

## Осаждение малорастворимых соединений технеция из модельных радиоактивных отходов и их конверсия в твердые матрицы

К.Э. Герман<sup>1</sup>, Я.А.Обручникова<sup>2</sup>, А. В. Афанасьев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4

<sup>2</sup> Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

**Аннотация:** В работе исследовано образование группы малорастворимых производных пертехнетатов с органическими катионами группы тетраалкиламмония, и проанализирована возможность их конверсии в устойчивые металлоподобные матрицы, содержащие в качестве добавок атомы – замедлители нейтронов. Показано, что  $\Delta_{\text{раст}}H_{298}^{\circ}((C_4H_9)_4NTcO_4, \text{ крист}) = (14,88 \pm 0,35) \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{\text{раст}}G_{298}^{\circ}((C_4H_9)_4NTcO_4, \text{ крист}) = (27,38 \pm 0,45) \text{ кДж/моль}$ ,  $\Delta_{\text{раст}}S_{298}^{\circ}((C_4H_9)_4NTcO_4, \text{ крист}) = (-41,95 \pm 0,70) \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ . Использование пертехнетатов тетраалкиламмония позволяет изготовить матрицы, содержащие Tc6C с ghbvtcm. Lj 20% свободного углерода с сохранением механической прочности матрицы. Основными газообразными продуктами конверсии являются триалкиламины и углекислый газ.

**Ключевые слова:** пертехнетат, тетраалкиламмоний, малоуглеродистый карбид технеция, осаждение, матрицы

Одной из перспективных модификаций конечной операции переработки ОЯТ является перевод опасных радиоактивных нуклидов - отходов - в безопасные формы. В основе такого метода лежит выделение наиболее долгоживущих радионуклидов, таких как <sup>99</sup>Tc в малорастворимые формы, их конверсия в устойчивые матрицы и, по возможности, трансмутация в нерадиоактивные нуклиды. Малорастворимые формы не должны содержать элементов кроме C, H, O, N и выделяемый нуклид. В работах нашей лаборатории, а также в АНЛ (США), УНЛВ (США) и Университете Сучоу (Китай) предложен ряд материалов, подходящих для имплементации на радиохимических заводах [1 – 4]. Показано, что технеций может быть осажден из раствора в виде с различными катионами тетраалкиламмония (ТАА), с последующим переводом их в Tc металл или его карбид. Однако, данные по растворимости пертехнетатов ТАА противоречивы, что определяет актуальность детального изучения физико-химических характеристик этого процесса

### Экспериментальная часть

В работе использовали коммерческие реагенты фирмы Sigma-Aldridge марки «ч».

Для измерения растворимости пертехнетатов ТАА использовали относительные β-сцинтилляционные определения концентрации <sup>99</sup>Tc с помощью сцинтилляционного счетчика Beckman-5000 в бескалиевых пробирках и GL сцинтилляционном коктейле.

### Результаты и обсуждение

Применение малорастворимых соединений для выделения Tc из азотнокислых растворов и перевода его в металл и малоуглеродистый карбид.

Образующееся при осаждении Tc из радиоактивных отходов (РАО) соединение не должно сокращаться с нитрат-ионами, чтобы не происходило образование взрывоопасных соединений. Такими свойствами обладают катионы ряда тетраалкиламмония  $(C_nH_{2n+1})_4N^+$  ( $n = 3 \div 5$ ), образующие с пертехнетат-ионами труднорастворимые соединения  $(C_nH_{2n+1})_4NTcO_4$  ( $n = 3 \div 5$ ). В работе изучены свойства пертехнетатов тетрабутиламмония.

Для определения произведения растворимости (ПР)  $(C_4H_9)_4NTcO_4$  средний ионный коэффициент активности  $\gamma_{\pm}$  рассчитывали по уравнению Дэвиса,  $\lg \gamma_{\pm} = -0,510|Z_+Z_-|(\sqrt{I}/(1+\sqrt{I}) - 0,3I)$ , где  $Z_+$ ,  $Z_-$  - заряды ионов,  $I$  – ионная сила:  $I = 0,5\sum m_i Z_i^2$ , где  $m_i$  – моляльность,  $Z_i$  – заряд иона. Произведение растворимости ПР найдено по уравнению ПР

$= \gamma_{\pm}^2[(C_nH_{2n+1})_4N^+][TcO_4^-]$ . Растворимость  $(C_nH_{2n+1})_4NTcO_4$  ( $n = 3, 4$ ), ( $C_s$ ) определяемая по концентрации пертехнетат-ионов, уменьшается с ростом концентрации неиндифферентного электролита  $(C_nH_{2n+1})_4NOH$  в растворе. Получены температурные зависимости  $C_s$  (рис. 1) и ПР (рис. 2)  $(C_4H_9)_4NTcO_4$  в диапазоне  $18 \div 30$  °С. Стандартные термодинамические параметры для  $C_s$   $(C_4H_9)_4NTcO_4$ :  $\Delta_{раст}H_{298}^{\circ}((C_4H_9)_4NTcO_4, \text{ крист}) = (14,88 \pm 0,35)$  кДж/моль;  $\Delta_{раст}G_{298}^{\circ}((C_4H_9)_4NTcO_4, \text{ крист}) = (27,38 \pm 0,45)$  кДж/моль;  $\Delta_{раст}S_{298}^{\circ}((C_4H_9)_4NTcO_4, \text{ крист}) = (-41,95 \pm 0,70)$  Дж/моль · К.  $(C_4H_9)_4NTcO_4$  при 800 °С в 6%  $H_2$  / Ag конвертируется в Тс мет.

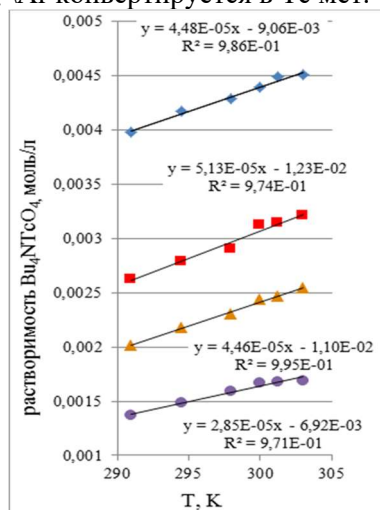


Рис.1.  $C_s$   $(C_4H_9)_4NTcO_4$  от  $T, ^\circ C$  при  $(C_4H_9)_4NOH$ , моль/л = ◆ - 0; ■ - 0,005; ▲ - 0,01; ● - 0,015

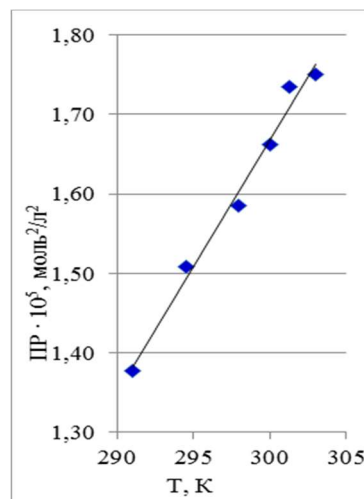


Рис. 2. Зависимость ПР  $(C_4H_9)_4NTcO_4$  от температуры

## Литература

1. German K., Grigoriev M., Kuzina A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 1987. V. 32. № 5. P. 667.
2. Перетрухин В.Ф., Муази Ф. и др. // Рос. хим. журн. 2007. Т. 51. № 6. С. 12..
3. Peretrukhin V.F. et al. // Final Report PNNL-11988 UC-2030. Richland, WA, 1998. P. 30.
4. Lin Zhu, Daopeng Sheng, Chao Xu et al. // J. Am. Chem. Soc. 2017. 139(42). 14873-14876.

## Precipitation of poorly soluble technetium compounds from model radioactive waste and their conversion into solid matrices for transmutation

K.E. German<sup>1</sup>, Ya.A. Obruchnikova<sup>2</sup>, A.V. Afanasyev<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Frumkin' Institute of physical chemistry and electrochemistry Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

<sup>2</sup> Mendeleev Moscow University of Chemical Technology Moscow State University, Moscow, Russia

<sup>3</sup> Medical University REAVIZ, Moscow branch, Russia

**Abstract:** The formation of a group of slightly soluble derivatives of pertechnetates with organic cations of the tetraalkylammonium group was studied and the possibility of conversion into stable metal-like matrices containing neutron moderating atoms as additives was analyzed. It was shown that  $\Delta_{\text{dissol}}H_{298}^{\circ}((C_4H_9)_4NTcO_4, \text{ cryst}) = (14.88 \pm 0.35)$  kJ / mol,  $\Delta_{\text{dissol}}G_{298}^{\circ}((C_4H_9)_4NTcO_4, \text{ cryst}) = (27.38 \pm 0.45)$  kJ / mol,  $\Delta_{\text{dissol}}S_{298}^{\circ}((C_4H_9)_4NTcO_4, \text{ cryst}) = (-41.95 \pm 0.70)$  J / mol · K. The use of tetraalkylammonium pertechnetates allows the fabrication of matrices containing  $Tc_6C$  with up to 20% of free carbon with high mechanical adhesion of the matrix. The main gaseous products of conversion are trialkylamines and carbon dioxide.

**Key words:** pertechnetate, tetraalkylammonium, low-carbon technetium carbide, precipitation, conversion, matrix, transmutation.