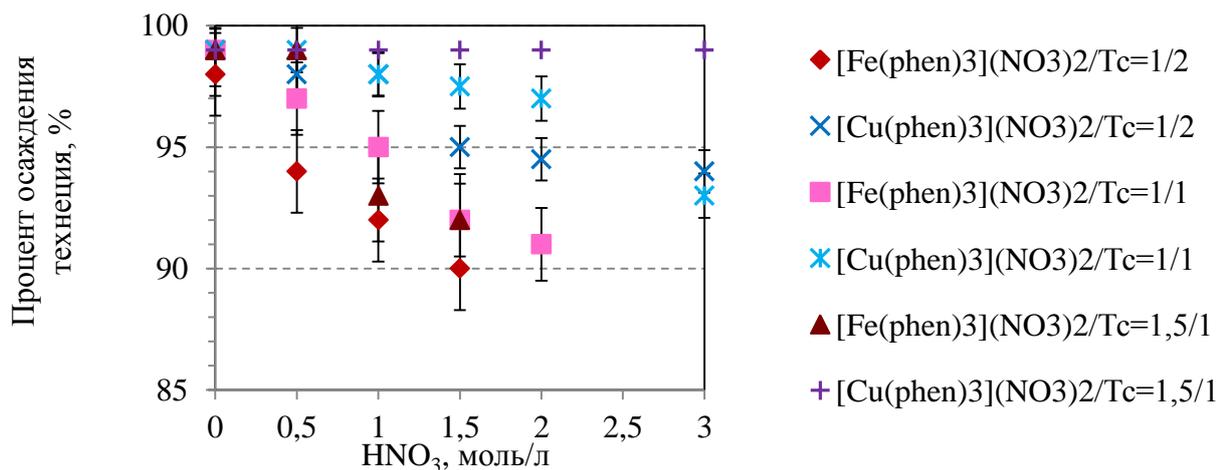


Рисунок 3 – Полнота осаждения TcO_4^- растворами $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ и $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ из раствора, содержащего 0,5 г/л технеция, в зависимости от концентрации азотной кислоты. Осаждение проводилось при мольных соотношениях комплекс/Тс равных 1/2, 1/1, 1,5/1.

Температура растворов 20 °С.

Использование в качестве осадителя $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ приводит к образованию пертехнетатов о-фенантролинового комплекса Cu(II) в растворах с концентрацией азотной кислоты 3 моль/л. Концентрация пертехнетат-иона в азотнокислом растворе, при которой происходит образование малорастворимых пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II), должна составлять не менее 0,5 г/л.

В процессе осаждения TcO_4^- раствором $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ (азотнокислый ферроин) наблюдалось окисление Fe(II), входящего в состав азотнокислого ферроина, до Fe(III) и как следствие отсутствие образования малорастворимых пертехнетатов о-фенантролинового комплекса Fe(II).

Следует отметить, что полнота осаждения Тс из азотнокислых растворов при использовании в качестве осадителей $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ и $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ в сравнении с применяемым для аналогичных целей тетрапропиламмонием (Pr_4N^+) на 10 % выше.

Глава 5 Изучение состава и структуры образующихся соединений

Впервые полученные в процессе осаждения малорастворимые пертехнетаты о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) изучались методом элементного анализа и ИК спектроскопии.

ИК спектры малорастворимых соединений, полученных в разных условиях (мольное соотношение комплекс/Тс при осаждении, температура растворов, концентрация азотной кислоты в растворе), но с применением одного осадителя, различались только интенсивностью полос. На рисунке 4 в качестве примера представлены ИК спектры соединений, полученных осаждением TcO_4^- водными растворами $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ и $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ из раствора азотной кислоты 1 моль/л.

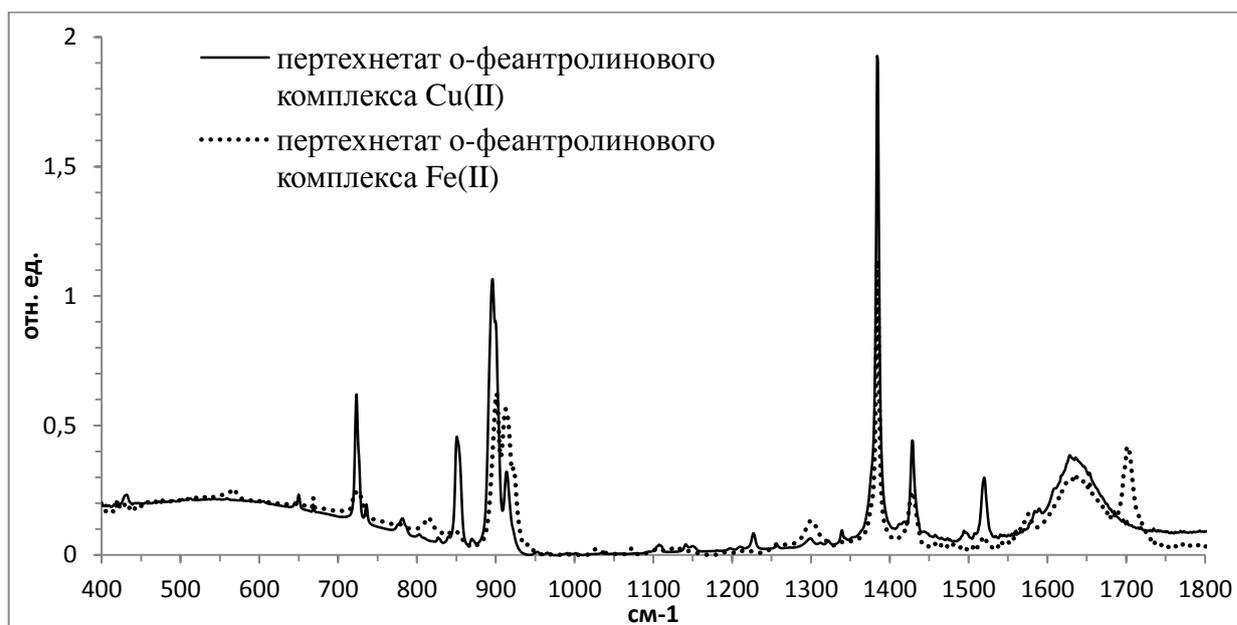


Рисунок 4 – ИК спектры соединений пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II), полученных осаждением TcO_4^- водными растворами $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ и $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ из 1 моль/л раствора азотной кислоты. Мольное соотношение осадитель/Tc равно 1/2.

Методом ИК спектроскопии установлено, что в составе всех соединений присутствуют TcO_4^- (904 см^{-1}), NO_3^- (1385 см^{-1}), связанный о-фенантролин ($725, 810, 845, 850, 1420, 1425, 1430, 1520, 1525\text{ см}^{-1}$), кристаллизационная вода ($430, 651, 1575, 1585\text{ см}^{-1}$). На ИК спектрах соединений, полученных осаждением TcO_4^- из азотнокислых растворов азотнокислым ферроином, в области 1702 см^{-1} присутствует полоса, относящаяся к координированной NO группе.

Для всех соединений, полученных осаждением TcO_4^- растворами $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ и $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ определены мольные соотношения металл/Tc в осадке (таблица 2).

Таблица 2 – Мольные соотношения Me/Tc в осадках. Температура раствора осадителя и исходного раствора 20-25 °С. I– $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$, II– $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$

Осадитель	мольное соотношение Me/Tc при осаждении	HNO_3 в исходном растворе, моль/л					
		0	0,5	1	1,5	2	3
I	1/2	$0,5 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,03$	$0,5 \pm 0,02$	-	-
	1/1	$0,5 \pm 0,02$	$0,6 \pm 0,03$	$0,7 \pm 0,03$	$0,5 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,02$	-
	1,5/1	$0,6 \pm 0,03$	$1,3 \pm 0,07$	$1,2 \pm 0,06$	$1,0 \pm 0,06$	$0,7 \pm 0,04$	$0,7 \pm 0,04$
II	1/2	$0,5 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,02$	$0,5 \pm 0,03$	$0,5 \pm 0,30$	$0,6 \pm 0,03$	$0,5 \pm 0,02$
	1/1	$0,6 \pm 0,03$	$0,6 \pm 0,04$	$0,7 \pm 0,04$	$0,8 \pm 0,04$	$0,7 \pm 0,04$	$0,5 \pm 0,02$
	1,5/1	$0,6 \pm 0,03$	$1,5 \pm 0,07$	$1,3 \pm 0,06$	$1,1 \pm 0,06$	$0,7 \pm 0,04$	$0,8 \pm 0,04$

Изменение мольного соотношения Me/Tc в осадке при изменении условий осаждения (кислотность раствора, мольное соотношение комплекс/Tc при осаждении) свидетельствует об образовании соединений переменного состава.

Строение нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) исследовалось методом мессбауэровской спектроскопии (рисунок 5, таблица 3).

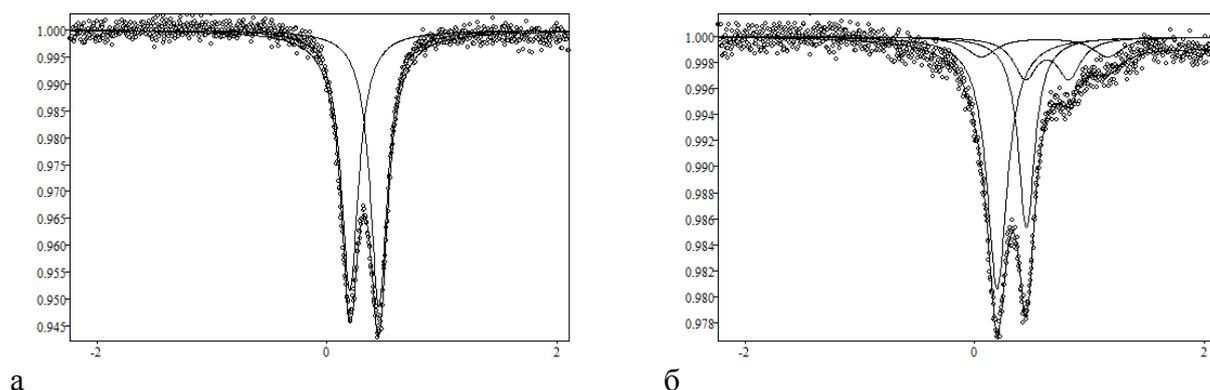


Рисунок 5 – Спектры ядерного гамма-резонанса: а- $\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NO}_3)_2$, б- нитрозилсодержащий пертехнетат о-фенантролинового комплекса Fe(II).

Таблица 3 – Параметры мессбауэровских спектров азотнокислого ферроина $[\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NO}_3)_2$ и нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II)

Химическая формула	Форма 1				Форма 2				Форма 3			
	И.С., мм/с	К.Р., мм/с	Г, мм/с	S, %	И.С., мм/с	К.Р., мм/с	Г, мм/с	S, %	И.С., мм/с	К.Р., мм/с	Г, мм/с	S, %
$[\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NO}_3)_2$	0,32	0,25 (0,94)	0,19	100								
нитрозилсодержащий пертехнетат о-фенантролинового комплекса Fe(II)	0,32	0,26 (1,32)	0,19	73	0,63	0,38	0,25	16	0,61	1,10	0,31	11

И.С. – изомерный сдвиг (относительно $\alpha\text{-Fe}$); К.Р. – квадрупольное расщепление (в скобках приведен параметр асимметрии); Г - ширина экспериментальной линии; S - доли соответствующих линий в экспериментальном спектре. Погрешности определения И.С., К.Р., Г - ± 0.02 мм/с, S - $\pm 3\%$.

Сравнение мессбауэровских спектров азотнокислого ферроина и нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) показало, что спектр $[\text{Fe}(\text{phen})_3(\text{NO}_3)_2$ (рисунок 5а) представляет собой ассиметричный дублет. Одинаковые величины изомерных сдвигов, квадрупольного расщепления и ширин линий, характерные для обоих спектров, указывают на «идентичность» локального окружение атомов Fe^{2+} , входящего в состав комплексов (таблица 3).

На ИК спектре нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенатролинового комплекса Fe(II) помимо асимметричной линии квадрупольного дублета присутствуют еще 2 компонента (рисунок 5б). Наличие нескольких компонент в экспериментальном спектре указывает на наличие в составе соединения трех типов атомов железа с различным локальным окружением. Основной дублет (И.С. составляет 0,32 мм/с) отвечает о-фенатролиновому комплексу Fe(II). Изомерные сдвиги двух остальных дублетов не типичны для металлорганических комплексов железа. Если предположить, что связи железа с ближним окружением в этих случаях носят не ковалентный, а скорее ионный характер, то дублет с большим квадрупольным расщеплением отвечает Fe(II), а с меньшим – Fe(III).

Присутствие атомов технеция (скорее всего, во второй координационной сфере) все-таки сказывается, так как при одной и той же поверхностной плотности железа в измеряемых образцах величина эффекта резонансной флюоресценции падает почти в 2 раза, по сравнению со стандартным $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$.

Временные (в течение трех недель) измерения нитрозилсодержащего о-фенатролинового комплекса Fe(II) показали очень малые трансформации (изменение соотношения площадей различных линий) структуры мессбауэровского спектра, которые не позволяют сделать какие-либо выводы о химической или радиационной устойчивости данного соединения. Исследования осадка методом рентгеноструктурного анализа, позволили лишь сказать, что данный осадок имеет неопределенную слоистую структуру. Так как данное соединение было получено впервые и обладает сложной пространственной структурой, определить параметры его элементарной ячейки оказалось невозможным.

На основе полученных данных предполагаемой формулой, описывающей образующиеся соединения при осаждении пертехнетат-иона азотнокислым ферроином, является $[\text{Fe}^{\text{II,III}}(\text{phen})_{3-m}(\text{NO})_y](\text{TcO}_4)_k(\text{NO}_3)_{2-k} \cdot m\text{phen} \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Для изучения состава пертехнетата о-фенатролинового комплекса Cu(II) использовался метод элементного анализа (таблица 4). Предварительно проводилось перетиранье осадка для усреднения его состава.

Таблица 4 – Данные элементного анализа для пертехнетат о-фенатролинового комплекса Cu(II)

Элементы	Получено, %	Рассчитано, %	Рассчитанная формула осадка
Cu	4,80	5,00	$[\text{Cu}(\text{phen})_3](\text{TcO}_4)_{1,7}(\text{NO}_3)_{0,3} \cdot \text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Tc	14,80	15,00	
H	37,42	36,26	
C	8,72	8,58	
N	3,10	2,96	

Данные ИК спектроскопии и элементного анализа показали, что в процессе осаждения TcO_4^- раствором $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ образуется осадок, соответствующий формуле $[Cu(phen)_3](TcO_4)_y(NO_3)_{2-y} \cdot nH_2O \cdot mHNO_3$.

Общей формулой описывающей соединения, образующиеся при осаждении TcO_4^- водными растворами $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ и $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ из азотнокислых растворов является $[Me(phen)_{3-x}(L)_x](TcO_4)_y(NO_3)_{2-y} \cdot nH_2O \cdot mHNO_3$, где L может быть или phen, или NO. Данная формула не исключает возможности присутствия в составе осадка нескольких соединений переменного состава.

Глава 6. Изучение состава и свойств сплавов, полученных на основе пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов железа(II) и меди(II).

Для получения металл-технециевых сплавов были выбраны малорастворимые пертехнетаты о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II), образовавшиеся при осаждении Tc из азотнокислых растворов. При использовании в качестве осадителя $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$ полнота осаждения Tc составляла $95 \pm 3 \%$, а в случае применения $[Cu(phen)_3](NO_3)_2$ - $98 \pm 2 \%$.

Для изучения процессов, протекающих при прокаливании выбранных осадков, использовали термогравиметрический анализ (рисунок 6, 7).

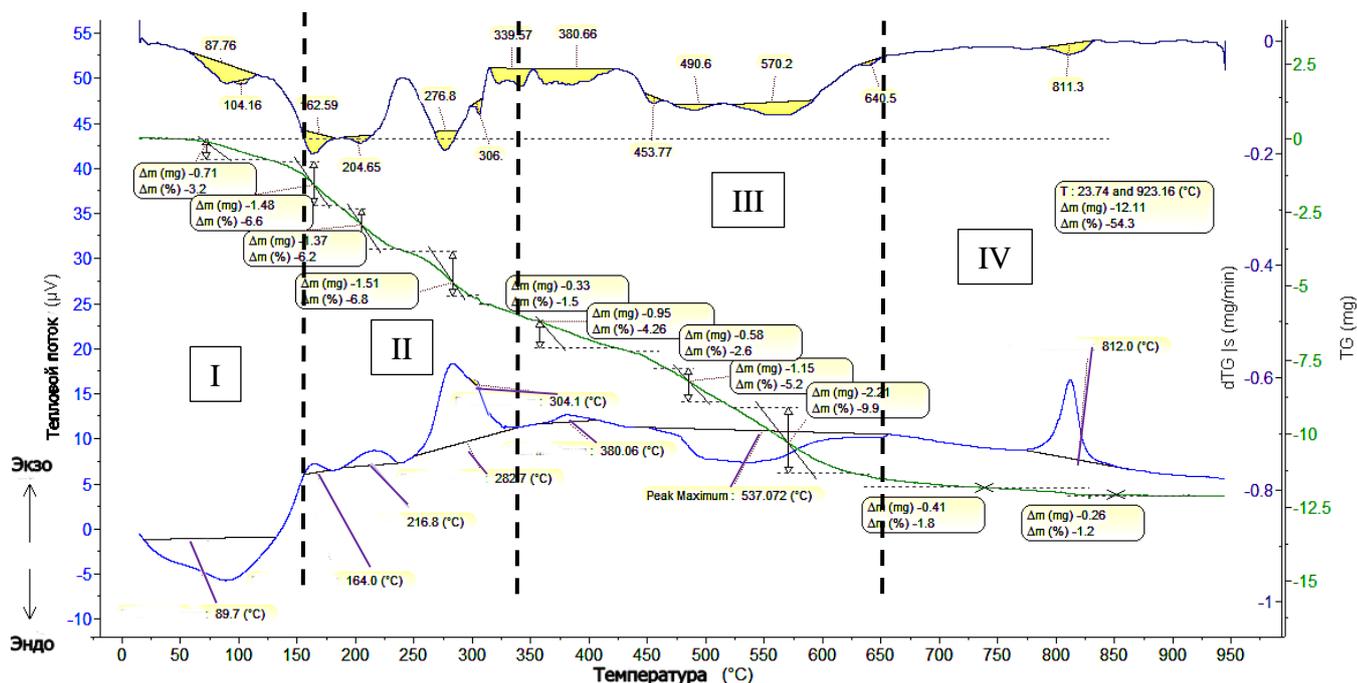
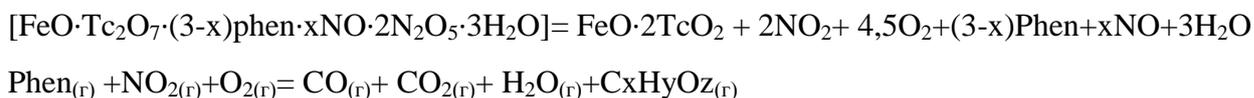


Рисунок 6 – Дериватограмма нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) (Ar, 950 °C). Условия осаждения, в которых получено соединение: концентрация HNO_3 в исходном растворе 1 моль/л, концентрация Tc 1 г/л, осадитель $[Fe(phen)_3](NO_3)_2$, мольное соотношение комплекс/Tc равно 1/1, температура растворов 20 – 25 °C. Мольное соотношение металлов Fe/Tc в соединении, полученном в указанных выше условиях составляет $0,70 \pm 0,03$.

Разложение нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) протекает в четыре стадии (рисунок 6). На первой стадии при температуре от 0 до 135 °С на дифференциальной термоаналитической кривой наблюдается эндотермический эффект с потерей массы осадка в 3 %, соответствующей удалению молекулярной и кристаллической воды из состава осадка. Вторая стадия протекает в диапазоне температур 150-330 °С и сопровождается тремя экзотермическими эффектами: 1 – 150 – 175 °С, 2 – 195 – 245 °С, 3 - 255 – 330 °С.



При температурах 450 – 650 °С (III стадия) опять наблюдается эндотермический эффект, сопровождающийся полимеризацией оставшегося о-фенантролина и его продуктов окисления $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ с последующим их разложением (обугливанием) (А.С. Алиханян, 2007). Последняя стадия (VI стадия) протекает при температурах от 775 °С до 850 °С с интенсивным выделением тепла. При этой температуре происходит образование сплавов или соединений, содержащих технеций.

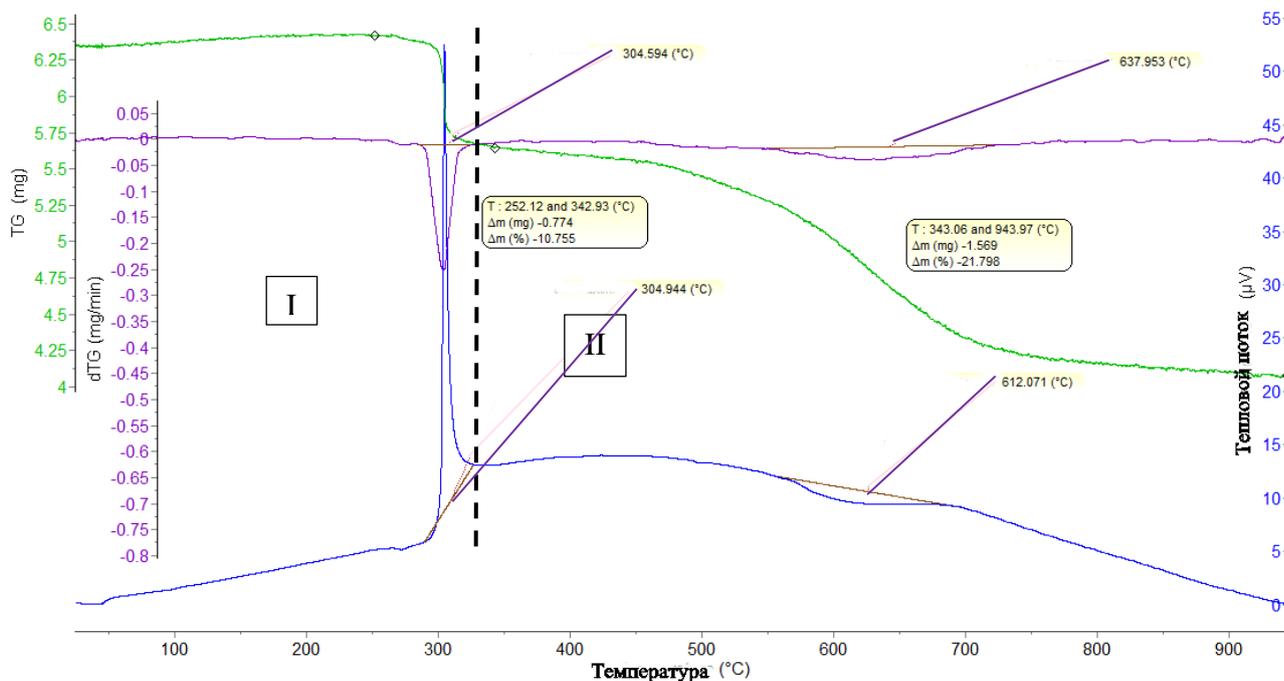


Рисунок 7 – Дериватограмма пертехнетата о-фенантролинового комплекса Cu(II) (Ag, 950 °С). Условия осаждения, в которых получено соединение: концентрация HNO_3 в исходном растворе 1 моль/л, концентрация Tc 1 г/л, осадитель $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{NO}_3)_2$, мольное соотношение комплекс/Тс равно 1/1, температура исходного раствора 20 – 25 °С и раствора осадителя 45 – 50 °С.

Мольное соотношение металлов Cu/Tc в осадке составляет $0,60 \pm 0,03$ (образец 2).

В отличие от нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) разложение пертехнетата о-фенантролинового комплекса Cu(II) протекает всего в две стадии. В температурном диапазоне 275 – 325 °С наблюдается значительный экзотермический эффект (I стадия), обусловленный совместным отщеплением о-фенантролина и нитрат-иона, присутствие

которого в газовой фазе приводит к окислению части фенантролина в парах, после чего идет медленная карбонизация образца (III стадия).

Прокаливание пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) с целью получения на их основе металл-технециевых сплавов проводилось в атмосфере водорода при температуре 1000 °С в течение 1 часа.

При прокаливании пертехнетата о-фенантролинового комплекса Cu(II) было установлено, что в качестве конечного продукта образуются металлические Tc, и Cu и C (рисунок 8).

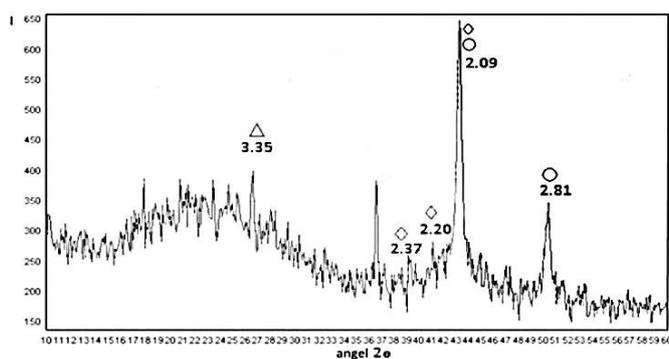


Рисунок 8 – Дифрактограмма пертехнетата о-фенантролинового комплекса Cu(II), после прокаливания. \diamond Tc – #17-111, \circ Cu – #4-836, Δ C – #12-212.

В связи с этим, в дальнейшем, для получения матриц на основе пертехнетата о-фенантролинового комплекса Cu(II), к нему до стадии прокаливания добавляли оксид олова(IV).

Оксид олова(IV) был выбран в качестве добавки вследствие того, что достаточно легко восстанавливается водородом и (олово) образует сплавы с медью. Так же олово является умеренным восстановителем и, следовательно, для него ожидаема низкая скорость коррозии в воде. Среди легкоплавких металлов, оксиды которых восстанавливаются водородом, у олова наибольшая разность температур плавления и кипения, при этом величина давления паров при температуре восстановления у олова в отличие от цинка, свинца и других металлов, небольшая. Следовательно, при прокаливании сплавов включающих олово, улетучивания последнего не будет.

Введенная добавка позволила получить сплав на основе медно-технециевого осадка, содержащий Cu, Tc и Sn.

На основе нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) помимо сплава Fe-Tc, с целью увеличения устойчивости сплава к выщелачиванию технеция, также были получены сплавы с добавлением олова.

В тех случаях, когда были получены сплавы, в составе которых присутствовало олово, к пертехнетатам о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) оксид олова(IV) добавлялся до стадии прокаливания.

Все полученные сплавы с добавлением оксида олова(IV) и без приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Сплавы, полученные на основе выбранных осадков

Обозначение сплавов	Условия получения сплавов	
	Комплекс, использованный для осаждения пертехнетат-иона	m(осадок)/m(SnO ₂)
Fe-Tc	[Fe(phen) ₃](NO ₃)	без добавления олова
Fe-Tc/Sn(1)		1/1
Fe-Tc/Sn(2)		1/3
Cu-Tc/Sn(1)	[Cu(phen) ₃](NO ₃) ₂	1/1
Cu-Tc/Sn(2)		1/3

Исследования сплавов Fe-Tc, Fe-Tc/Sn(1), Fe-Tc/Sn(2) методом мессбауэровской спектроскопии ⁵⁷Fe (рисунок 9, таблица 7) показало, что сплав Fe-Tc представляет собой фазу Fe_xTc_y. Атомы Fe прочно закреплены в решетке кристалла и для них характерен один тип локального окружения. Изомерный сдвиг "моно-формы" железа (-0.11 мм/с относительно альфа-Fe) характерен для области зарядовых состояний Fe³⁺/Fe⁴⁺.

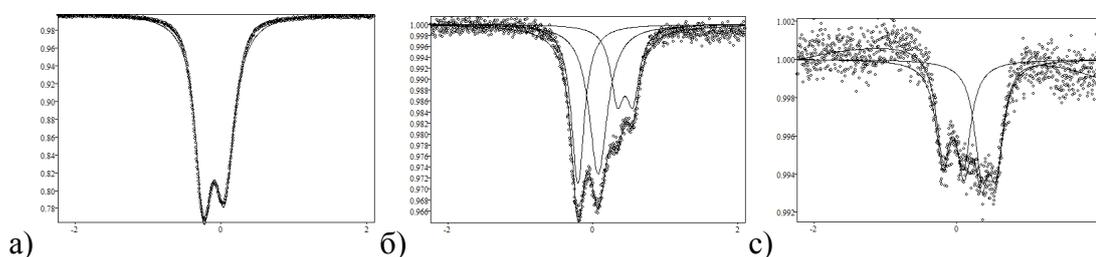


Рисунок 9 – Мессбауэровские спектры сплавов: а) Fe-Tc, б) Fe-Tc/Sn(1), в) Fe-Tc/Sn(2)

Таблица 7 – Параметры мессбауэровских спектров железо-технециевых сплавов

	m(FeTc)/m(SnO ₂)	Doublets				
		№	Γ(мм/с)	И.С.(мм/с)	К.П.(мм/с)	S%
Fe-Tc	-	1	0,283+/-0,000	-0,094+/-0,000	0,286+/-0,000	100,00
Fe-Tc/Sn(1)	1/1	1	0,249+/-0,002	-0,062+/-0,001	0,278+/-0,001	70,31
		2	0,221+/-0,004	0,440+/-0,001	0,217+/-0,002	29,69
Fe-Tc/Sn(2)	1/3	1	0,244+/-0,009	-0,049+/-0,004	0,287+/-0,005	49,78
		2	0,244+/-0,010	0,449+/-0,004	0,205+/-0,005	50,22

И.С. – изомерный сдвиг (относительно α-Fe); К.П. – квадрупольное расщепление; Γ - ширина экспериментальной линии; S - доли соответствующих линий в экспериментальном спектре. Погрешности определения И.С., К.П., Γ - ±0.02 мм/с, S - ±3 %.

В сплавах Fe-Tc/Sn(1) и Fe-Tc/Sn(2) основная компонента такая же, как и в спектре двойной системы (Fe-Tc), и представляет собой соединение Fe_xTc_y. Также в составе сплава присутствует еще одна фаза, содержащая трехвалентное железо - тройное соединение (Fe-Tc-Sn). Также в сплаве Fe-Tc/Sn(2) обнаружено железо (немагнитное). Однако, величина эффекта около 1 %.

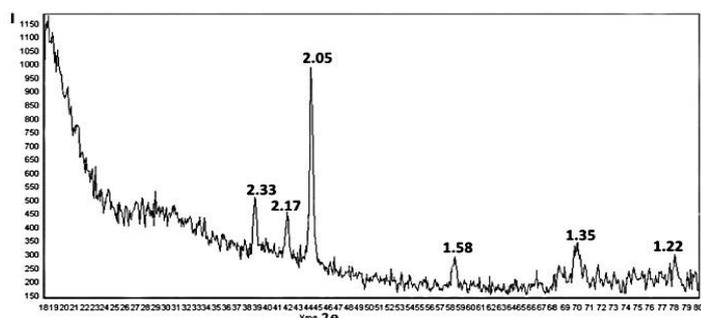


Рисунок 10 – Дифрактограмма образца Fe-Tc. Tc_xFe_y (структура Tc– #17-111, симметрия – гексагональная, пр.гр.Р63/ммс).

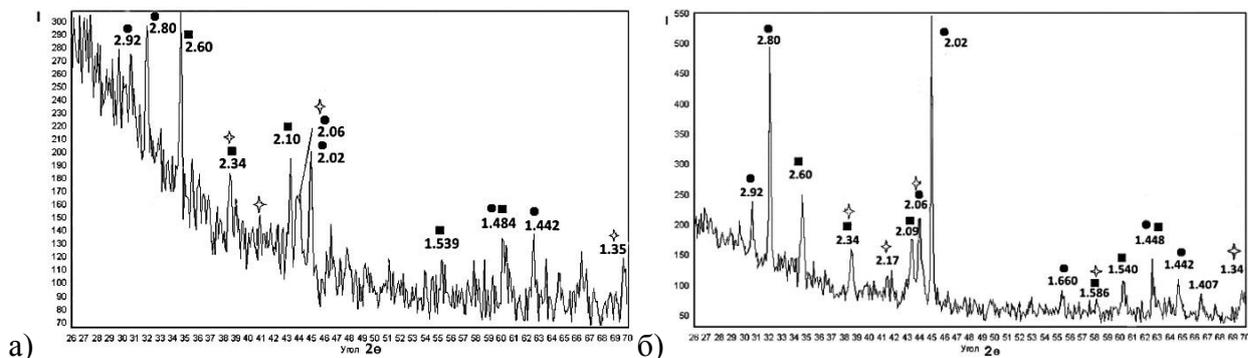


Рисунок 11 – Дифрактограммы образцов: а) Fe-Tc/Sn(1); б) Fe-Tc/Sn(2). ●Sn – #4-673, ■(Tc,Fe)Sn₂ (структураMnSn₂ – #4-738, симметрия – тетрагональная, гр. I4/mcm, a≈6.65Å, c≈5.43Å), †Tc_xFe_y (структураTc– #17-111, симметрия – гексагональная, пр.гр.P63/mmc).

Данные рентгенофазового анализа показали в образце Fe-Tc наличие одной фазы Tc_xFe_y (рисунок 10). В образцах Fe-Tc-Sn(1) и Fe-Tc-Sn(2) было обнаружено наличие свободного олова, железо-технециевой фазы Tc_xFe_y, а также фазы (Tc,Fe)_xSn_y со структурой аналогичной структуре соединения MnSn₂ (рисунок 11).

По данным рентгенофлуоресцентного микрозондового анализа был рассчитан состав фаз Tc_xFe_y и (Tc,Fe)_xSn_y (таблица 8), которые представляют собой соединения состава FeTc_{1,9} и FeTcSn_{1,9}, соответственно.

Таблица 8 – Весовые проценты содержания металлов в сплавах, полученные методом рентгенофлуоресцентного микрозондового анализа

сплавы	Fe-Tc		Fe-Tc/Sn(1)			Fe-Tc/Sn(2)		
	вес. %							
№ измерения	Fe	Tc	Fe	Tc	Sn	Fe	Tc	Sn
1	22,98	76,61	1,53	0,91	97,32	0,95	1,91	95,53
2	24,1	75,58	12,52	29,01	57,2	0,72	1,45	96,44
3	22,3	77,39	3,27	6,16	89,87	-	-	-
4	-	-	16,39	24,64	55,8	-	-	-

Таким образом, образец Fe-Tc представляет собой сплав железа с технецием состава FeTc_{1,9} с гексагональной симметрией и принадлежащей пространственной группе P63/mmc. Эта фаза также встречается в образцах Fe-Tc/Sn(1) и Fe-Tc/Sn(2). Также в этих образцах присутствует металлическое олово и фаза состава FeTcSn_{1,9}. Данное соединение обладает тетрагональная симметрией, принадлежит пространственной группе I4/mcm, с параметрами решетки a≈6.65 Å, c≈5.43 Å.

Чистые сплавы железа с технецием (содержание Tc 10%, 50%, 90%) были получены и описаны в работе американских ученых (Д. Кольман и др. (2011)), однако фазовый состав полученных сплавов приведен не был. Совместно с К. Тайлером ими был изучен механизм коррозии Fe-Tc сплавов в процессе моделирования металлической решетки сплава Fe-Tc методом Монте-Карло, причем в работе рассматривался, как вариант образования объёмно-центрированной, так и гекса-

гональной решетки. При этом ими было установлено, что гексагональная решетка является более устойчивой к коррозии, что делает сплав, полученный при прокаливании нитрозилсодержащего пертехнетата о-фенантролинового комплекса Fe(II) в восстановительной атмосфере, содержащий до 90 % технеция, представляющий собой соединение $\text{FeTc}_{1,9}$ с гексагональной решеткой, перспективным для локализации технеция на длительный период.

Фазовый состав сплавов полученных на основе пертехнетат о-фенантролинового комплекса Cu(II) с добавлением оксида олова в массовом соотношении $m(\text{осадок})/m(\text{SnO}_2)$ равном 1/1 (образца Cu-Tc-Sn(1)) и 1/3 (образца Cu-Tc-Sn(2)) исследовались методом рентгенофазового анализа (рисунок 12).

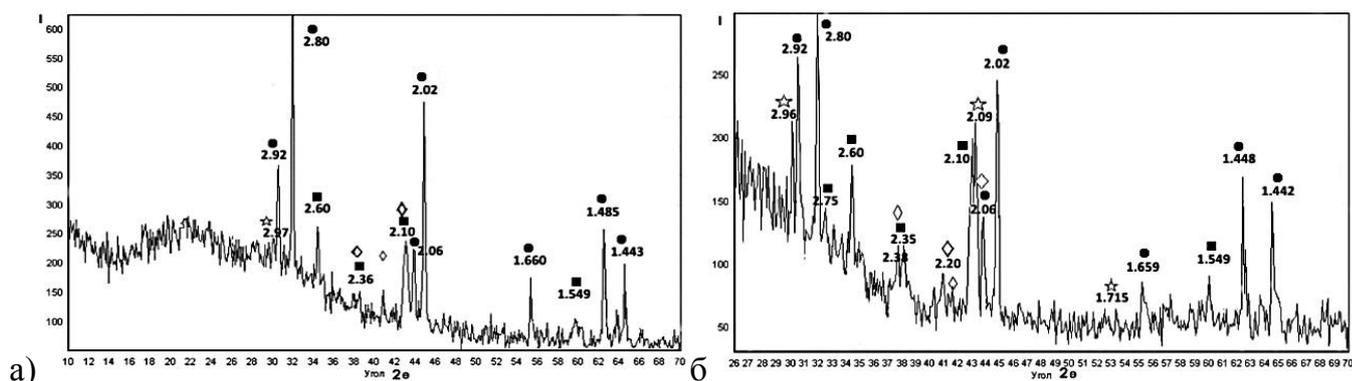


Рисунок 12 – Дифрактограмма образцов: а) Cu-Tc-Sn(1); б) Cu-Tc-Sn(2). ●Sn – #4-673, ■TcSn₂ (структура MnSn₂ – #4-738, симметрия – тетрагональная, пр.гр. I4/mcm, $a \approx 6.65 \text{ \AA}$, $c \approx 5.43 \text{ \AA}$), ◇ Tc – #17-111, ☆ Cu_{6,26}Sn₅ – #47-1575

В составе сплавов помимо восстановленных металлов Tc и Cu, присутствует фаза состава Cu_{6,26}Sn₅ и фаза схожая по структуре с MnSn₂, присутствующая и в ранее изученных Fe-Tc-Sn сплавах. Вследствие неспособности технеция образовывать сплавы с медью и наличия в составе матрицы отдельной фазы меди с оловом, данная фаза представляет собой фазу состава TcSn₂.

Устойчивость полученных сплавов, а также влияние фазового состава на них, исследовалась методом длительного выщелачивания (ГОСТ Р 52126-2003) (рисунок 13 и 14). На рисунках 13 и 14 для сравнения приведена скорость выщелачивания, характерная для металлического технеция и уровень вмешательства (УВ) для Tc-99 установленный для питьевой воды (ОСПОРБ – 99/2009).

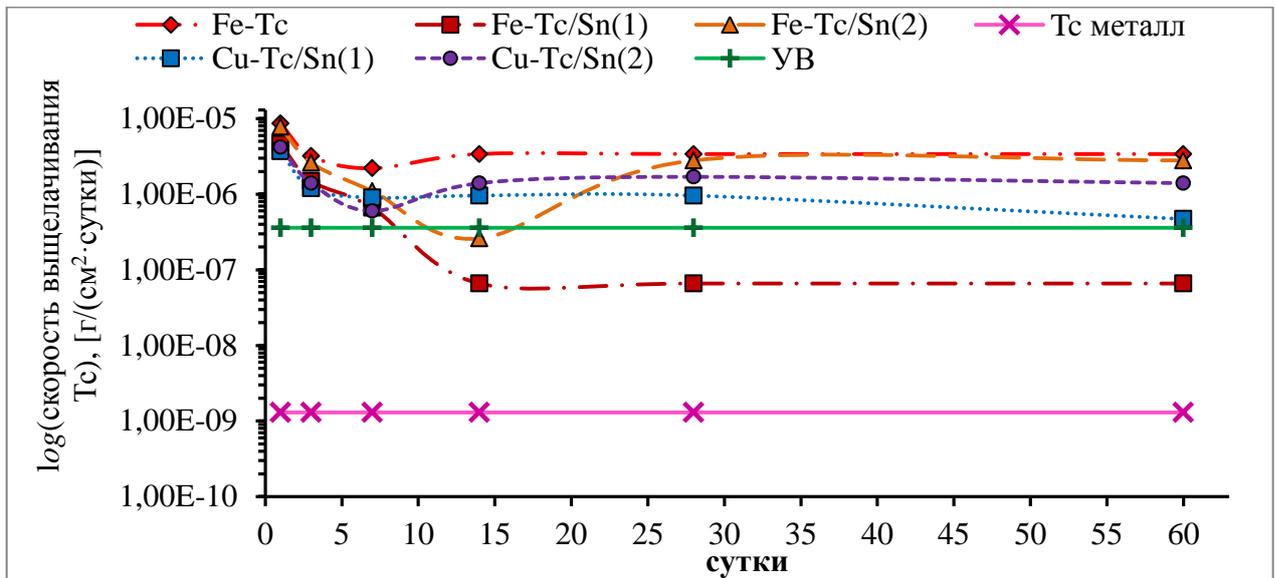


Рисунок 13 – Скорости выщелачивания технеция из сплавов, полученных на основе технецийсодержащих осадков, при выдерживании их в дистиллированной воде (20 – 25 °С)

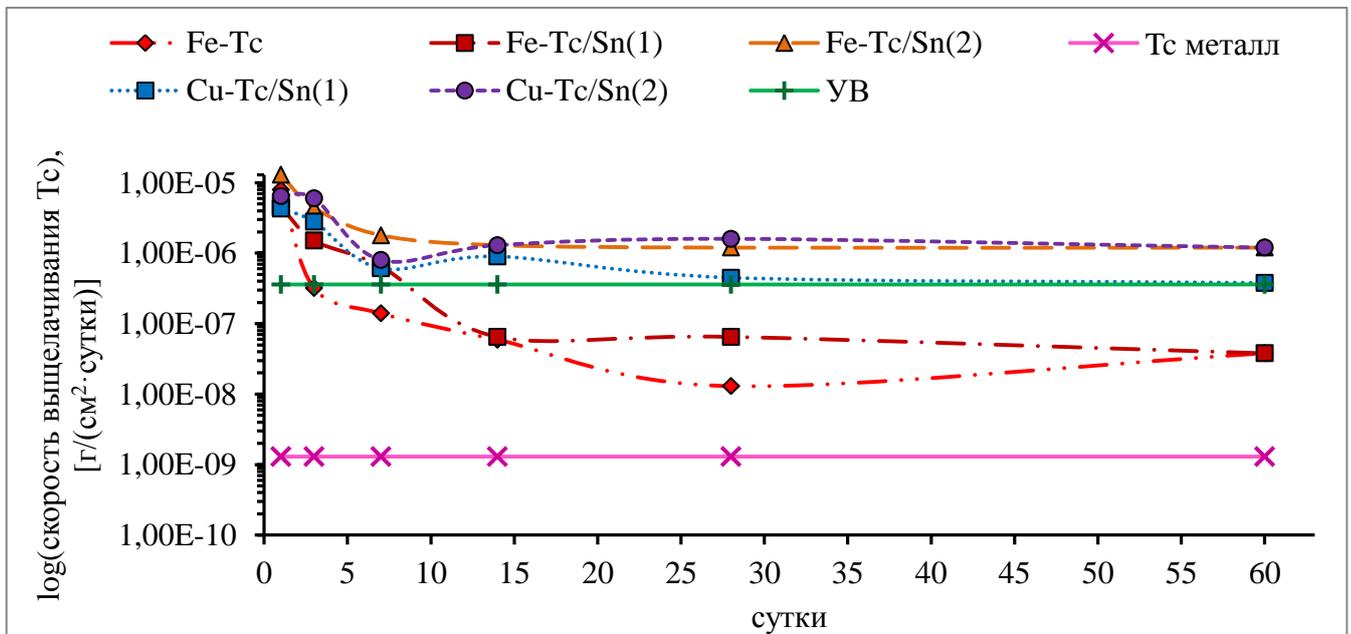


Рисунок 14 – Скорости выщелачивания Tc из сплавов, полученных на основе технецийсодержащих осадков, при выдерживании их в обескислороженной дистиллированной воде (20 – 25 °С)

Наименьшая скорость выщелачивания $6,6 \cdot 10^{-8}$ г/(см²·сут), при выдерживании в дистиллированной воде в течение 14 суток и более характерна для сплава Fe-Tc/Sn(1), в состав которого входит металлическое олово, а также железосодержащие сплавы, состоящие на 70 % из FeTc_{1,9} и на 30% из FeTcSn_{1,9}. Данная скорость выщелачивания ниже чем у TcO₂·H₂O (10^{-6} г/(см²·сут)), сплавов на основе нержавеющей стали Zr-8SS и SS-15Zr ($2,3 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут)), эpsilon металла (ε-металл) ($4 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сутки)), представляющего собой сплав Mo, Pd, Rh, Ru, Tc, образующийся на стадии растворения ОЯТ. При этом после 14 суток вода, в которой находится сплав Fe-Tc/Sn(1), может все еще считаться питьевой, так как количество выщелачиваемого технеция ниже УВ установленного для технеция в ОСПОРБ – 99/2010. Для сплава Fe-Tc/Sn(2), в котором содержание

трехкомпонентной фазы $\text{FeTcSn}_{1,9}$ достигает 50 % от присутствующих в нем железо-технециевых соединений, скорость выщелачивания технеция увеличивается и составляет уже $2,8 \cdot 10^6$ г/(см²·сут). Полное отсутствие трехкомпонентной фазы, как в случае образца Fe-Tc, также негативно сказывается на устойчивости сплава. Отсутствие кислорода в воде приводит к значительному понижению скоростей выщелачивания для всех сплавов и после выдержки в растворе в течение 14 суток и более лежит в диапазоне от $1,2 \cdot 10^{-6}$ г/(см²·сут) до $3,8 \cdot 10^{-7}$ г/(см²·сут). Однако во всех случаях скорость выщелачивания технеция из полученных сплавов выше, чем у металлического технеция ($1,3 \cdot 10^{-9}$ г/(см²·сут)).

В соответствии с требованиями ОСПОРБ – 99/2010 вода, после выщелачивания технеция из исследуемых сплавов, считается технической и требует дополнительных мероприятий по ее очистке. Исключение составляет сплав Fe-Tc/Sn(1), так как по истечению 14 дней количество выщелачиваемого из сплава технеция не превышает установленного УВ и вода может считаться питьевой.

Выводы

1. Показано, что возможно осаждение до 98 % технеция с помощью о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) из растворов с концентрацией азотной кислоты до 2 моль/л и до 3 моль/л, соответственно, с образованием малорастворимых пертехнетатов. Концентрация технеция в растворе должна быть не менее 0,5 г/л;
2. Выявлено, что в процессе осаждения технеция из азотнокислых растворов о-фенантролиновыми комплексами железа(II) и меди(II) образуются малорастворимые соединения переменного состава с общей формулой $[\text{Me}(\text{phen})_{3-x}(\text{L})_x](\text{TcO}_4)_y(\text{NO}_3)_{2-y} \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot m\text{HNO}_3$, где L-phen или NO, и мольным соотношением переходный металл/Tc меняющимся от $0,5 \pm 0,02$ до $1,5 \pm 0,07$.
3. Показано, что процесс термического разложения пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) протекает в четыре стадии и сопровождается отщеплением нитрат иона и частичным горением о-фенантролина в атмосфере, образовавшихся окислов азота, полимеризацией оставшегося о-фенантролина и его продуктов окисления $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ завершающейся их разложением (обугливанием) с образованием Fe- Tc сплава. Термическое разложение пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Cu(II) идет в две стадии, в процессе которых происходит отщепление и горение части о-фенантролина в нитратной среде и карбонизация соединения, с образованием Cu_2O , C, металлических Tc и Cu;
4. Показано, что прокаливание пертехнетатов о-фенантролиновых комплексов Fe(II) и Cu(II) с предварительным добавлением оксида олова(IV) до стадии прокаливания позволяет получить монолитные сплавы состава переходный металл-Tc-Sn;

5. Определен фазовый состав сплава Fe-Tc представляющий собой соединение $\text{FeTc}_{1,9}$. В составе сплавов, содержащих Fe, Tc, Sn и Cu, Tc, Sn впервые были обнаружены металлические фазы состава $\text{FeTcSn}_{1,9}$ и TcSn_2 , соответственно.
6. Установлено, что минимальная скорость выщелачивания технеция из полученных сплавов равная $6,6 \cdot 10^{-8}$ г/(см²•сут) достигается через 14 суток и характерна для сплава Fe-Tc/Sn(1) содержащего 30 % масс. $\text{FeTcSn}_{1,9}$ и 70 % масс. $\text{FeTc}_{1,9}$. Показано, что согласно ОСПОРБ – 99/2010, раствор, образующийся при выщелачивании технеция из данного сплава через 14 суток и более, соответствует требованиям, установленным для питьевой воды.

Основное содержание диссертации опубликовано в работах:

1. Boytsova T.A., Murzin A.A., Babain V.A., Lumpov A.A., Alekseev I.Ye., Kol'tsova, T.I. 1,10-Phenantroline complex of iron(II) nitrate: the challenging salt for the technetium precipitation from nitric acid solutions // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry – 2015 – 304 – 1 – P.273-279.
2. Boytsova T.A., Murzin A.A., Babain V.A., Lumpov A.A., Krarnikov L.V., Kol'tsova T.I. Precipitation of Per technetate Ion From Nitric Acid Solutions Using Complexes of Copper(II) With Heterocyclic N-Donor Ligands // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry – 2016 – 307 – 2 – P.1519-1527.
3. Boytsova T.A., Lumpov A.A., Alekseev I.Ye., Babain V.A., Murzin A.A. Influence of precipitation conditions on the composition and structure of Ferroin per technetate complexes // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry – 2016 – 309 – 2 – P.709-716.
4. Бойцова Т.А., Мурзин А.А., Бабаин В.А., Шадрин А.Ю. Способ переработки технециевых растворов. Пат. 2513724 Российская Федерация: МПК: G21F9/04. //заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Научно-производственное объединение «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина». – № 202138807/04; заявл. 10.09.2012; опубл. 20.04.2014, Бюл. № 11. 8 с.
5. Бойцова Т.А., Мурзин А.А., Бабаин В.А. Осаждение технеция из азотнокислых растворов органическими катионами и комплексами металлов // VII Российской конференции по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2012». – Димитровград. – 2012 – С.200.
6. Бойцова Т.А., Мурзин А.А., Бабаин В.А. Осаждение пертехнетат-иона из азотнокислых растворов нитратом о-фенантролинового комплекса железа (II) // Конференция посвященная 150-летию со дня рождения академика В.И. Вернадского «Развитие идей В.И. Вернадского в современной российской науке». – Санкт-Петербург. – 2013 – С.254-259.
7. Boytsova T.A., Babain V.A., Murzin A.A. The per technetate-ion precipitation in nitric acid solutions with o-phen complex of iron (II) nitrate // The First Russian-Nordic Symposium on Radiochemistry. – Moscow. – 2013 – P.5.

8. Boytsova T.A., Babain V.A., Murzin A.A., Lumpov A.A. 1,10-phenantroline complex of iron(II) nitrate: the challenging salt for the technetium precipitation from nitric acid solutions // 17th Radiochemical conference. – Mariánské Lázně, Czech Republic. – 2014– P.305.
9. Boytsova T.A., Babain V.A., Lumpov A.A., Alekseev I.Ye., Murzin A.A. Formation of nitrosyl-containing o-phenantroline complex of iron in presence of TcO_4^- and HNO_3 // The 8th International Symposium on Technetium and Rhenium: Science and Utilization. – La Baule - Pornichet, France. – 2014. – P.403-413
10. Бойцова Т.А., Бабаин В.А., Мурзин А.А., Алексеев И.Е, Кольцова Т.И. Новые перспективные матрицы на основе Fe, Cu, Sn для локализации Tc в металлической форме // VIII Российской конференции по радиохимии «РАДИОХИМИЯ-2015». – Железногорск. – 2015. – С.245.