

- на по ^{232}U центробежным методом с введением газа-носителя. — Там же, 2008, т. 105, вып. 3, с. 150—156.
11. Сулаберидзе Г.А., Борисевич В.Д., Цюаньсинь Се. О некоторых разделительных проблемах при вовлечении регенерированного урана в топливный цикл. — В сб.: IX Всерос. научн. конф. «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». Звенигород, 2004, с. 78—85.
 12. Сулаберидзе Г.А., Борисевич В.Д., Цюаньсинь Се. Квазиидеальные каскады с дополнительным потоком для разделения многокомпонентных изотопных смесей. — Теоретические основы химической технологии, 2006, т. 40, № 1, с. 7—16.
 13. Палкин В.А. Разделение изотопов урана в каскаде с промежуточным отбором. — Перспективные материалы, 2010, вып. 8, с. 11—14.
 14. Сазыкин А.А. Термодинамический подход к разделению изотопов. — В кн.: Изотопы: свойства, получение, применение. Под ред. В.Ю. Баранова. М.: ИздАт, 2000, с. 72—108.
 15. Song T., Shi Z., Borisevich V.D. Comparative study of the model and optimum cascades for multicomponent isotope separation. — Sep. Sci. Technol., 2010, v. 45, p. 2113—2118.
 16. Калиткин Н.Н. Численные методы. М.: Наука, 1978.
 17. Palkin V.A., Smirnov A.Yu., Sulaberidze G.A. Design-analytical research of a refinement of the recycled uranium from ^{236}U isotope by use of the Q-cascade. — In: Proc. of SPLG-2010. St-Petersburg, Russia, 13—18 June, 2010, p. 142—149.

Поступила в Редакцию 3.04.14

УДК 621.039.59

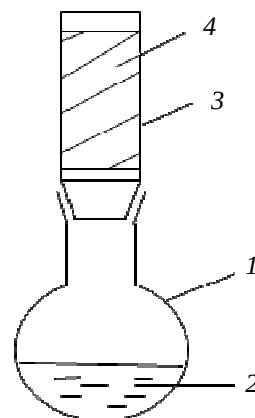
УЛАВЛИВАНИЕ RuO_4 НА ТВЕРДЫХ СОРБЕНТАХ

Воскресенская Ю.А., Устинов О.А., Шадрин А.Ю. (ОАО «ВНИИНМ», г. Москва)

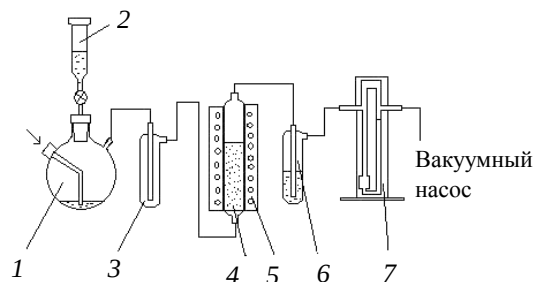
В настоящее время разрабатываются новые виды топлива для быстрых реакторов. Нитридное уран-плутониевое топливо обладает хорошими нейтронно-физическими показателями, но обращение с ним после облучения в реакторе имеет особенности. Предполагаемый короткий срок выдержки после выгрузки из реактора создает проблемы на всех стадиях обращения с отработавшим топливом. На стадии растворения облученного нитридного уран-плутониевого топлива в азотной кислоте в газовую фазу выделяется значительное количество летучих радиоактивных продуктов деления и вредных химических веществ, в первую очередь, оксидов азота. Для растворения предложена технологическая схема газоочистки, улавливающая как летучие продукты деления (рутений, иод, ^{14}C , тритий), так и оксиды азота [1]. Обезвреживание газовых выбросов от соединений рутения проанализировано и обобщено в работе [2]. По результатам анализа для предотвращения выбросов газообразного рутения при переработке облученного топлива представляется целесообразным адсорбционное улавливание RuO_4 на твердых сорбентах.

В настоящей работе экспериментально оценена возможность улавливания RuO_4 в узлах

системы газоочистки [1]. Исследовано улавливание тетраоксида рутения гранулами пиролюзита, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропитанными 10%-ным раствором карбамида или азотной кислотой. Исследования проводили в направлениях адсорбция в статических при комнатной температуре и нагревании и в динамических условиях. Для экспериментов были спроектированы и изготовлены ячейка для исследования статической адсорбции и установка для изучения динамической адсорбции RuO_4 (рис. 1, 2). Ячейка состояла из реакционной колбы и установленной над ней



Р и с. 1. Ячейка для исследования адсорбции RuO_4 в статических условиях: 1 — реакционная колба; 2 — реакционная смесь; 3 — сорбционная колонка; 4 — сорбент



Р и с. 2. Общий вид лабораторной установки для динамических исследований: 1 — трехгорлая колба; 2 — бюретка с краном; 3 — каплеуловитель; 4 — вертикальная колонка; 5 — обогрев; 6 — барботер; 7 — реометр

через притертую пробку колонки с сорбентом. Для эксперимента взвешенное количество адсорбента помещали в колонку, в реакционную колбу заливали азотно-кислый раствор рутения, добавляли перманганат калия и заливали концентрированную серную кислоту в заданном количестве. Выделившийся RuO_4 поступал в колонку и адсорбировался на гранулах сорбента. После завершения выделения RuO_4 колонку отсоединяли и взвешивали. По увеличению массы определяли количество адсорбированного RuO_4 . Вклад в увеличение массы за счет других летучих компонентов реакционной смеси (вода, серная кислота) учитывали проведением опытов без нитратного раствора рутения.

Лабораторная установка для динамических исследований включала следующие узлы: трехгорлая колба, вставленная в среднее горло колбы на шлифе, бюретка с краном, каплеуловитель, колонка, заполненная гранулами сорбента, обогреваемая, барботер, реометр и насос. Узлы установки выполнены из молибденового стекла, соединены на притертых шлифовых соединениях.

Эксперименты проводили по следующей методике. RuO_4 генерировали так же, как в экспериментах с ячейкой. Азотно-кислый раствор рутения в заданном количестве заливали в трехгорлую колбу. Туда же загружали рассчитанное количество перманганата калия. В бюретку заливали концентрированную серную кислоту. При проведении опыта ее вливали в раствор рутения, в результате чего выделялись пары тетраоксида рутения. Их после включения насоса потоком воздуха пропускали через сорбционную колонку и барботер, заполненный 1н раствором

KOH , для поглощения RuO_4 , не уловленного сорбционной колонкой. В работе использовали азотно-кислый раствор с содержанием рутения 70 г/л, гранулированные пирролизит марки CAS 1313-13-9, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в чистом виде (ГОСТ 8136—85), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропитанный 10%-ным раствором карбамида (ГОСТ 2081—2010) и 14,5 М азотной кислотой (ГОСТ 4461—77), серную кислоту (ГОСТ 4204—77), перманганат калия (ГОСТ 20490—75), гидроксид калия (ГОСТ 24363—80).

Содержание рутения в жидких и твердых образцах определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с использованием спектрометра с индуктивно связанной плазмой Spectro Ciros Vision (Германия). Метод основан на анализе зависимости в эмиссионном спектре интенсивности аналитических линий исследуемого элемента от его содержания в образце. Растворенное анализируемое вещество в виде аэрозоля вносили в плазменную горелку потоком аргона. Испускаемый возбужденными в плазме атомами свет регистрировали оптической системой прибора в виде спектра. Содержание рутения рассчитывали сравнением интенсивности аналитических сигналов от изучаемых проб и эталонного образца. Твердые пробы измельчали, сплавляли с NaOH при 400—430 °С, плав растворяли в царской водке, жидкие пробы разбавляли в 50 раз и анализировали.

Статические эксперименты. Реактор ячейки для статических исследований заполняли реакционной смесью, сорбционную колонку — исследуемыми гранулами (пирролизит, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропитанный водным 10%-ным раствором карбамида или 14,5 М азотной кислотой). Реакционную смесь готовили в количестве, обеспечивающем выделение ~680 мг RuO_4 . Операции выделения RuO_4 выполняли несколько раз, после улавливания каждой порции адсорбционную колонку взвешивали. Опыты проводили до достижения максимального насыщения сорбента, которое определяли по выходу соответствующей кривой на плато. Поправка на сорбцию сопутствующих газов (паров воды, азотной и серной кислоты) составила 0,5% прироста.

Чистый $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ белого цвета в экспериментах окрашивался в оранжевый цвет, характерный для тетраоксида рутения. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропитанный растворами карбамида и азотной кислоты, окрашивался в светло-серый цвет, что свидетельствовало о восстановлении RuO_4 .

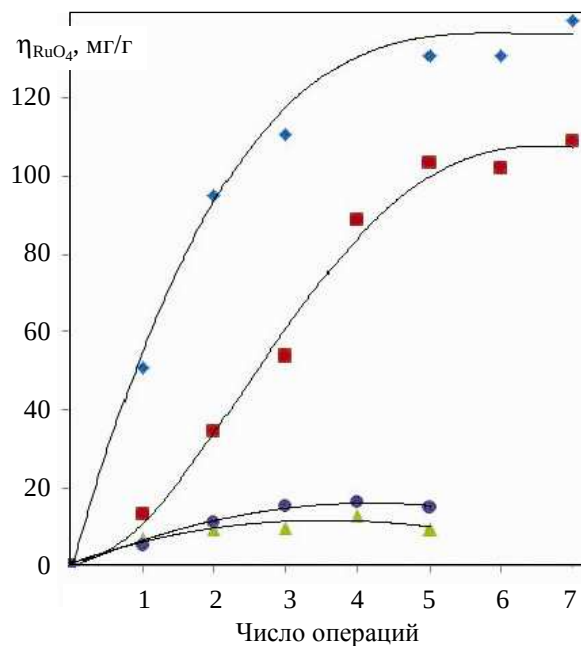
После достижения насыщения ячейку с гранулами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ или пиролюзита нагревали до температуры выше 100°C и продолжали подавать RuO_4 . $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропитанный водным раствором карбамида и азотной кислотой, нагреванию не подвергался. При нагревании ячейки с белыми гранулами γ -оксида алюминия оранжевая окраска тетраоксида рутения изменялась на темно-коричневую, характерную для диоксида рутения. Судя по изменению массы, аналогичное превращение происходило и в случае пиролюзита.

Из таблицы и рис. 3 следует, что наибольшую статическую емкость η при $25 \pm 5^\circ\text{C}$ по рутению имеет чистый $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, немного меньшую — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропитанный водным 10%-ным раствором карбамида. Существенно меньшую емкость имеют пиролюзит и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропитанный азотной кислотой. При повышении температуры до 110°C емкость увеличивается с одновременным превращением тетраоксида рутения в RuO_2 .

Емкость исследованных сорбентов
(гранулы размером 1,5—2,5 мм) в пересчете
на рутений при разной температуре

Сорбент	Температура, $^\circ\text{C}$	Емкость 1 г сорбента в пересчете на Ru, мг
Пиролюзит	25 ± 5	8
Пиролюзит	100—110	17
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	25 ± 5	84
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	100—110	147
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропитанный: 10%-ным раствором карбамида	25 ± 5	63
14,5 М HNO_3	25 ± 5	6

Динамические эксперименты. Сорбционную колонку установки исследования динамической адсорбции заполняли гранулами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ размером 1,5—2,5 мм и пропускали газовый поток при нескольких скоростях. Концентрацию



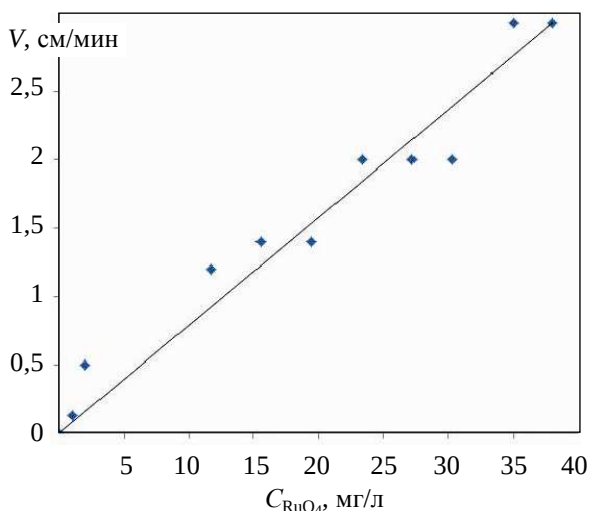
Р и с. 3. Емкость сорбентов при насыщении гранул RuO_4 при температуре $25 \pm 5^\circ\text{C}$: $\blacklozenge$ — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; $\blacksquare$ — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропитанный водным 10%-ным раствором карбамида; $\blacktriangle$ — $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропитанный азотной кислотой; $\bullet$ — пиролюзит

RuO_4 в газовом потоке варьировали изменением скорости подачи серной кислоты в реакционную смесь. В абсорбере с 1н раствором KOH , установленном после колонки с сорбентом, поглощался неуловленный в колонке RuO_4 . Сорбент из сорбционной колонки и растворы из абсорбера анализировали на содержание рутения. Тетраоксид рутения смывали с сорбента 1н KOH . На основании полученных результатов рассчитывали степень улавливания исследуемым сорбентом.

При пропускании газового потока с RuO_4 через слой гранул $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ на белом фоне сорбента наблюдали появление окрашенного желто-оранжевого слоя, перемещающегося по ходу движения газового потока. Это позволило оценить скорость перемещения фронта адсорбции по высоте слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На рис. 4 видно, что скорость продвижения фронта адсорбции линейно возрастает с ростом содержания тетраоксида рутения и описывается уравнением $V = 0,08C$, где V — линейная скорость продвижения фронта адсорбции, см/мин; C — содержание RuO_4 в газовом потоке, мг/л.

Следует отметить, что после заполнения всей колонки тетраоксидом рутения дальнейшее



Р и с. 4. Зависимость скорости продвижения фронта адсорбции RuO_4 по слою $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от содержания RuO_4 в газовой фазе

пропускание газового потока, не содержащего RuO_4 , привело к его поступательной десорбции, о чем свидетельствовало обесцвечивание гранул.

Заключение. Изучение статических и динамических характеристик адсорбции RuO_4 на пиролюзите и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выявило преимуществен-

ные сорбционные свойства $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по сравнению с пиролюзитом.

Следует отметить, что гранулы γ -оксида алюминия, пропитанные раствором карбамида и азотной кислотой, которыми по схеме газоочистки [1] снабжены узлы улавливания оксидов азота, также поглощают тетраоксид рутения, хотя и в значительно меньшей степени.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологии и аппаратуры улавливания летучего продукта деления рутения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шадрин А.Ю., Устинов О.А., Воскресенская Ю.А. Вариант очистки отходящих газов при растворении смешанного уран-плутониевого нитридного топлива. Тезисы докл. 7-й Рос. конф. «Радиохимия-2012». Днепропетровск, 16—19 октября 2012, с. 226.
2. Воскресенская Ю.А., Устинов О.А., Якунин С.А. Улавливание рутения из газовой фазы при переработке отработавшего нитридного уран-плутониевого топлива быстрых реакторов. — Атомная энергия, 2013, т. 115, вып. 3, с. 155—158.

Поступила в Редакцию 24.02.14

УДК 539.1.074+621.039.54

КОМПЛЕКСНОЕ РАДИОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДЫ БАСЕЙНОВ РЕАКТОРА МР

Степанов А.В., Смирский Ю.Н., Семин И.А., Волкович А.Г. (НИЦ «Курчатовский ин-т», г. Москва)

В настоящее время в НИЦ «Курчатовский институт» ведется демонтаж многопетлевого исследовательского реактора МР, работавшего с 1963 по 1993 г. [1]. Конструктивно он содержит два бассейна: бассейн реактора и бассейн хранилища, соединенные шлюзовой камерой (рис. 1). При демонтажа экспериментальные петли и рабочие каналы перемещали из бассейна реактора в бассейн хранилища. Некоторые петли были частично разрушены в процессе экспериментальной работы, что сделало возможным попадание ядерного топлива в воду бассейнов. В настоящее время ведутся работы по определению радионуклидного состава и уровня загрязнения конструктивных элементов реактора с последующей их резкой и удалением

[2, 3]. При анализе в воде бассейнов обнаружено высокое содержание ^{137}Cs и ^{90}Sr , поэтому необходимы тщательное исследование и постоянный контроль концентрации α -, β -, γ -излучающих радионуклидов. При выводе МР из эксплуатации необходимо решить проблему удаления радиоактивных отложений со стен бассейнов, поскольку было установлено, что понижение уровня воды в бассейнах приводит к повышению мощности эквивалентной дозы в помещении реактора и, следовательно, дозовой нагрузки на персонал. В связи с этим необходимо оценить вклад радиоактивных отложений на стенках бассейнов в мощность эквивалентной дозы и предложить эффективный метод их удаления.