

7. Balkey K.R., Furchi E.L. Probabilistic fracture mechanics sensitivity study for plant specific evaluations of reactor vessel pressurized thermal shock. — In: Advances in Probabilistic Fracture Mechanics. New York, 1984, v. 92, p. 71—85.

Поступила 15.07.92

В окончательной редакции 22.04.94

УДК 546.98:542.61:547.279

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ НЕФТИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ОСКОЛОЧНОГО ПАЛЛАДИЯ

*Торгов В.Г., Татарчук В.В., Дружинина И.А., Корда Т.М., Татарчук А.Н.
(ИНХ СО Российской академии наук), Ренард Э.В. (ВНИИНМ им. А.А. Бочвара)*

Отработавшее топливо АЭС является по существу альтернативным первичному сырью платиновых металлов и в начале будущего века, вероятно, станет основной сырьевой базой для производства палладия, родия и рутения [1]. Кроме того, необходимость предварительного выделения платиновых металлов возрастает в связи с экологическими аспектами захоронения радиоактивных отходов. Применительно к извлечению палладия из высокоактивных азотнокислых растворов первого экстракционного цикла регенерации отработавшего топлива АЭС сопоставление [2, 3] экстрагентов различных классов показало преимущества органических сульфидов, что согласуется с известными данными [4, 5] о наиболее высокой избирательности экстракции палладия из водных растворов, включая азотнокислые, индивидуальными диалкилсульфидами и сульфидами нефти.

Препаративное выделение палладия из реальных растворов и его очистка от γ -излучателей с коэффициентом 10^9 — 10^{10} достигнута за четыре последовательных экстракционных цикла, в трех из которых использован ди-*n*-гексилсульфид (ДГС). Такая же глубина очистки палладия от γ -активных продуктов деления в одном экстракционном цикле ($2,9 \cdot 10^4$) получена с использованием дизельного топлива [3], в котором активным действующим началом выступают природные органические сульфиды [4]. В трехступенчатом каскаде центробежных мини-экстракторов при времени контакта 10 с за две ступени извлечено 97% палладия. Судя по результатам анализа выделенного концентрата палладия, наиболее трудноотделяемой примесью является серебро (коэффициент очистки 70) в связи с его эффективным извлечением органическими сульфидами из азотнокислых сред [6, 7]. Поэтому очистка палладия повторением экстракционных циклов с созданием азотнокислой среды малоперспективна. К недостаткам дизельного топлива относятся невысокая емкость по палладию и фазовая нестабильность, обусловленные, вероятно, ограниченной растворимостью экстрагируемых соединений палладия.

Процесс выделения палладиевого продукта предполагается состоящим из двух экстракционных циклов: первого для отделения палладия от основной массы сопутствующих радионуклидов и его концентрирования непосредственно из высокоактивных азотнокислых растворов и второго (аффинажного) цикла для глубокой очистки от примесей долгоживущих радионуклидов (главным образом серебра, родия и рутения) экстракцией из хлоридных сред. В обоих циклах в качестве экстрагентов используются сульфиды нефти, сопряжение между циклами достигается химическими или электрохимическими способами обработки аммиачного реэкстракта первого цикла с переводом в солянокислые растворы. Ниже будет показана целесообразность замены в первом экстракционном цикле дизельного топлива растворами сульфидов нефти в доступных технических разбавителях для устранения его отмеченных ограничений. Основанием для выбора такой принципиальной схемы являются установленные ранее

закономерности экстракции благородных металлов органическими сульфидами из азотно- и солянокислых растворов [4—7]. При экстракции из азотнокислых растворов коэффициент очистки палладия от родия и рутения оценивается на уровне 10^3 без существенного разделения палладия и серебра, что косвенно подтверждают и данные работы [3]. Для солянокислых растворов во втором аффинажном цикле имеется возможность глубокой очистки от серебра (более 10^3) и остаточного количества родия и рутения в силу большей кинетической инертности их хлоридных комплексов при экстракции органическими сульфидами.

Экстракция палладия из азотнокислых растворов дизельным топливом. Дизельное топливо при всей внешней привлекательности с точки зрения доступности является сложной композицией из соединений различных классов, в том числе гетероатомных (азотистых, кислородных, сернистых), что обуславливает неоднозначность поведения этой экстракционной системы при реализации процесса. Кроме того, в выпускаемое промышленностью дизельное топливо для улучшения эксплуатационных свойств вводят различные присадки (амины и соли четвертичных аммониевых оснований, полярные полимеры и др.). Эти соединения так же, как и гетероатомные соединения нефти, в большинстве случаев являются поверхностно-активными веществами и экстрагентами и поэтому создают предпосылки для снижения селективности извлечения палладия органическими сульфидами в составе дизельного топлива. Известно [7], в частности, что различные нефтепродукты, в том числе и дизельное топливо, заметно (на 10—30%) извлекают из солянокислых растворов железо, медь, цинк и другие металлы.

В результате анализа стандартов [8] для использования в качестве экстрагента было выбрано «летнее» дизельное топливо тепловозных и судовых дизелей и газовых турбин (Л-0,5-62 ГОСТ 305-82) типа II, которое относительно прочих имеет наиболее высокие показатели по температуре вспышки в закрытом тигле (выше 62 °С) и массовой доле серы (0,5%). Топливо этого типа содержит до 40 мг на 100 мл фактических смол. В соответствии с рекомендациями [3] для удаления сильных восстановителей и примесей кислотного характера и, возможно, смол его обрабатывают азотнокислым раствором бихромата калия с последующей промывкой натриевой щелочью и нитратом натрия (ДТ-1). Содержание сульфидной серы в ДТ-1 ($0,137 \pm 0,016\%$ по массе) снизилось примерно на 13% по сравнению с исходным ($0,158 \pm 0,011\%$). Для качественной оценки влияния некоторых компонентов дизельного топлива на экстракцию палладия из азотнокислых растворов было исследовано также топливо, промытое 57%-ной серной кислотой, что отвечает условиям удаления азотистых и кислородных соединений, смол, но не затрагивает органических сульфидов (ДТ-2).

Условия проведения экстракции (время перемешивания фаз $\tau = 10$ с, содержание палладия 0,1—0,2 г/л, азотной кислоты 3—3,5 моль/л) выбирались с учетом возможности осуществления процесса в центробежных экстракторах для сокращения времени контакта экстрагента с высокоактивным раствором и ожидаемым содержанием компонентов в водно-хвостовых растворах регенерации отработавшего топлива [3]. В табл. 1 приведены сравнительные данные об экстракции палладия различными образцами дизельного топлива. В зависимости от способа его подготовки при прочих равных условиях неравновесный коэффициент распределения палладия между органической и водной фазами (D^f) убывает в ряду $ДТ \geq ДТ-2 > ДТ-1$, который соответствует уменьшению содержания сульфидной серы в образцах. Близость экстракционных характеристик ДТ и ДТ-2 свидетельствует об отсутствии существенного влияния на экстракцию палладия других гетероатомных соединений. Химические процессы, происходящие при окислительной обработке дизельного топлива, характеризуются многообразием и неоднозначностью влияния на экстракционные и фазовые характеристики. Очевидно, что возможны процессы окисления не только сульфидной серы до сульфоксидной (сульфонной), но и азотистых соединений преимущественно пиридинового и

Т а б л и ц а 1. Экстракция палладия (0,11 г/л) дизельным топливом
из 3,3 моль/л HNO_3 при $\tau = 10$ с*

λ	C, г/л	D^*	R, %	λ	C, г/л	D^*	R, %
1	0,033	0,43	30,0	8	0,108	1,12	12,3
2	0,052	0,62	23,6	10	0,118	1,20	10,7
4	0,064	0,68	14,5	6**	0,156	1,86	23,6
6	0,093	0,094	14,1	6***	0,183	2,30	27,7

* Раствор палладия получали растворением металла в концентрированной азотной кислоте при длительном кипячении с обратным холодильником с последующим разбавлением.
** , *** Образцы ДТ-2 и ДТ соответственно.

хинолинового рядов (их содержание может достигать 0,1%) до соответствующих *N*-оксидов. Появление этих соединений в дизельном топливе может ускорять координационную экстракцию палладия сульфидами нефти. Кроме того, возможно снижение избирательности извлечения палладия, поскольку оксиды сульфидов и пиридинов превосходят по экстракции урана, тория и др. три-*n*-бутилфосфат [9]. Помимо этого, окислительное «уплотнение» гетероатомных соединений нефти может приводить к повышению содержания смол и образованию «медуз» при контакте с водной фазой.

Несмотря на возрастание D^* при увеличении $\lambda = \text{В/О}$, что указывает на определяющее влияние кинетических факторов на полноту извлечения палладия, степень его извлечения (*R*) ДТ-1 снижается с 30 до 11% (см. табл. 1). Максимальное содержание палладия в органической фазе ($\bar{C}_{\text{Pd}}$, здесь и далее чертой сверху обозначены компоненты органической фазы) лишь незначительно превышает (0,118 г/л) исходное, т.е. абсолютного концентрирования не происходит. Насыщением ДТ-1 при длительном ($\tau = 4$ ч) контакте с раствором 2,2 г/л палладия в 3 моль/л азотной кислоте достигнута предельная емкость органической фазы 0,8 г/л ($7,52 \cdot 10^{-3}$ моль/л), которая приблизительно в 2 раза ниже теоретически рассчитанной (1,9 г/л) для ДТ-1 (0,036 моль/л сульфидной серы) с учетом стехиометрии экстрагируемого соединения $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2\text{L}_2]$ (*L* — органический сульфид). Тем не менее даже при столь низком содержании палладия в органической фазе наблюдалось образование черной медузы на поверхности раздела фаз. Установлено, что образование третьей фазы не связано с какими-либо соединениями палладия или его восстановлением до металла. Отделенная третья фаза не растворяется в воде, разбавленных растворах кислот, парафинах, хорошо растворяется в ацетоне с получением темно-фиолетового раствора. При обработке смесью соляной и азотной кислот (3:1) разлагается и не содержит палладия. Аналогичного типа черные медузы наблюдали при длительном контакте фаз в опытах (см. табл. 1), а также при описанных способах подготовки дизельного топлива и подготовленного ДТ-1 в случае контакта с растворами азотной или соляной кислот (3 моль/л) в отсутствие палладия.

Таким образом, образование черных медуз при экстракции палладия дизельным топливом из азотнокислых растворов, по-видимому, обусловлено протекающими во времени кислотно-основными процессами с участием адсорбционных смол. Эти смолы содержат полимерные азот- и кислородсодержащие гетероатомные соединения и продукты их окисления, а также различные присадки к дизельному топливу, наличие и состав которых не поддается прогнозу [10].

Экстракция палладия сульфидами нефти из азотнокислых растворов. В отличие от дизельного топлива сульфиды нефти, выделенные из высокосернистых дизельных фракций экстракцией 86%-ной серной кислотой, вследствие низкой основности

($pK_a = -6,7$) очищены от других гетероатомных и более основных азот- и кислород-содержащих соединений. Поэтому они имеют определенный функциональный состав, характеризуются большей избирательностью извлечения палладия и фазовой устойчивостью. Для сопоставления сульфидов нефти и дизельного топлива была определена емкость по палладию растворов сульфидов нефти (10% сульфидной серы, фракция 234—360 °С) в некоторых разбавителях с эквивалентной ДТ-1 концентрацией сульфидной серы ($\bar{C}_S = 0,036$ моль/л). Разбавитель выбирался с учетом требований токсической и пожарной безопасности. Опробованы разбавители трех типов: ароматические (триэтилбензол — ТЭБ, заксилольная фракция — ЗКФ), парафиновые (растворители печатных красок РПК-230П и -265П), а также смесь изомеров гидрированного пентапропилена изостроения (ИПП)* и смешанные парафиноароматические (РПК-240 и -280 с содержанием ароматической составляющей 15 и 17% соответственно). Емкость определена для исходной концентрации палладия 2,2 г/л, отвечающей его максимальному содержанию в органической фазе при условии десятикратного концентрирования из модельного раствора (0,2 г/л), имитирующего водно-хвостовой раствор регенерации топлива АЭС.

Как видно из данных табл. 2, наибольшей емкостью, почти совпадающей с теоретической, обладают системы с ароматическими разбавителями. Во всех остальных разбавителях емкость сульфидов нефти составляет 50—80% расчетной в связи с ограниченной растворимостью экстрагируемых соединений. Количество палладия в выделяющейся третьей фазе (от 23 до 39% исходного содержания палладия) обратно пропорционально его содержанию в экстракте и возрастает с уменьшением доли ароматических соединений в разбавителе. Судя по остаточному содержанию палладия в рафинате, системы с парафиновыми разбавителями наиболее эффективны (при ограниченной емкости) и, как известно, более устойчивы к радиационному воздействию. Для поиска компромиссного разбавителя были получены данные для растворов сульфидов нефти в смеси ИПП с ТЭБ при содержании сульфидов нефти 0,3 моль/л, обеспечивающем при десятикратном концентрировании извлечение не менее 97% палладия при кратковременном контакте фаз (табл. 3). Изменение состава смеси принципиально не влияет на полноту извлечения, однако при содержании ТЭБ в смеси ниже 45% наблюдается выделение в третью фазу комплексов палладия (II) характерного

Т а б л и ц а 2. Емкость растворов сульфидов нефти в разбавителях при экстракции палладия (2,2 г/л) из 3 моль/л HNO_3 , $\lambda = 1$, $\tau = 4$ ч

Разбавитель	$\bar{C}_{CH}$, моль/л	Расчетная емкость, г/л	Содержание палладия, г/л		
			экстракт	рафинат	третья фаза*
Толуол	0,0358	1,90	2,00	0,124	—
ТЭБ	0,0356	1,89	1,98	0,188	—
ЗКФ	0,0376	2,00	1,74	0,488	—
ИПП	0,0369	1,96	1,28	0,070	38,6
РПК-280	0,0372	1,98	1,68	0,011	23,1
РПК-240	0,0355	1,89	1,50	0,076	28,4
РПК-265П	0,0352	1,87	1,08	0,258	39,2
РПК-230П	0,0354	1,88	1,32	0,210	30,5

* Указан % исходной массы палладия.

Т а б л и ц а 3. Экстракция палладия (0,22 г/л) из 3,3 моль/л HNO_3 0,3 моль/л растворами сульфидов нефти в смесях ТЭБ и ИПП при $\lambda = 10$, $\tau = 10$ с

Состав смеси		ИПП, % по объему	C_{Pd} , мг/л	$D^{\text{с}}$	R, %
сульфиды нефти	ТЭБ				
10	90	0	5,4	397	97,5
10	75	15	6,5	328	97,0
10	60	30	7,5	283	96,6
10	45	45	6,0	357*	97,3
10	30	60	5,8	369*	97,4
10	15	75	5,2	413*	97,6
10	0	90	5,0	430*	97,7

* Отмечено образование третьей фазы.

оранжево-коричневого цвета. В случае более высокого содержания ТЭБ экстракционная система устойчива, концентрация палладия в экстракте составляет 2—2,1 г/л. При условии содержания органической фазы палладия на уровне 1 г/л без выделения третьей фазы возможно использование в качестве разбавителей сульфидов нефти ИПП и всех четырех типов растворителей печатных красок.

Избирательность извлечения палладия 0,3 моль/л растворами сульфидов нефти в ТЭБ была проверена на азотнокислых растворах (0,3 моль/л HNO_3) некоторых металлов, предварительно насыщенных оксидами азота (40 мин) для имитации образования азотистой кислоты вследствие радиоллиза HNO_3 в реальных растворах. При переходе от чисто азотнокислых растворов к нитратно-нитритным извлечение палладия при $\lambda = 10$ за 10 с возрастает до 99%.

Основными радиохимическими примесями осколочного палладия при его сорбционном [II] и экстракционном [3] выделении являются ^{106}Ru (более 90% активности), ^{125}Sb и $^{110\text{m}}\text{Ag}$. Данные об экстракции палладия и примесных металлов из индивидуальных растворов (I) и при их совместном присутствии (II) сопоставлены в табл. 4. Существенных различий в результатах для обеих серий опытов не наблюдается. Данные свидетельствуют о хорошем отделении палладия от рутения, родия и сурьмы (коэффициенты разделения $\beta \approx 10^5$ — 10^6). Порядок величин коэффициентов распределения этих металлов (10^{-4} — 10^{-3}) определяется чувствительностью атомно-абсорбционного анализа экстракта.

Т а б л и ц а 4. Отделение палладия от сопутствующих металлов при экстракции 0,3 моль/л раствором сульфидов нефти в ТЭБ из растворов (I) и (II) при $\lambda = 10$, $\tau = 10$ с

M	C_M , г/л	$D_M^{\text{с}}$	$\beta_{\text{Pd/M}}$	C_M , г/л	$D_M^{\text{с}}$	$\beta_{\text{Pd/M}}$
		I			II	
Pd	0,176	970	—	0,178	764	—
Ag	0,100	71	14	0,148	60	13
Rh	0,230	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$2,2 \cdot 10^6$	0,195	$< 3 \cdot 10^{-4}$	$> 3 \cdot 10^6$
Ru	0,161	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^6$	0,165	$< 4 \cdot 10^{-3}$	$> 2 \cdot 10^5$
Sb	0,115	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$4,4 \cdot 10^5$	0,208	$< 1 \cdot 10^{-3}$	$> 7 \cdot 10^5$

Наиболее трудно отделяемой примесью, как и следовало ожидать, является серебро. Несмотря на короткое время контакта фаз (10 с), распределение серебра близко к равновесному. Об этом свидетельствует совпадение изотерм экстракции серебра (0,005—0,1 г/л) из 0,3 моль/л HNO_3 и промывки экстракта раствором кислоты той же концентрации. Оценки констант экстракции для основной экстрагируемой формы $[\text{AgL}_2]\text{NO}_3$ [6] дают совпадающие в пределах доверительных интервалов значения: 620 ± 280 при экстракции и 490 ± 160 при промывке. Это позволило провести некоторую очистку палладия от серебра на стадии промывки экстракта водой (коэффициент очистки около 4). В отличие от серебра, вероятно, вследствие необратимости экстракции рутения, родия и сурьмы палладий от этих металлов при промывке водой не очищается. При проведении опыта (II) по полной схеме — экстракция, промывка, реэкстракция водным 12%-ным раствором аммиака — суммарные коэффициенты очистки палладия от рутения, родия и сурьмы составляют (2—4) $\cdot 10^4$, для серебра — не выше 4.

Переход к хлоридным средам и аффинаж палладия. В экстракционной системе на основе сульфидов нефти разделение палладия и серебра на стадии извлечения из азотнокислых растворов, как было показано, невозможно. Переход же к солянокислым растворам для проведения аффинажного цикла определяется способами реэкстракции палладия из сульфидов нефти и обработки реэкстракта. Сопоставление известных способов реэкстракции палладия азотнокислыми растворами тиомочевины и растворами аммиака свидетельствует в пользу аммиачной реэкстракции. В случае примерно одинаковой высокой степени реэкстракции палладия переработка тиомочевинных реэкстрактов сопровождается разрушением тиомочевины (полным при химической обработке и частичным при электрохимическом воздействии). В случае аммиачных реэкстрактов переход к хлоридным растворам осуществляется частичной отгонкой аммиака (с его регенерацией) и обработкой раствора соляной кислотой. Взамен операции отгонки возможна регенерация аммиачного реэкстрагента при прямом электрохимическом выделении палладия в виде катодного металла на электроде из углеволокнистого материала и последующим анодным растворением палладия в соляной кислоте.

Особенности аффинажа осколочных платиновых металлов, выделяемых из отработавшего ядерного топлива, в литературе почти не рассматривались. При сорбционном выделении [11] получен палладий чистотой 99,7% после аффинажа осадительными методами с коэффициентом очистки от радиоактивности на этой стадии $6 \cdot 10^3$ (при суммарной очистке $3,8 \cdot 10^8$). Рассматриваемая в работе [1] принципиальная схема разделения палладия, родия и рутения после их извлечения в свинцовый сплав экспериментально не обоснована, поскольку при обработке свинцового коллектора азотной кислотой не происходит избирательного растворения одного палладия (в раствор переходят в значительной степени как родий, так и рутений). Индивидуальные органические сульфиды (ДГС и ди-н-октилсульфид) хорошо зарекомендовали себя в действующей технологии переработки концентратов природных платиновых металлов для избирательного извлечения палладия из растворов гидрохлорирования [12]. Существенным недостатком этих экстрагентов является низкая по сравнению с азотнокислыми средами скорость экстракции палладия из хлоридных сред. Способы преодоления этого ограничения в технологии не опубликованы. Для ускорения экстракции палладия органическими сульфидами (ДГС, сульфидами нефти) предложено вводить в органическую фазу каталитические добавки анионообменных экстрагентов [13], в частности, хлорид триалкилбензиламмония (ТАБАХ), обеспечивающие быстрый перенос в органическую фазу аниона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

В настоящей работе сопоставлена экстракция палладия растворами сульфидов нефти в ТЭБ в присутствии и отсутствии ТАБАХ (0,001 моль/л) из солянокислых растворов. При экстракции 0,1 моль/л раствором сульфидов нефти в ТЭБ в присутствии ТАБАХ из 4 моль/л соляной кислоты ($\lambda = 1$) и исходной концентрации палладия

1,5 г/л (что приблизительно отвечает его 10-кратному концентрированию в первом цикле) извлечение 99,8% палладия (остаточное содержание в рафинате 3 мг/л) достигается за 10 мин. В отсутствие ТАБАХ при остаточном содержании 30—8 мг/л (извлечение 99,5—99,8%) необходимо контактирование фаз в течение 1—2 ч. Следует отметить, что процесс экстракции палладия в сульфидах нефти и в присутствии ТАБАХ не достигает равновесия и протекает в некотором стационарном режиме. Для найденного в приведенных условиях $D^r = 490$ рассчитанная оценка константы экстракции комплекса $[PdCl_2L_2]$ ($\approx 10^6$) в 1000 раз ниже истинного значения [14]. Полученные «псевдоизотермы» экстракции (для $\tau = 10$ мин в присутствии ТАБАХ) в диапазоне содержания палладия 0,1—90 г/л при концентрации сульфидов нефти 0,1—2 моль/л показывают, что для эффективности извлечения на 97—99% за одну ступень необходим пятикратный избыток сульфидов нефти от стехиометрии. Графический анализ данных о межфазном распределении указывает на полное извлечение палладия за две-три ступени противотока с продолжительностью контакта фаз на ступени по 10 мин при сравнительно невысокой степени абсолютного концентрирования (около 4). Экстракты сохраняют гомогенность до 77 г/л палладия (выше не исследовали). Для реэкстракции палладия 12%-ным раствором аммиака также необходимы две-три ступени контакта фаз по 10 мин в режиме противотока. При проведении экстракции палладия в периодическом режиме в отсутствие ускоряющей добавки возможно 10—30-кратное абсолютное концентрирование палладия ($R > 98\%$) при контакте фаз около 1 ч.

После извлечения палладия из азотнокислых растворов на аффинажный цикл поступают аммиачные растворы с его содержанием 1,2—2 г/л, загрязненные в основном серебром (серебро при содержании в экстракте 0,045—0,86 г/л на 14—85% реэкстрагируется 12%-ным раствором аммиака), а также родием и рутением. Описанный прием перехода к хлоридной среде (1—4 моль/л HCl) приводит к появлению солей аммония — нитрата и хлорида, количество которых определяется концентрацией палладия в экстракте (нитрат-ионы) и глубиной отгонки аммиака. Проверка показала, что присутствие нитрата (до 10 г/л) и хлорида аммония (до 30 г/л) приводит к увеличению экстракции палладия в тем большей степени, чем выше концентрация нитрат-иона в растворе. При солянокислой обработке аммиачного реэкстракта предельная концентрация серебра в 1 моль/л HCl составляет 0,011 г/л.

Экстракция палладия из полученного таким образом раствора с точки зрения полноты извлечения существенно не отличается от описанной для чисто солянокислых растворов независимо от присутствия ТАБАХ. Однако в присутствии ТАБАХ серебро и рутений извлекались с коэффициентом распределения соответственно 4 и 2, без ТАБАХ коэффициенты распределения серебра, рутения и родия не превышали 10^{-3} .

Поэтому удобные для традиционного аффинажа концентратов природных платиновых металлов приемы ускорения экстракции палладия не могут быть в полной мере использованы в случае аффинажа осколочного палладия в связи с высокими требованиями его очистки от серебра и рутения. При организации аффинажного цикла экстракцию целесообразно проводить в отсутствие ускоряющей добавки с использованием оборудования, обеспечивающего возможность продолжительного контакта фаз в непрерывном или периодическом режиме. При этом емкость растворов сульфидов нефти в ТЭБ по палладию позволяет осуществлять 10—30-кратное его концентрирование. На заключительной стадии аффинажа дополнительная очистка палладия от примесей будет происходить при осаждении транс- $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ нейтрализацией аммиачного реэкстракта соляной кислотой до pH 4—5 или электрохимическом выделении из аммиачных реэкстрактов; работы продолжаются.

Авторы благодарят своих коллег из ИНХС им. А.В. Топчиева и НПО «Масма» ВНИИПКнефтехим (г. Львов), любезно предоставивших для работы разбавители (ИПП и РПК), а также В.К. Варенцова (ИХТТИМС СО РАН) за участие в исследованиях по электрохимическому выделению палладия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаддаев В.С. Извлечение платиновых металлов при переработке облученного топлива за рубежом. М., ЦНИИатоминформ, 1990. 28 с.
2. Шмидт В.С., Шорохов Н.А. Химия палладия в экстракционных процессах регенерации отработавшего топлива АЭС. — Атомная энергия, 1988, т. 64, вып. 2, с. 103—110.
3. Арсеев Л.В., Захаркин Б.С., Луничкина К.П. и др. Продукты деления — палладий и родий: состояние в растворах, поведение при регенерации топлива АЭС, поиск путей селективного извлечения. — Атомная энергия, 1992, т. 72, вып. 5, с. 461—473.
4. Торгов В.Г. Серосодержащие экстрагенты для разделения благородных металлов. — *Isotopenpraxis*, 1984, b. 20, № 9, s. 352—359.
5. Торгов В.Г., Андриевский В.Н., Гильберт Э.Н. и др. Экстракция палладия и платины (IV) органическими сульфидами из азотно-, соляно- и сернокислых растворов. — Известия СО АН СССР, сер. хим. наук, 1969, № 12, вып. 5, с. 148—150.
6. Торгов В.Г., Шацкая С.С., Михайлов В.А. и др. Экстракция нитрата серебра сульфидами нефти. — Там же, 1973, № 7, вып. 3, с. 79—84.
7. Михайлов В.А., Торгов В.Г. Использование сульфидов и продуктов их окисления для экстракции металлов. — В кн.: Сернистые и кислородные соединения нефтяных дистиллятов. М.: Химия, 1971, с. 182—198.
8. ГОСТ 305-82. Топливо дизельное. Технические условия. Срок действия до 01.01.95.
9. Торгов В.Г., Михайлов В.А. Экстракция солей уранила нейтральными кислородсодержащими экстрагентами. — В кн.: Экстракция неорганических веществ. Новосибирск: Наука, 1970, с. 222—243.
10. Вольф М.Б. Химическая стабилизация моторных и реактивных топлив. М.: Химия, 1970. 372 с.
11. Зайцев Б.Н., Королев В.А., Попик В.П. и др. Некоторые характеристики «реакторного» палладия. — Радиохимия, 1988, № 3, с. 411—412.
12. Demopoulos D. Solvent extraction in precious metals refining. — *J. Metals*, June 1986, p. 13—17.
13. Васильева А.А., Калиш Н.К., Торгов В.Г., Татарчук В.В. Экстрагент для извлечения палладия из солянокислых растворов. А.с. 1341798. — Бюл. «Открытия, изобретения и промышленные образцы», 1991, № 48.
14. Торгов В.Г., Татарчук В.В., Татарчук А.Н., Корда Т.М. Комплексообразование и экстракция хлорида палладия π -, π - и π , π -донорными экстрагентами. Тез докл. IX Всесоюз. конф. по экстракции, Адлер, 1991. М., 1991, с. 96.

Поступила в Редакцию 11.05.94

УДК 661.11.01

СТРУКТУРНОЕ И ВАЛЕНТНОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА
В НАТРИЙАЛЮМОФОСФАТНОМ СТЕКЛЕ

*Вашман А.А., Пронин И.С., Самсонов В.Е., Филлин В.М., Поляков А.С.,
Борисов Г.Б., Борисова З.С., Волчек Ю.Ю. (ВНИИНМ им. А.А. Бочвара)*

В технологии отверждения жидких радиоактивных отходов в качестве матриц, включающих и фиксирующих радионуклиды, используют фосфатные стекла. Для оптимизации условий этой технологии необходимо располагать данными не только о физико-химических и механических свойствах стекла основного состава, но и структурном и валентном состоянии примесных компонентов в стекле, в частности, железа, всегда присутствующего в заметном количестве в отверждаемых растворах.

Настоящая работа посвящена изучению структурного и валентного состояния ионов железа в натрийалюмофосфатном (НАФ) стекле с помощью методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), ядерного гамма-резонанса (ЯГР) и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Полученные результаты позволили установить закономерности заселения и распределения ионов железа по тетра- и октаэдрическим позициям в зависимости от отношения концентрации оксидов железа и алюминия, определить концентрацию ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} и число атомов фосфора и алюминия в ближайшем окружении примесных ионов железа, а также оценить влияние концентрации оксида алюминия на среднее расстояние между атомами фосфора в НАФ-стекле.